

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier la société TOTAL PETROCHEMICALS pour avoir financé mes travaux de thèse pendant ces trois années ainsi que le Laboratoire des Fluides Complexes et de leurs Réservoirs pour m'avoir accueilli durant cette aventure.

Mes premiers remerciements personnels sont à adresser à mes encadrants de thèse Christophe Dicharry et Patrick Bouriat. Je remercie Christophe pour ses commentaires, parfois sans concessions mais toujours pertinents, qui m'ont permis d'améliorer constamment mon travail sur le fond et sur la forme. J'ai été très touché par sa disponibilité et le temps passé sur mon travail pendant ces trois ans, même en période de vacances, en dépit de responsabilités importantes et d'un emploi du temps chargé. Si l'intérêt de mes travaux se mesure à sa réactivité et à sa disponibilité, je ne suis pas loin du prix Nobel...Mais que seraient Laurel sans Hardy, Michael Jordan sans Scottie Pippen, KoolShen sans Joey Starr, ou les asphaltènes sans les acides naphthéniques ? C'est pourquoi je tiens à remercier également Patrick qui a formé avec Christophe un duo sûrement aussi complémentaire que les exemples précédents. J'ai beaucoup apprécié sa bonne humeur, le fait que l'on ait toujours été « sur la même longueur d'onde » et que nos discussions plus ou moins formelles aient très souvent abouti à la proposition d'une expérience utile. Je le remercie également pour son sens de la pédagogie qui m'a permis d'apprendre beaucoup de choses à propos d'un domaine dont je n'étais pas forcément spécialiste.

Je tenais également à exprimer ma gratitude envers les autres membres du LFC-R qui m'ont côtoyé et aidé durant cette thèse. Je remercie en particulier Joseph Diaz pour toutes les tâches technico-commerciales et les sessions de bricolages. Je remercie également Véronique Giancola et Catherine Urrea pour la facilité avec lesquelles les tâches administratives sont expédiées. Un grand merci à Alain Graciaa, toujours aimable et bienveillant envers tous les membres du laboratoire.

Je tenais également à remercier les membres des différentes entités de TOTAL qui m'ont suivi de manière régulière pendant les trois années de thèse. J'adresse mes remerciements les plus sincères à Nicolas Passade-Boupat pour son encadrement. Les réponses qu'il a su donner à mes différentes questions ainsi que les commentaires et suggestions faites tout au long de la thèse ont toujours permis d'améliorer la qualité du travail fait. Je remercie les membres de son laboratoire en particulier Mariana Rondon-Gonzalez pour son implication dans le projet et Sandrine Tallet qui m'a beaucoup aidé pour les campagnes expérimentales faites au PERL. Je remercie Honggang Zhou, Benjamin Brocart, Thierry Palermo et Christian Hurtevent du CSTJF pour leur expertise de la partie production. Je remercie également chaleureusement Daniel Bonells et Thierry Guerin du CERT qui ont suivi ce projet du point de vue du raffinage.

Je tiens évidemment à exprimer mes remerciements à Jean-François Argillier et Lea Metlas-Komunjer d'avoir accepté de juger mon travail dans un temps relativement court. La pertinence de leurs avis extérieurs a permis d'améliorer certains points du manuscrit et d'envisager certaines perspectives prometteuses.

D'un point de vue plus personnel, j'adresse mes premiers remerciements à Lucille qui m'a soutenu pendant ces trois années et aidé à tenir le coup lorsque les temps étaient durs. J'espère pouvoir en faire de même à distance pour la fin de sa thèse. J'adresse également ces remerciements aux autres doctorants que j'ai côtoyé pendant ma thèse. Dans le désordre Christophe, Marlène, Mathieu, Guillaume A, Guillaume V, Rachid, Adil, Cédric, Khaled, Eric, Sylvain, Bertrand, Laurent, Armelle, Alex qui ont soutenu ou vont bientôt soutenir leurs travaux et je pense à eux en espérant une bonne réussite dans leurs carrières et leurs vies. Un mot pour mes proches zeffards qui se reconnaîtront, je ne vais pas tous les citer car ils sont nombreux mais le retour à Pau s'est bien passé aussi grâce à eux. J'en place une pour les anciens collègues de Toulouse, toujours ponctuellement présents, les Jack'A7 qui comptent deux et bientôt trois docteurs puis les autres ex-A7iens. Je remercie également les différents instituteurs et professeurs rencontrés tout au long de ces études qui m'ont permis d'en être arrivé là. De la maternelle à l'ENSIACET en passant par la prépa de Barthou et le Lycée de Nay, ce doctorat est le point final de mon parcours dont ils ont fait partie. Pardonnez-moi si j'ai oublié quelques personnes. Si c'est le cas, c'est purement fortuit.

Je remercie tout particulièrement avec une grande émotion mes parents et mes grands-parents, sans qui, rien n'aurait été possible dans ma vie et dans mes études. Je peux lire sur leurs visages, dans leurs propos et leurs attentions toute leur fierté. Cette fierté a été et restera un moteur de ma vie. Je tiens à dire à mon docteur de frère qu'il n'est plus le seul de la famille et je souhaite bon courage à ma petite sœur pour ses futures brillantes études.

Pour finir ce n'est pas vraiment un remerciement mais je pense à toutes les passions ou les découvertes poursuivies ou apparues pendant ces trois années. Je pense à Rolando do Sportão, Vincent Moscato, Mario Balotelli, Rockin'Squat, les illuminati, le pot-limit-Omaha, Daniel Riolo, Julien Cazarre, le squash et la course à pied, les AJ III black-cement, les paires de Lebron, Kourtrajmé, Casablanca Driver Todo Mach, PBLV, SOAD, B2O, Elky, les VP RL, Tony, Ryan Dunn (RIP), Sober Steve-O et le reste.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE. - 10 -

**CHAPITRE 1 : INTRODUCTION DE LA PROBLÉMATIQUE DES
ÉMULSIONS EAU/PÉTROLE - 14 -**

- I. GÉNÉRALITÉS SUR LE PÉTROLE..... - 15 -
- II. PROBLÈMES RENCONTRÉS EN PRODUCTION..... - 17 -
- III. PROBLÈMES RENCONTRÉS EN RAFFINAGE. - 21 -
- IV. GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉMULSIONS. - 23 -
- V. LES ASPHALTÈNES : PROPRIÉTÉS ET INFLUENCE SUR LA STABILITÉ DES
ÉMULSIONS E/H..... - 27 -
- VI. LES ACIDES NAPHTÉNIQUES : PROPRIÉTÉS ET INFLUENCE SUR LA STABILITÉ DES
ÉMULSIONS..... - 32 -
- VII. OBJECTIFS DE LA THÈSE..... - 35 -

CHAPITRE 2 : CARACTÉRISATION DES HUILES BRUTES..... - 38 -

- I. CARACTÉRISATION PHYSICOCHIMIQUE. - 39 -
- II. CARACTÉRISATION ACIDO-BASIQUE..... - 42 -
 - a. Titrations potentiométriques. - 42 -
 - b. TAN Infrarouge (TAN IR)..... - 44 -
 - c. Courbes "pHi/pHf" : expériences et modèle simplifié - 46 -
- III. CARACTÉRISATION DES ASPHALTÈNES..... - 53 -
- IV. TABLEAU RÉCAPITULATIF..... - 56 -
- V. CLASSEMENT DES HUILES. - 57 -
- VI. CHOIX DES HUILES D'ÉTUDE..... - 58 -
- VII. CONCLUSION..... - 59 -

CHAPITRE 3 : STABILITÉ DES ÉMULSIONS ET RHÉOLOGIE INTERFACIALE. - 62 -

I.	STABILITÉ DES ÉMULSIONS E/BRUT.....	- 63 -
a.	Protocoles.....	- 63 -
b.	Résultats.....	- 66 -
II.	PROPRIÉTÉS DES INTERFACES - ÉLÉMENTS DE THÉORIE SUR LA RHÉOLOGIE DES INTERFACES.....	- 69 -
a.	Tension interfaciale.....	- 69 -
b.	Rhéologie interfaciale dilatationnelle.....	- 71 -
i.	<i>Cas des tensioactifs insolubles.....</i>	- 71 -
ii.	<i>Cas des tensioactifs solubles.....</i>	- 73 -
iii.	<i>Cas général du liquide de Maxwell.....</i>	- 76 -
iv.	<i>Cas du gel 2D au point de gel.....</i>	- 76 -
c.	Représentations graphiques de réponses rhéologiques d'une interface soumise à des variations d'aire sinusoïdales.....	- 77 -
d.	Superposition temps-température pour un gel près du point de gel.....	- 79 -
III.	ETUDE EXPÉRIMENTALE DES INTERFACES E/H.....	- 82 -
a.	Protocole expérimental.....	- 82 -
b.	Résultats pour EastEur.....	- 86 -
i.	<i>Interfaces eau/EastEur.....</i>	- 86 -
ii.	<i>Interfaces "eau contactée EastEur"/cyclohexane.....</i>	- 88 -
c.	Résultats pour WestAf 1.....	- 91 -
i.	<i>Interfaces eau/WestAf 1.....</i>	- 91 -
ii.	<i>Interfaces "eau contactée WestAf 1"/cyclohexane.....</i>	- 94 -
d.	Expériences croisées.....	- 97 -
IV.	CONCLUSIONS.....	- 98 -

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES ACIDES ET DES ASPHALTÈNES SUR LA STABILITÉ DES ÉMULSIONS ET LA RHÉOLOGIE DES INTERFACES E/H. - 100 -

I.	INFLUENCE DES ACIDES SUR LA STABILITÉ DES ÉMULSIONS.....	- 101 -
a.	Protocole d'extraction des acides.....	- 101 -
b.	Influence des acides naphthéniques sur la stabilité et la rhéologie interfaciale pour WestAf 1.....	- 103 -
i.	<i>Stabilité des émulsions E/H pour WestAf 1 SA.</i>	- 103 -
ii.	<i>Rhéologie interfaciale de WestAf 1 SA.</i>	- 105 -
c.	Influence des acides naphthéniques sur la stabilité et la rhéologie interfaciale pour EastEur.....	- 107 -
i.	<i>Stabilité des émulsions E/H pour EastEur SA.</i>	- 107 -
ii.	<i>Rhéologie interfaciale d'EastEur SA.</i>	- 108 -
d.	Conclusion sur l'effet des acides naphthéniques/naphténates.....	- 111 -
II.	INFLUENCE DES ASPHALTÈNES SUR LA STABILITÉ DES ÉMULSIONS E/H. ...	- 111 -
a.	Protocole d'extraction des asphaltènes.	- 112 -
b.	Influence des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et la rhéologie interfaciale pourEastEur.....	- 115 -
i.	<i>Stabilité des émulsions d'EastEur désasphalté.</i>	- 115 -
ii.	<i>Rhéologie interfaciale de EastEur désasphalté.</i>	- 116 -
c.	Influence des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et la rhéologie interfaciale de WestAf 1.....	- 119 -
i.	<i>Stabilité des émulsions pour WestAf 1 désasphalté.</i>	- 119 -
ii.	<i>Rhéologie interfaciale pour WestAf 1 désasphalté.</i>	- 121 -
d.	Conclusion du rôle des asphaltènes sur la stabilité des émulsions.....	- 125 -
III.	GÉNÉRALISATION À D'AUTRES HUILES.....	- 125 -
a.	Etude d'huiles de type 1'.....	- 126 -
i.	<i>WestAf 3</i>	- 126 -
ii.	<i>WestAf 2</i>	- 128 -
iii.	<i>NorthSea 1</i>	- 130 -
b.	Etude d'une autre huile de type 2 : NorthSea 2.....	- 132 -
c.	Tableau récapitulatif.....	- 133 -
IV.	CONCLUSION.....	- 135 -
	CONCLUSION GÉNÉRALE.....	- 136 -
	BIBLIOGRAPHIE.....	- 140 -

Introduction générale.

Introduction générale

La production de pétrole s'accompagne quasiment systématiquement d'une production d'eau provenant du gisement. Lors du transport de la tête du puits aux installations de surface, ces deux fluides immiscibles traversent des zones d'agitation intense (pompes, vannes, coudes ...) qui conduisent souvent à la formation d'une émulsion eau-dans-huile (E/H). Selon le degré d'agitation et la nature de l'eau et de l'huile produites, les émulsions formées peuvent se séparer naturellement en quelques minutes. Toutefois, dans certains cas, leur séparation peut nécessiter plusieurs semaines si aucun traitement ne leur est appliqué. La présence d'émulsions stables engendre différents problèmes du point de vue de la production mais aussi lors des étapes de raffinage. En production, l'augmentation des coûts de production due aux installations et aux produits de traitement ou encore la baisse du rendement en raison de la durée des opérations de traitement peuvent être citées. Au raffinage, la corrosion des unités de distillation ou l'empoisonnement des catalyseurs lors de l'opération de craquage catalytique sont impactés par les émulsions. Il est donc important pour les pétroliers et les raffineurs d'identifier les composés chimiques du brut responsables de la stabilité des émulsions E/H formées et de comprendre les mécanismes de formation et de stabilisation de ces émulsions.

Parmi les tensioactifs naturellement présents dans les bruts, les asphaltènes et les acides naphthéniques ont été identifiés comme jouant un rôle crucial dans la formation et la stabilisation des émulsions E/H. Leur mode d'action à l'interface E/H et l'effet induit sur la stabilité des émulsions correspondantes ne sont pas encore clairs, en particulier dans le cas de systèmes réels, puisque la majorité des études publiées a consisté à étudier l'influence de ces composés seuls, hors de leur milieu naturel.

Dans cette thèse, nous proposons d'étudier le rôle joué par les asphaltènes et les acides naphthéniques dans la stabilité d'émulsions E/H d'huiles réelles produites ou raffinées par Total. L'étude de la stabilité des émulsions sera liée à une étude de l'interface E/H par des mesures de rhéologie interfaciale dynamique. Le but est de trouver une corrélation entre le comportement de l'interface au niveau microscopique et les stabilités d'émulsion constatées. L'étude de l'influence des asphaltènes et des acides naphthéniques sera réalisée à partir d'huiles désacidifiées et d'huiles désasphaltées.

Ce mémoire s'articule autour de quatre chapitres. Le premier chapitre présente les problèmes rencontrés par les pétroliers en production et en raffinage suite à la formation d'émulsions E/H stables. Une étude bibliographique concernant les émulsions, l'influence des asphaltènes et des acides naphthéniques y est présentée.

Introduction générale

Le deuxième chapitre consiste à l'élaboration d'une caractérisation pertinente des différentes huiles d'étude. La caractérisation est comparée à un standard utilisé par Total qui permet de classer les huiles en fonction de leur capacité à former des émulsions plus ou moins stables. Cette classification nous permettra de choisir deux huiles principales pour la suite de l'étude.

Le troisième chapitre consiste à étudier la stabilité des émulsions E/H formées à partir des deux huiles retenues en fonction du pH de l'eau. Des éléments théoriques de rhéologie interfaciale y sont présentés puis appliqués aux interfaces E/H dans différentes conditions. Des premiers éléments de concordance entre la stabilité des émulsions et le comportement rhéologique de l'interface E/H sont présentés et discutés.

Enfin, le dernier chapitre évalue l'influence des acides naphthéniques et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur le comportement rhéologique de l'interface E/H des deux huiles étudiées au chapitre précédent. Les hypothèses dégagées sur l'effet des acides naphthéniques et des asphaltènes sont discutées sur les autres pétroles bruts d'intérêt pour Total afin de vérifier leur généralité.

Introduction générale

Chapitre 1 : Introduction de la problématique des émulsions eau/pétrole

I. Généralités sur le pétrole.

Le pétrole est devenu au cours du vingtième siècle l'un des éléments indispensables de notre vie quotidienne. En 2010, la consommation de pétrole en Europe s'élevait à environ quinze millions de barils* par jour, soit approximativement cinq litres par habitant, et celle-ci continue à croître régulièrement. Cette source d'énergie fossile est utilisée dans des domaines aussi variés que les transports, les systèmes de chauffage et de refroidissement ou encore la production d'électricité. En plus de ces applications directes, l'industrie pétrochimique fournit à partir du pétrole quantité de produits chimiques utilisés dans la fabrication de toutes sortes de produits industriels et de produits de consommation (figure 1) tels que les plastiques, les textiles ou encore certains produits cosmétiques¹.

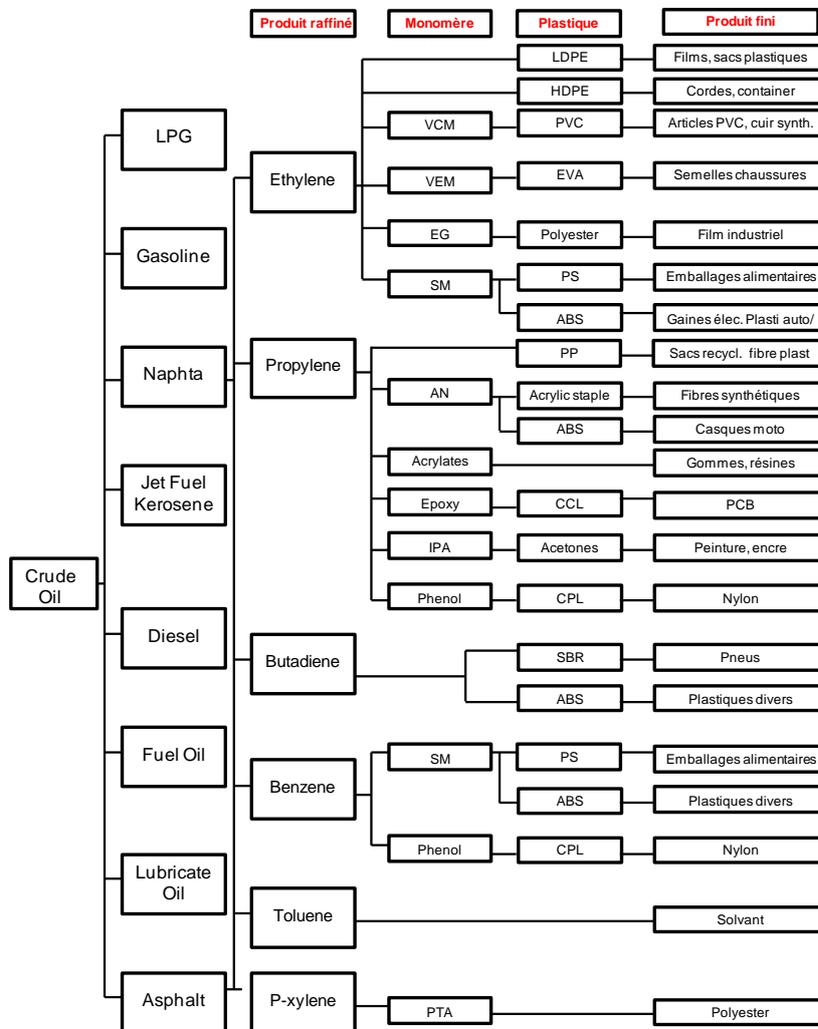


Figure 1 : Tableau résumant les principaux produits issus de la transformation du pétrole¹.

* Un baril équivaut à 159 litres.

Chapitre 1

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures dont la composition hétérogène provient de la transformation de la matière organique fossile, animale ou végétale, accumulée au cours des temps géologiques. Cette matière accumulée (appelée kérogène) se mélange aux sédiments minéraux pour former la roche mère². Pendant des dizaines de millions d'années, de nouveaux sédiments s'accumulent et enfouissent la roche mère sous des profondeurs importantes. Lorsque celle-ci se trouve entre 2500 et 5000 m de profondeur, la température environnante permet alors le craquage thermique du kérogène en hydrocarbures pétroliers. Aux profondeurs plus importantes, les hydrocarbures peuvent être craqués en gaz². Les hydrocarbures remontent alors le long des roches poreuses dans lesquelles ils peuvent être confinés si une roche imperméable (roche piège ou roche de couverture) surplombe ces dernières; un gisement est formé. Dans le cas contraire, ils peuvent finir par suinter à la surface et former des mares pétrolières (figure 2) dont on peut trouver quelques exemples au Venezuela et au Moyen-Orient.

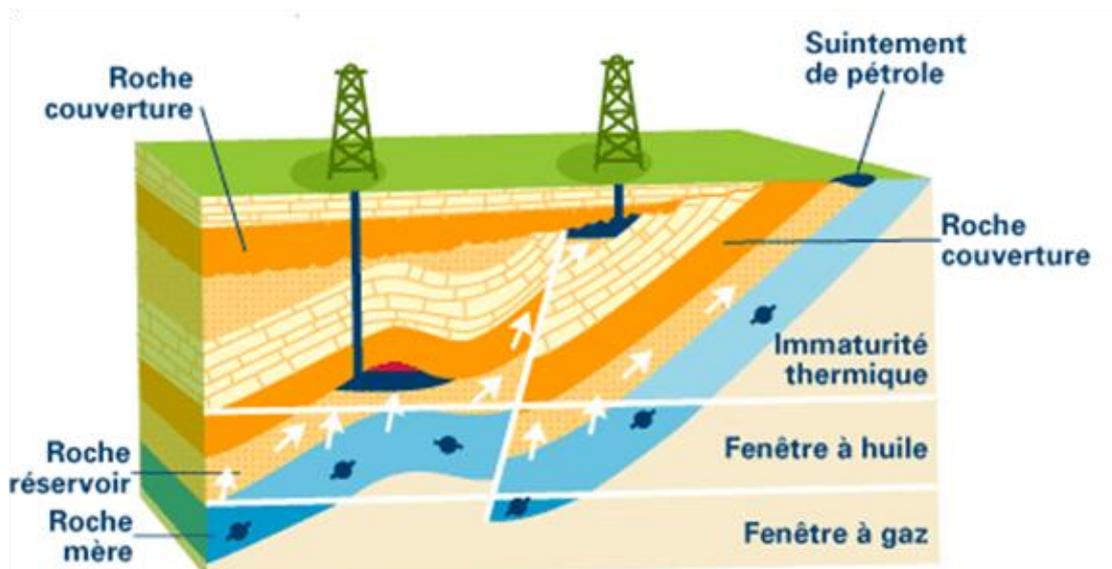


Figure 2 : Schéma d'un réservoir pétrolier².

Un pétrole brut est un continuum de molécules organiques allant de l'alcane linéaire à des molécules possédant des cycles aromatiques ou encore des hétéroatomes polaires. Une analyse exhaustive de la composition d'un pétrole brut est illusoire compte tenu du nombre et de la variété des molécules qui le composent. Afin de pouvoir comparer différents bruts entre eux, les pétroliers ont l'habitude de séparer leur composants en 4 familles regroupées sous l'acronyme SARA : Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes³. Les *saturés* sont des composés non polaires constitués par les cires et les paraffines. Ces dernières peuvent être

cycliques (cyclo-paraffines) ou ramifiées (iso-paraffines)³. La fraction *aromatique* est la fraction soluble dans le n-hexane ne faisant pas partie des saturés⁴. Elle est composée par des molécules comportant des éléments aromatiques du type cycle benzénique. Les *résines* comprennent des molécules de poids moléculaire plus important et ayant un caractère polaire plus fort. Elles sont solubles dans les alcanes légers, tels que le n-pentane, n-hexane ou n-heptane, mais insolubles dans le propane liquide. Elles peuvent comporter des cycles aromatiques ou naphthéniques. A température ambiante, ces composés se présentent sous la forme d'une phase visqueuse presque solide. Cette fraction comprend des molécules comportant une fonction acide carboxylique. Ces acides sont appelés *acides naphthéniques*. Enfin, la fraction insoluble dans les alcanes tels que le n-heptane, n-hexane ou le n-pentane mais soluble dans le toluène ou le benzène est appelée *asphaltènes*. Ces molécules ont des points communs avec les résines, comme par exemple la présence de cycles polyaromatiques. Elles ont cependant une masse molaire plus élevée (proche de 1000 g/mol par rapport à quelques centaines de g/mol pour les résines)⁵ et contiennent souvent des hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène ou le soufre¹ qui leur confèrent un caractère polaire.

Le mode de fractionnement appelé coupe SARA est réalisé en faisant précipiter les asphaltènes puis en éluant les autres fractions avec les solvants appropriés⁶. Les résines sont séparées en diluant le brut avec des solvants très polaires comme le trichlorométhane, les saturés peuvent être séparés avec des solvants comme le n-hexane³ à travers des colonnes de silice et les aromatiques avec du toluène.

II. Problèmes rencontrés en production.

Lorsqu'un gisement est découvert, une étude poussée de la rentabilité du champ pétrolier est réalisée. Si les prévisions montrent que le champ sera économiquement rentable, son exploitation est entreprise. Le forage des différentes couches sédimentaires puis de la roche de couverture donne un accès direct au réservoir; la pression naturelle, due à la profondeur, permet alors l'écoulement du pétrole dans le puits de production; cette phase de production est appelée *récupération primaire*. La *récupération secondaire* du pétrole intervient lorsque la pression du réservoir n'est plus assez élevée pour acheminer les hydrocarbures dans le puits. Le pompage des hydrocarbures, et l'injection d'eau ou de gaz qui permet d'augmenter la pression du réservoir, sont utilisés pour extraire plus de pétrole du gisement³. Enfin, des techniques de récupération améliorée du pétrole (EOR), dites *tertiaires*, permettent une

Chapitre 1

extraction encore plus poussée du pétrole via principalement des méthodes chimiques ou thermiques.

Différents problèmes peuvent perturber, voire stopper, momentanément la production de pétrole et entraîner un manque à gagner important pour le pétrolier. Nous décrirons succinctement ci-dessous deux problèmes fréquemment rencontrés lors de la production d'huiles brutes : la formation de dépôts solides et la formation d'émulsions stables.

Un premier problème potentiel de dépôts est dû à la formation d'*hydrates de gaz*. Les hydrates de gaz sont des composés cristallins, formés de molécules de gaz (méthane, éthane, propane...) emprisonnées dans des "cages" constituées de molécules d'eau, et dont les domaines de stabilité correspondent aux conditions de pression et de température typiquement rencontrées en fond de mer (quelques °C et plusieurs dizaines (voire centaines) de bar). La formation et l'accumulation d'hydrates dans les conduites de transport du pétrole situées en offshore peuvent entraîner leur bouchage et l'arrêt de la production. Les méthodes curatives étant coûteuses (en particulier en terme de temps, donc de rendement) et difficiles à mettre en œuvre, les pétroliers utilisent, pour les installations où le risque de formation d'hydrates est avéré, des méthodes préventives basées généralement sur l'injection de produits chimiques (inhibiteurs thermodynamiques et/ou inhibiteurs cinétiques) qui évitent ou retardent la formation des hydrates.

Les asphaltènes, présents dans de nombreuses huiles brutes, peuvent être à l'origine de problèmes de dépôts et par suite d'arrêts ou de baisses de production. En effet, la chute de pression, consécutive à la remontée du fluide du réservoir vers la surface, peut, dans certains cas, modifier le pouvoir solvant du pétrole vis-à-vis des asphaltènes et entraîner leur précipitation. Leur dépôt et accumulation sur la paroi interne des conduites (figure 3) réduit alors leur diamètre effectif et entrave le transport de l'huile⁷. Paradoxalement, les problèmes de ce type sont fréquents avec des bruts légers peu asphalténiques⁸. Pour empêcher la précipitation des asphaltènes, des inhibiteurs et des solvants chimiques sont utilisés³.



Figure 3 : Exemple d'une canalisation bouchée partiellement par un dépôt d'asphaltènes⁹.

Des dépôts de naphthénates de calcium, dus principalement à des tétra-acides longs baptisés "ARN" par les pétroliers, sont également parfois observés. Ces molécules, de masse molaire supérieure à 1000 g/mol, peuvent, lorsqu'elles sont ionisées, former avec les sels (de calcium en particulier) des complexes de poids très élevés constituant un réseau polymérique de grande envergure. Leur précipitation entraîne le bouchage des conduites et des unités de séparation (figure 4). Ce type de dépôt est généralement constaté lors de la production d'huiles possédant une concentration élevée en acides naphthéniques. Les pétroliers utilisent des inhibiteurs chimiques (acide formique par exemple) pour empêcher la formation de ces complexes.



Figure 4 : Unité de séparation en mer du nord bouchée par un dépôt de naphthénates¹⁰.

Chapitre 1

L'eau coproduite avec le pétrole peut conduire à la formation d'émulsions, généralement eau-dans-huile (E/H), qui, dans certains cas, peuvent être extrêmement stables. La présence d'émulsions est source de plusieurs problèmes, le premier étant une perte de productivité. En effet, si la séparation entre les phases aqueuse et huileuse n'est pas complète, l'huile produite peut contenir une quantité non négligeable d'eau (dispersée sous la forme de fines gouttelettes) et ne pas respecter les spécifications requises de teneur maximale en eau (en général moins de 2% en masse) pour pouvoir être vendue aux raffineurs. Des traitements supplémentaires, coûteux en temps et en argent, doivent alors être effectués.

Le second problème dû à la présence d'émulsions relève de préoccupations environnementales. L'eau séparée de l'huile est, quand cela est possible, réinjectée dans le puits, et sert à la phase de récupération secondaire. Dans le cas contraire, l'eau est rejetée dans la nature, mais pour cela elle doit respecter des spécifications environnementales strictes. Les traitements mis en place consistent à éliminer les hydrocarbures restants ainsi que les autres éléments polluants (métaux par exemple) jusqu'à être en accord avec ces spécifications. Dans ce cas, la présence dans l'eau de gouttelettes d'huile stables peut compliquer les opérations de traitement.

Pour limiter la présence d'émulsions, les pétroliers placent des unités de séparation en amont de la chaîne de production et de transport des fluides, et quand cela est possible, dès la sortie des puits (figure 5). Les séparateurs sont des unités, pouvant mesurer plusieurs dizaines de mètres de long, capables de traiter plusieurs centaines de mètres cube de pétrole par jour. De manière à faciliter la séparation de l'eau de l'huile et éviter d'engorger les séparateurs par des émulsions trop stables, des produits chimiques formulés pour casser les émulsions sont injectés en tête de puits. Des unités de séparation, appelées *électro-coalesceurs*, dans lesquelles un champ électrique favorise la coalescence des gouttelettes sont également souvent utilisés pour affiner la séparation.

Introduction de la problématique des émulsions eau/pétrole brut

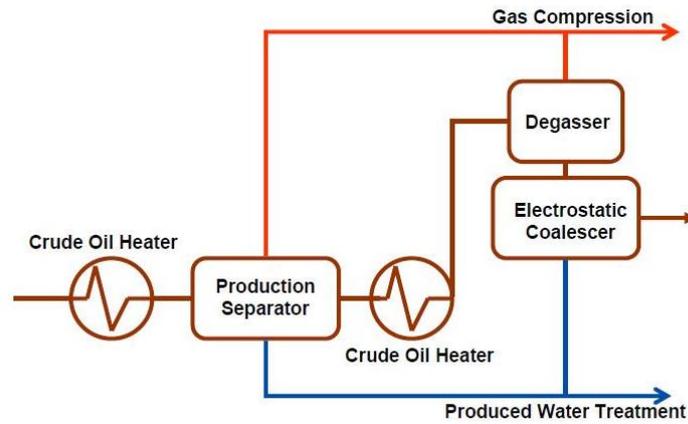


Figure 5 : Schéma simplifié du procédé en sortie de puits pour la production du pétrole¹¹.

III. Problèmes rencontrés en raffinage.

La figure 6 représente de façon schématique une unité de raffinage*. Les différentes zones où les bruts occasionnent des problèmes y sont repérées par des chiffres (exemple !1).

Les valeurs notées en rouge correspondent aux spécifications à respecter sur la proportion (massique) en eau.

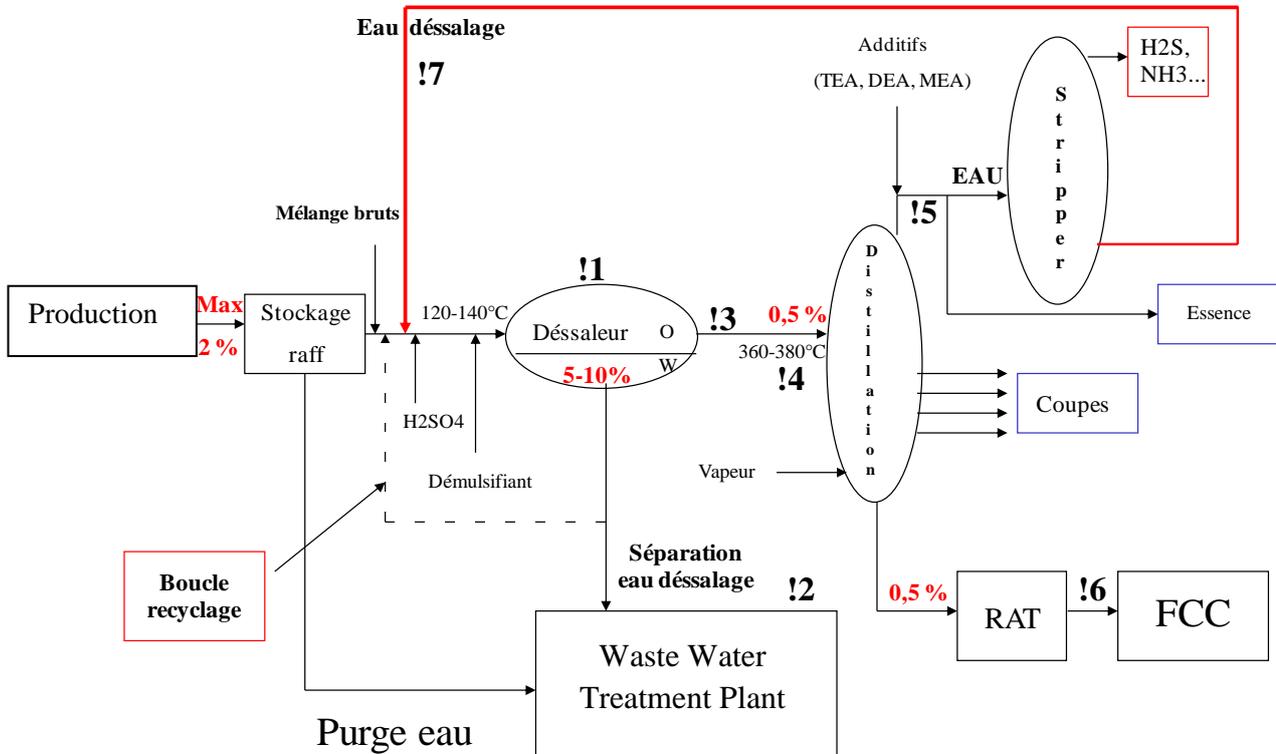


Figure 6 : Schéma simplifié d'une raffinerie.

* RAT : Résidu de la distillation atmosphérique, FCC : Unité de craquage catalytique.

Chapitre 1

Le problème majeur est la formation d'émulsions stables dans le dessaleur (!1). Le dessaleur est une unité de lavage du brut entrant destinée à éliminer les sels subsistant dans le pétrole qui, lorsqu'ils sont présents en trop grande quantité, engendrent à terme la corrosion des unités de raffinage et l'empoisonnement des catalyseurs utilisés dans les unités situées en aval.

Quand une émulsion stable apparaît dans le dessaleur, les principaux problèmes associés sont :

- l'eau de rejet contient de l'huile (!2),
- la spécification sur la teneur maximale en eau du brut n'est plus respectée (!4),
- l'huile peut contenir des solides (silice, sable, asphaltènes précipités) qui peuvent, à terme, s'accumuler dans les conduites et éventuellement les boucher (!3),
- le dessalage n'étant pas efficace, l'hydrolyse des sels résiduels peut se produire lors du chauffage de la charge de distillation (!4). L'acide chlorhydrique alors produit entraîne des problèmes de corrosion en tête de colonne (!5) (figure 7),



Figure 7 : Exemple de corrosion sur un plateau de distillation de raffinerie.¹²

- les catalyseurs de l'unité de craquage catalytique sont empoisonnés (à cause des sels de métaux contenus dans le résidu de distillation) (!6),
- la qualité de l'eau de dessalage se détériore et l'eau ne peut plus être recyclée (!7).

Les problèmes répertoriés ci-dessus sont la conséquence directe d'une mauvaise séparation de l'eau et de l'huile. Une raffinerie ayant une capacité de traitement de plusieurs millions de

tonnes de brut par an, il convient de garantir le bon déroulement du procédé. C'est pourquoi il est important de limiter la formation d'émulsions stables dans le dessaleur ou du moins d'assurer un passage rapide et efficace de l'émulsion formée.

Nous pouvons voir que la formation d'émulsions stables est un problème majeur tant pour les opérations de production que celles de raffinage. C'est pourquoi, dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons aux phénomènes qui président la stabilité des émulsions pétrolières, et plus précisément à celle des émulsions E/H qui sont à l'origine des principaux problèmes rencontrés.

Afin d'introduire le sujet, des éléments généraux sur les émulsions seront tout d'abord présentés. Cette partie sera suivie par une description détaillée des principaux composés du pétrole contrôlant la stabilité des émulsions.

IV. Généralités sur les émulsions.

Une émulsion^{13,14} est la dispersion d'une phase liquide dans un autre liquide immiscible sous la forme de fines gouttelettes. En général, une émulsion est obtenue sous l'effet de l'agitation mécanique d'un système diphasique (par exemple de l'eau et de l'huile). Le mélange ne présente plus alors deux phases distinctes mais une pseudo-phase unique composée de gouttes (phase dispersée) mélangées dans une matrice liquide (phase continue). Du point de vue de la nomenclature, on distingue principalement deux grands types d'émulsions : i) les émulsions E/H correspondant à la dispersion de gouttes d'eau dans une matrice huileuse, et ii) les émulsions H/E où des gouttes d'huile sont dispersées dans de l'eau.

La formation et la stabilisation des émulsions sont en grande partie contrôlées par les propriétés de l'interface séparant les deux phases immiscibles. A l'interface, les molécules des deux phases s'agencent de façon à minimiser l'énergie libre interfaciale. La grandeur physique qui donne une mesure de cette énergie par unité d'aire est la tension interfaciale, notée γ et exprimée en N/m ou en J/m². Plus la tension interfaciale entre les deux phases est faible, plus leur affinité l'une pour l'autre est forte, et plus il est aisé d'augmenter la surface les séparant et donc de former une émulsion.

La présence ou l'ajout de produits chimiques, appelés tensioactifs, facilite la formation d'une émulsion, en abaissant la tension interfaciale entre les deux phases en présence. Pour se faire, ces molécules doivent se positionner à l'interface entre les deux phases et donc posséder une affinité pour chacune d'elles. L'eau étant un milieu polaire et l'huile un milieu généralement

Chapitre 1

apolaire, un tensioactif doit donc être formé de deux parties distinctes : l'une polaire (hydrophile) et l'autre apolaire (hydrophobe) (figure 8).

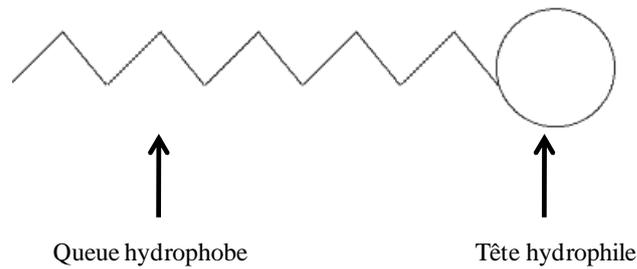


Figure 8 : Représentation schématique d'un tensioactif.

Suivant la nature de la tête polaire, un tensioactif peut être :

- anionique; il s'ionise négativement en phase aqueuse (par exemple $R-COO^-$),
- cationique; il s'ionise positivement en phase aqueuse (par exemple $R-NH_3^+$),
- amphotère (ou zwitterionique); il possède alors les deux types de charges (par exemple un groupement carboxylate et un ammonium quaternaire $NH_3^+-R-R'-COO^-$),
- ou non ionique; il ne se dissocie pas en phase aqueuse (par exemple $R-OH$, R étant un groupe alkyle).

L'affinité relative d'un tensioactif pour l'eau et l'huile est souvent caractérisée par un nombre sans dimension, appelé HLB (hydrophilic lipophilic balance), dont la valeur est comprise entre 1 et 40. Un tensioactif de HLB inférieur à 10 est en principe plus soluble dans l'huile que dans l'eau. A contrario, un tensioactif de HLB supérieur à 10 est généralement plus soluble dans l'eau que dans l'huile.

Il est intéressant de noter que le caractère lipophile ou hydrophile d'un tensioactif aide à anticiper le type d'émulsion (E/H ou H/E) qu'il formera puisque, selon la règle de Bancroft la phase continue d'une émulsion est la phase dans laquelle le tensioactif est le plus soluble¹⁵. Ainsi, les tensioactifs de HLB inférieur à 10 auront tendance à former majoritairement des émulsions E/H, alors que ceux de HLB supérieur à 10 formeront plutôt des émulsions H/E.

Lorsque l'on ajoute un tensioactif à un système diphasique, la tension interfaciale entre les deux phases diminue régulièrement à mesure de l'augmentation de la concentration en tensioactif. Cette diminution est corrélée au nombre de molécules de tensioactifs adsorbées à l'interface selon l'équation de Gibbs qui s'écrit pour les tensioactifs nonioniques :

$$\Gamma = -\frac{1}{2,3.R.T} \cdot \frac{d\gamma}{d(\log(C))}$$

Introduction de la problématique des émulsions eau/pétrole brut

Avec Γ la quantité de tensioactif adsorbé à l'interface (mol/m^2), R la constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T la température absolue (K), γ la tension interfaciale (N/m ou J/m^2) et C la concentration en tensioactif.

A partir d'une concentration seuil, appelée *concentration micellaire critique* (CMC), la tension interfaciale reste constante. Ce palier correspond à l'apparition de micelles qui sont des structures colloïdales résultant de l'agrégation des molécules tensioactives. La structure des micelles permet au tensioactif de diminuer les interactions entre sa queue hydrophobe et la phase aqueuse.

Une caractéristique importante d'une émulsion est son instabilité thermodynamique; les deux phases immiscibles finissent toujours par se séparer. Suivant les systèmes, la séparation peut cependant être plus ou moins rapide. Plusieurs facteurs, comme la taille des gouttes, la "qualité" des tensioactifs adsorbés à l'interface E/H, ou encore la température ou la pression auxquelles l'émulsion est soumise, influent sur le temps de démixtion des deux phases.

Les principales étapes de la rupture d'une émulsion (figure 9) sont :

- la *floculation*; les gouttelettes viennent en contact et s'agrègent sous l'effet de forces attractives,
- la *sédimentation* ou le *crémage*; les flocs de gouttelettes migrent, selon la densité des deux phases, vers le bas (sédimentation) ou vers le haut (crémage) du récipient contenant l'émulsion. La vitesse de sédimentation de gouttelettes sphériques indéformables et sans interaction (donc très diluées) est donnée par :

$$V = \frac{2 \cdot (\rho_E - \rho_H) \cdot g \cdot r^2}{9 \cdot \eta_H}$$

Où V est vitesse de sédimentation (m/s), ρ_H et ρ_E les masses volumiques de l'huile et de l'eau (g/l), g la constante de pesanteur ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$), r le rayon de la goutte (m) et η_H la viscosité de la phase continue ($\text{Pa}\cdot\text{s}$).

- la *coalescence*; les gouttelettes en contact fusionnent pour former des gouttes de plus grand volume. Ce phénomène se répète jusqu'à la démixtion complète du système en deux phases distinctes.

Chapitre 1

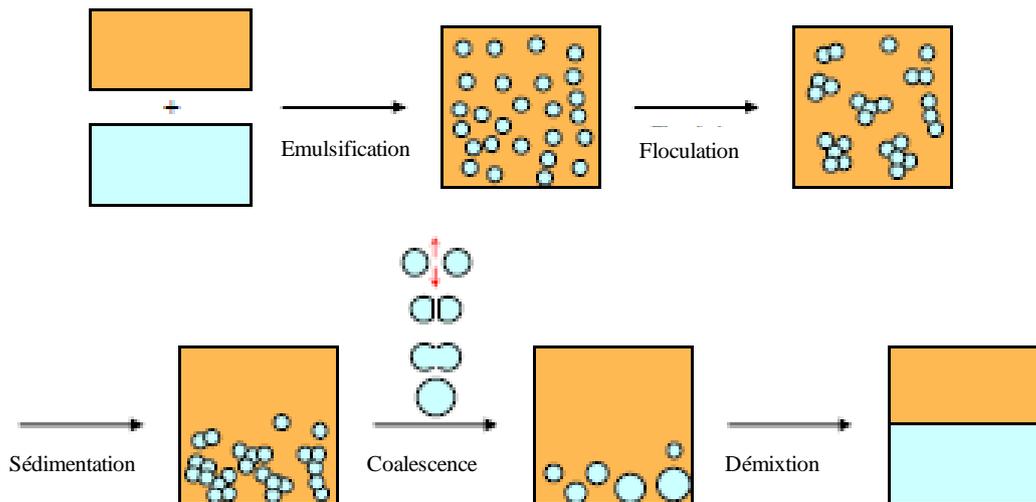


Figure 9 : Procédé de rupture d'émulsion E/H¹⁶.

Dans la pratique, la stabilité d'une émulsion est souvent déterminée en mesurant les volumes des phases séparées en fonction du temps. En effet, après un certain temps, le système se sépare typiquement en trois zones : une zone centrale, qui contient une émulsion de haut contenu en phase interne, et deux phases séparées : l'interne et l'externe. Le tracé de la fraction du volume séparé (interne ou externe) en fonction du temps donne en général une sigmoïde. Que les émulsions soient très stables ou très instables, la forme des sigmoïdes est souvent identique. Dès lors, pour quantifier la stabilité, un critère comparatif doit être choisi comme par exemple le temps nécessaire pour séparer une fraction donnée (1/3, 1/2 ou 2/3) de la phase qui se sépare la première.

Dans le cas de systèmes particulièrement stables, plusieurs jours voire plusieurs semaines sont nécessaires pour voir apparaître une phase rejetée. Dans ce cas, différentes techniques peuvent être mises en œuvre pour accélérer le cassage de l'émulsion. On peut utiliser notamment la centrifugation qui accélère la vitesse de démixtion par gravité. On peut également augmenter la température du système; la viscosité des deux phases sera réduite et la sédimentation plus rapide. Une technique fréquemment utilisée pour casser les émulsions pétrolières est de les faire passer au travers d'un coalesceur électrique. Le principe de cet appareillage est de soumettre les gouttelettes de l'émulsion à un champ électrique de façon à les polariser et ainsi à produire une diélectrophorèse qui va "presser" les gouttelettes entre elles et ainsi accélérer leur coalescence.

La stabilité, parfois très importante, des émulsions pétrolières, est attribuée à la présence de molécules tensioactives naturelles du brut et en particulier aux asphaltènes et acides naphthéniques. Nous donnerons les principales caractéristiques et propriétés de ces molécules dans les paragraphes suivants.

V. Les asphaltènes : propriétés et influence sur la stabilité des émulsions E/H.

Comme vu dans le paragraphe I, les asphaltènes sont définis à partir d'un critère de solubilité. On distingue au moins deux normes :

- la norme française AFNOR T 60-150 (ou norme britannique IP 143-57) définit les asphaltènes comme la fraction insoluble du brut dilué dans le n-heptane à sa température d'ébullition (98 °C à pression atmosphérique) mais soluble dans le toluène chaud,
- la norme américaine ASTM D 893-69, les définit comme la partie insoluble du brut dilué dans le n-pentane mais soluble dans le benzène.

En général, la quantité d'asphaltènes extraite d'un brut à partir de la norme américaine est plus élevée puisque le pentane est moins sélectif que l'heptane (le paramètre de solubilité du pentane étant plus faible que celui de l'heptane). Selon la norme française, le protocole américain induit la précipitation d'une partie des résines avec les asphaltènes.

La composition atomique des asphaltènes comprend une large majorité d'hydrogène et de carbone (80% de carbone et 8% d'hydrogène en masse¹⁷). La mesure du rapport atomique hydrogène/carbone (H/C) indique que les asphaltènes sont des composés aromatiques puisqu'il est généralement très proche de 1. La figure 10 montre deux exemples de structures moléculaires typiques des asphaltènes. Les asphaltènes comprennent également des quantités significatives, mais différentes suivant l'origine de l'huile, d'hétéro-éléments : azote, soufre et oxygène^{18,19,20,21,22}. Par ailleurs, il est admis que l'essentiel des métaux (environ 80%²³) présents dans un brut se trouvent dans la partie asphalténique. Ces métaux sont principalement le vanadium et le nickel, mais on trouve aussi des traces de fer et de sodium^{18,19}. La concentration en métaux dans la partie asphalténique ne représente en général que quelques centaines de ppm. Malgré tout, ils engendrent des problèmes considérables (en particulier de corrosion) lors des opérations de raffinage. Ils peuvent également induire l'empoisonnement des catalyseurs utilisés pour les opérations de craquage catalytique par exemple.

Chapitre 1

La mesure de la masse molaire des asphaltènes a donné lieu à de nombreuses controverses au cours des cinquante dernières années. En effet, la littérature abonde d'études présentant la quantification moyenne de la masse molaire des asphaltènes et les résultats présentés peuvent différer de plusieurs ordres de grandeur selon la technique de mesure utilisée. Par exemple, la méthode ébulliométrique donne une masse moyenne comprise entre 350 et 5000 g/mol²⁴, l'ultracentrifugation donne quant à elle des masses molaires comprises entre 30000 et 300000 g/mol^{25,26} et l'osmométrie des masses comprises entre 1000 et 24000 g/mol²⁷. Il a été montré que les écarts constatés proviennent en grande partie de l'agrégation des molécules d'asphaltènes^{28,29,30,31}. L'amélioration des techniques de mesure et l'utilisation de la diffusion de neutrons notamment ont permis d'obtenir une meilleure estimation de la masse molaire d'un « monomère » d'asphaltène. On considère maintenant que la masse molaire moyenne d'une molécule d'asphaltène est de 750 g/mol⁵. La polydistribution des molécules se traduit par une gamme de masses molaires s'étendant entre 500 et 1500 g/mol³².

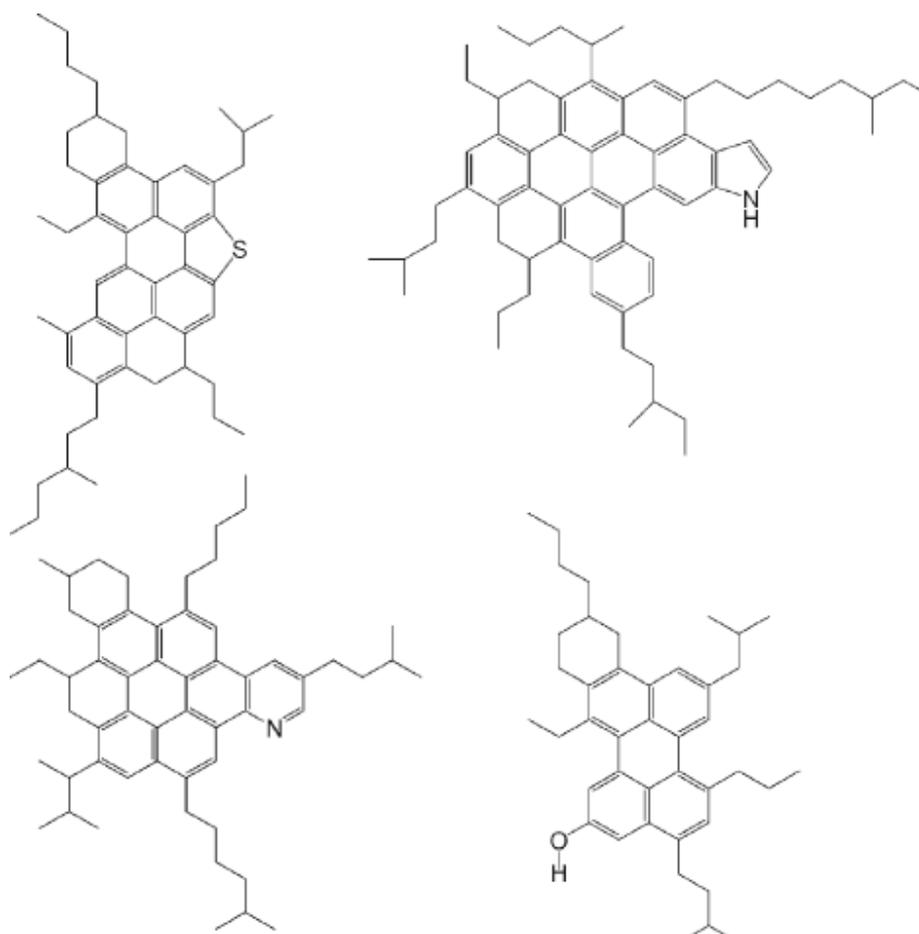


Figure 10 : Exemples de structures moléculaires type d'asphaltènes³³.

L'observation de l'agrégation d'asphaltènes et les questions qui en dépendent ont conduit les chercheurs à proposer des modèles pour tenter de représenter le comportement des asphaltènes en solution. Le modèle de Yen^{18,34,35,36} propose une structure modèle de monomère d'asphaltènes ainsi que quatre assemblages possibles : le *monomère* (ou *feuillelet*), la *particule* constituée par un amas de 3 à 5 feuillettes, la *micelle* comprenant 2 ou 3 particules et enfin l'*agrégat* d'asphaltènes constitué par le regroupement de particules et de micelles. Le feuillet, qui est la structure de base des agrégats, est constitué de noyaux aromatiques polycondensés substitués par des chaînes aliphatiques et des noyaux naphthéniques (polycycliques).

Les travaux de Mullins³³ ont conduit à la révision du modèle de Yen. Trois états pour les asphaltènes en solution sont désormais reconnus (figure 11) : le *monomère* (en accord avec la représentation de Yen), le *nano-agrégat* d'asphaltène ayant un nombre d'agrégation de 6, et les *clusters* constitués de 8 nano-agrégats et formés à partir d'une concentration en asphaltènes de quelques grammes par litre.

L'agrégation des asphaltènes est due aux nombreuses interactions intermoléculaires. Cela peut être des liaisons Pi-Pi³⁷, des liaisons hydrogène^{19,38}, des interactions acido-basiques ou encore des liaisons datives entre les éléments métalliques. La taille des agrégats est fortement influencée par la composition du solvant³⁹. Si le solvant est de type apolaire, les asphaltènes auront tendance à s'agglomérer et à former des agrégats de grande taille. Au contraire si le solvant est polaire, l'affinité "asphaltène-solvant" limitera l'agglomération des asphaltènes et par conséquent la formation d'agrégats.

L'agrégation des asphaltènes est considérée comme réversible mais les cinétiques de redissolution sont souvent lentes et dépendantes du solvant et des conditions opératoires^{40,41}.

Chapitre 1

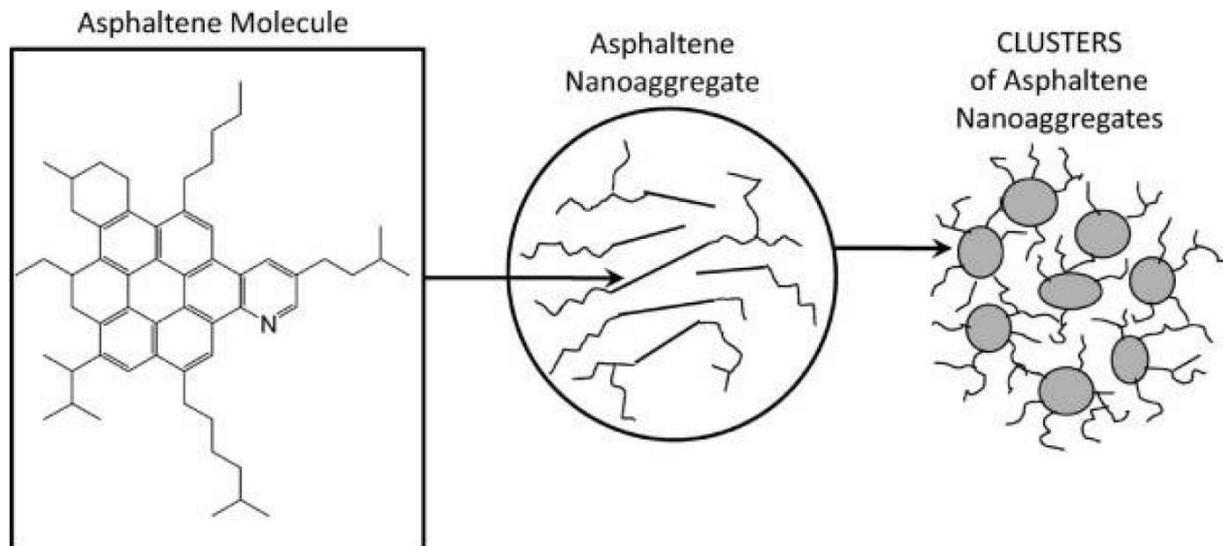


Figure 11 : Les trois états supposés des asphaltènes en solution selon Mullins³³.

Les agrégats d'asphaltènes peuvent flocculer et précipiter lorsque le pouvoir solvant du milieu environnant est insuffisant. Lors de la production de pétrole, le pouvoir solvant du brut est directement influencé par les conditions opératoires et varie avec celles-ci, notamment avec la pression⁴². En effet, la chute de pression subie par le brut au cours de sa remontée vers la surface entraîne la vaporisation des hydrocarbures les plus légers. Le caractère polaire et donc solvant de l'huile va changer au cours de la dépression. Suivant la composition de l'huile (proportion d'aromatiques par rapport aux saturés), la dépression peut induire la baisse de la concentration en éléments "solvants" des asphaltènes et donc provoquer la précipitation de ces derniers.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la composition chimique des asphaltènes sur leur précipitation. Une comparaison des analyses d'asphaltènes stables et instables menée par Rogel et al.⁴³ a montré que les asphaltènes instables ont un ratio H/C plus faible et une aromaticité plus élevée que les asphaltènes stables. Ces résultats ont été confirmés par Carbognani et al.⁴⁴. Les mêmes tendances ont été décrites par Ostlund et al.⁴⁵ ainsi que par Spiecker et al.³⁷ qui ont observé que les agrégats les moins stables étaient composés par les asphaltènes les plus polaires et les plus aromatiques.

En raison de leur composition, les asphaltènes possèdent naturellement des propriétés tensioactives. Ils sont liposolubles même si certains auteurs ont pu leur conférer sous certaines conditions un HLB voisin de 11⁴⁶. Leur mode d'action est semblable à celui de n'importe quel autre tensioactif à savoir qu'ils s'adsorbent à l'interface, abaissent la tension interfaciale entre

les deux phases et facilitent la formation d'émulsions. Plusieurs études^{47,48} montrent que leur contribution à la stabilisation des émulsions vient notamment des interactions intermoléculaires et inter-agrégats qui conduisent à la formation de films interfaciaux ordonnés et "rigides", difficiles à casser. D'un point de vue microscopique, plusieurs études indiquent que les clusters d'asphaltènes s'adsorbent à l'interface en formant une monocouche. Jestin et al.⁴⁹ ont utilisé la diffusion de neutrons pour mettre en évidence ce phénomène. Ces auteurs ont conclu que la stabilité des émulsions créées à partir de solutions d'asphaltènes dépendait de l'épaisseur du film interfacial formé, qui est elle-même directement corrélée à la taille des clusters d'asphaltènes. L'étude de Alvarez et al.⁵⁰ a confirmé cela puisqu'ils ont montré que l'épaisseur de l'interface était identique à la taille des agrégats d'asphaltènes. La formation d'une monocouche a également été observée par Zhang et al.⁵¹, Gafonova et al.⁵² et Sztukowski et al.⁵³. Ces derniers ont mesuré des épaisseurs interfaciales allant de 2 à 9 nm, ce qui correspond à l'ordre de grandeur du diamètre pour un nano-agrégat d'asphaltènes³³.

L'adsorption des asphaltènes à l'interface est reportée comme irréversible. Cette propriété a par exemple été mise en évidence par Zhang et al.⁵⁴. Ces derniers ont d'abord induit l'adsorption interfaciale des asphaltènes en créant une émulsion entre l'eau et une solution d'asphaltènes dans du toluène. Une fois l'émulsion séparée, la solution de toluène asphalténique a été remplacée par du toluène pur en nettoyant la phase organique jusqu'à ce qu'elle devienne transparente. La nouvelle phase huileuse était homogénéisée avec la phase aqueuse puis prélevée après séparation. Son analyse a alors montré qu'elle ne comportait pas de traces d'asphaltènes. Ce même phénomène a également été observé par Freer et al.⁵⁵.

La stabilité des émulsions dépend de la taille des agrégats d'asphaltènes adsorbés à l'interface. Par conséquent, l'état de solvation des asphaltènes dans la phase huileuse joue un rôle important sur la stabilité observée. Il a été montré que les gros agrégats d'asphaltènes précipités ne causaient pas d'émulsions stables car d'une part leur adsorption à l'interface E/H est limitée^{56,57}, et d'autre part ceux qui parviennent tout de même à s'adsorber brisent la régularité du réseau de molécules déjà adsorbées et diminuent ainsi la rigidité du film interfacial. En fait, l'activité interfaciale des asphaltènes est maximale lorsqu'ils se trouvent à leur limite de solubilité^{58,59,60,4} dans la phase huileuse. Le pH de la phase aqueuse joue également un rôle sur l'activité interfaciale des asphaltènes. En effet, selon Poteau et al.⁶¹ à pH acide et basique, les groupements fonctionnels sont plus chargés qu'à pH intermédiaire, ce qui implique une adsorption plus facile à l'interface et une stabilité des émulsions plus importante.

Chapitre 1

Outre les asphaltènes, les résines ont également une influence sur la stabilité des émulsions E/H. Ces molécules polaires sont très voisines des asphaltènes du point de vue de leur structure chimique. Elles contiennent souvent des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène ou l'azote, et ont une composition élémentaire proche de celle des asphaltènes puisque la proportion en carbone de ces molécules est de l'ordre de 85% et celle en hydrogène de l'ordre de 10% massique⁶², le reste correspondant à la présence des hétéroatomes. Du point de vue du poids moléculaire, on retrouve également des similitudes avec les asphaltènes puisque plusieurs études reportent des masses molaires proches de 1000 g/mol^{62,63}. En revanche, on peut retrouver dans les résines des groupements chimiques qui leur sont propres tels que des fonctions esters, thiophènes, des groupes sulfuro-oxygénés ou encore des fonctions amines⁶⁴. D'autre part, on retrouve en général un ratio H/C plus élevé que pour les asphaltènes⁶², indiquant une moins grande aromaticité et expliquant en partie les différences de solubilité entre les deux groupes.

Malgré quelques différences, la similarité chimique entre les résines et les asphaltènes se traduit par une affinité entre ces molécules qui leur permet de s'associer. Les résines jouent alors le rôle d'agents dispersants des asphaltènes dans le brut en limitant grâce à leurs chaînes aliphatiques la formation de gros agrégats^{35,65,66}. On parle des résines comme des agents peptisants des asphaltènes. Plusieurs explications sont avancées pour expliquer ce phénomène. D'un côté la stabilisation stérique^{67,68,69,70,71}, c'est-à-dire que les résines s'adsorbent autour des agrégats d'asphaltènes et forment une barrière stérique moléculaire empêchant l'attraction entre les agrégats pouvant conduire à la formation de gros floccs. D'autre part, certains auteurs^{72,73} avancent une hypothèse selon laquelle les résines les moins solubles se comportent comme des asphaltènes et s'agrègent donc avec ces derniers du fait de leur proximité chimique.

Du point de vue de l'activité interfaciale, les résines seules ont une capacité moindre que les asphaltènes à former des films rigides à l'interface^{74,75}. Cependant, leur impact sur la taille des agrégats d'asphaltènes, et donc sur l'activité interfaciale de ces derniers, peut influencer sur la stabilité des émulsions formées. A partir de l'étude de 300 huiles différentes, Fingas et al.⁷⁶ ont montré que les émulsions E/H les plus stables sont en général obtenues lorsque la quantité de résine est légèrement supérieure à celle des asphaltènes.

VI. Les acides naphténiques : propriétés et influence sur la stabilité des émulsions.

Introduction de la problématique des émulsions eau/pétrole brut

Les acides naphthéniques désignent tous les acides carboxyliques de formule R-COOH d'un pétrole brut. Ils constituent une partie des résines dans la dénomination SARA^{77,78,32}. Le terme naphthénique renvoie aux naphtènes qui sont des hydrocarbures possédant des cycles saturés. Les acides naphthéniques sont donc par définition des acides carboxyliques dont la partie radicalaire contient des éléments cycliques saturés. Cependant d'autres structures ont pu être observées^{79,80}, comme par exemple des acides linéaires où le radical est en fait une chaîne hydrocarbonée aliphatique. On peut également trouver des squelettes polyaromatiques, proches de la structure des asphaltènes.

Les masses molaires des acides naphthéniques sont typiquement de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de g/mol. Quasiment tous les pétroles bruts en contiennent et la distribution massique des acides naphthéniques est étendue (figure 12) et propre à chaque huile⁸¹. Ces acides, qui proviennent de la biodégradation des hydrocarbures dans le réservoir⁸², peuvent être considérés comme des marqueurs biologiques liés au niveau de biodégradation ainsi qu'au degré de maturation des champs⁸³.

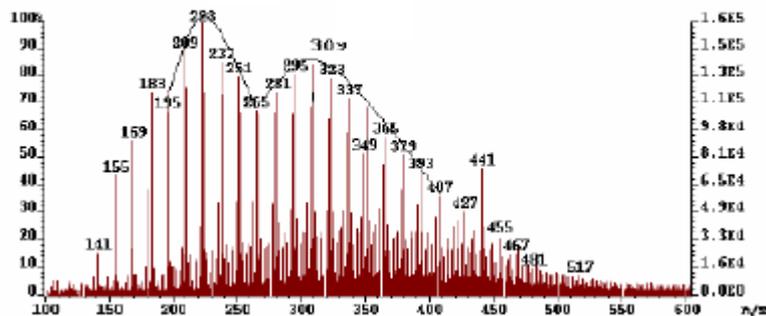


Figure 12 : Distribution massique d'acides naphthéniques provenant d'un brut anglais⁸⁴.

Du fait de leur structure, les acides naphthéniques présentent un caractère tensioactif. Ils contiennent une tête hydrophile (le groupement acide carboxylique) et une partie lipophile (squelette hydrocarboné). Ils sont donc susceptibles de venir s'adsorber à l'interface E/H et de favoriser la formation d'émulsions. Cependant, la variété de structures de ces molécules peut conduire à des activités interfaciales différentes. Selon Varadaraj et Brons⁸⁵, les acides naphthéniques qui ont une forte influence sur l'interface ont une masse molaire comprise entre 250 et 425 g/mol. Ces mêmes auteurs ont observé les émulsions les plus stables lorsque la majorité (80% ou plus) des acides était constituée par des acides primaires (l'atome de carbone de la fonction COOH n'est pas polysubstitué). Par ailleurs, la présence de polyacides

Chapitre 1

peut engendrer des comportements interfaciaux différents. D'après Pauchard et al.⁸⁶ les diacides peuvent s'adsorber à l'interface de manière beaucoup plus stable en créant un pont avec les sels présents dans l'eau (Ca^{2+} par exemple).

Au vu du caractère acido-basique de ces espèces, le pH de la phase aqueuse joue bien évidemment un rôle important dans leur activité interfaciale. L'effet du pH a été étudié par de nombreux auteurs^{87,88,89} qui observent tous la même tendance globale à savoir que l'augmentation du pH conduit à la diminution de la tension interfaciale E/H. La baisse de la tension interfaciale est expliquée par l'ionisation des acides naphthéniques et l'adsorption des espèces ionisées à l'interface. En effet, suivant le pH de l'eau, les acides naphthéniques se partagent sous leur forme acide R-COOH et sous leur forme basique R-COO⁻, appelée naphthénate. Plus le pH est élevé, plus l'équilibre est en faveur de la forme basique. Comme l'activité interfaciale augmente lorsque la partie hydrophile du tensioactif est ionisée, l'augmentation de la concentration de la forme ionisée à l'interface induit une baisse de la tension interfaciale. Certains auteurs ont cependant observé un minimum en tension interfaciale pour des pH intermédiaires. Rudin et al.⁸⁷ attribuent ce phénomène à un effet de synergie entre les acides naphthéniques et les naphthénates; les acides naphthéniques jouant le rôle de co-tensioactifs des naphthénates.

Une des particularités des naphthénates est qu'ils peuvent former, sous certaines conditions, des phases lamellaires cristallines pouvant être impliquées dans la stabilité des émulsions. Cette tendance a été montrée par Sjöblom et al.⁴ pour des systèmes eau/toluène dopés avec un couple acide naphthénique/naphthénate de sodium. Pour une certaine gamme de rapport acide/base, ces auteurs ont noté l'apparition de phases lamellaires cristallines formant des multicouches à l'interface dont l'épaisseur a été corrélée à la stabilité des émulsions correspondantes. La formation de phases lamellaires a également été rapportée par Szabo et al.⁹⁰ ainsi que par Taylor et al.⁹¹. Leurs travaux montrent également que les asphaltènes peuvent "rigidifier" l'interface en s'adsorbant à l'intérieur de la phase cristalline. On notera cependant, que la plupart de ces études ont été effectuées sur des cas modèles où un seul naphthénate était présent.

D'autres éléments bibliographiques mettent au contraire en évidence des propriétés déstabilisantes des acides naphthéniques et des naphthénates par rapport aux émulsions^{92,93}. Dans ce cas, il est rapporté que ces molécules diminuent la rigidité du film interfacial appréciée par des expériences de rétractation de gouttes. Le principe de ces expériences est de laisser vieillir dans l'eau une goutte d'huile gonflée à l'extrémité d'une pipette, puis de

diminuer brutalement son volume. Lorsque le film est suffisamment rigide, une « peau » plissée apparaît à la surface de la goutte. Ces peaux, observées pour des interfaces eau/solutions d'asphaltènes dans du toluène, disparaissent lorsque 1% (en masse) de naphténate de sodium est ajouté⁹³. Des observations similaires ont été faites en ajoutant des acides naphténiques⁹².

La diversité des structures et le caractère étendu de la distribution des acides naphténiques d'un brut réel rendent difficile l'extrapolation des travaux menés sur les cas modèles. Les interactions et compétitions à l'interface avec les autres molécules présentes dans le brut, en particulier les asphaltènes, doivent également être considérées.

Le caractère peptisant des acides naphténiques vis-à-vis des asphaltènes a été montré par plusieurs auteurs^{45,94}. Cependant, le mécanisme des interactions entre les deux types de molécules n'est pas clair. D'après Ostlund⁴⁵, le caractère basique des asphaltènes, dû aux hétéroatomes, favoriserait les interactions avec les acides pour former des complexes acides-asphaltènes stables en solution. Cette tendance à peptiser les asphaltènes conduit ainsi à la formation d'émulsions moins stables puisque les agrégats d'asphaltènes à l'interface sont de moindre taille et moins tensioactifs⁹⁵.

Du point de vue de l'interface, si les acides naphténiques peuvent baisser la tension interfaciale E/H et faciliter la formation d'émulsions, seuls, ils ne permettent pas en général de les stabiliser durablement^{74,75}. A contrario, les asphaltènes permettent de stabiliser fortement des émulsions en formant un film rigide entre l'eau et l'huile⁹⁶. Lorsque les deux espèces sont présentes, leur mécanisme d'action à l'interface n'est pas clair et la stabilité des émulsions correspondantes incertaine en raison de leur compétition à l'interface^{97,98}.

VII. Objectifs de la thèse.

L'étude bibliographique présente de nombreux éléments permettant d'identifier les asphaltènes et les acides naphténiques comme les acteurs importants voire majeurs de la stabilisation des émulsions E/H. Cependant, les mécanismes d'action à l'interface ne sont pas encore bien déterminés, et ce, en particulier dans le cas où des huiles pétrolières réelles sont utilisées.

Le caractère industriel de ce projet de recherche nous conduira à travailler avec des huiles réelles, sélectionnées pour leur caractère représentatif des huiles couramment rencontrées par nos partenaires en production et en raffinage. Afin d'évaluer l'influence des asphaltènes et des

Chapitre 1

acides naphthéniques sur la stabilité des émulsions formées, nous travaillerons non pas avec des solutions modèles mais avec ces mêmes bruts desquels nous aurons extrait les asphaltènes ou les acides naphthéniques.

Pour toutes ces huiles, complètes ou modifiées, une caractérisation physico-chimique sera effectuée. La stabilité des émulsions formées en fonction du pH sera ensuite étudiée. Pour ces différents systèmes, des expériences aux interfaces seront réalisées comprenant la mesure de la tension interfaciale dynamique E/H ainsi que l'étude rhéologique de ces mêmes interfaces.

Les principaux objectifs de cette thèse sont :

- voir si des corrélations entre la stabilité des émulsions E/brut et les propriétés des interfaces correspondantes peuvent être mises en évidence,
- obtenir des informations sur le rôle des asphaltènes et des acides naphthéniques dans la stabilité de ces émulsions.

Du point de vue industriel, un objectif important est d'améliorer la compréhension des mécanismes interfaciaux responsables de la stabilité des émulsions E/H de façon à pouvoir anticiper les problèmes d'émulsions créés par tel ou tel brut et/ou être capable de mieux y remédier.

Chapitre 2 : Caractérisation des huiles brutes

Caractérisation des huiles brutes

Comme nous l'avons vu dans la revue bibliographique, la nature de l'huile peut fortement impacter la stabilité de l'émulsion formée. C'est particulièrement le cas pour les émulsions pétrolières qui, pour certains bruts, se séparent rapidement et pour d'autres ne se séparent "jamais" complètement bien qu'elles aient été formées dans des conditions similaires. L'objectif principal de ce chapitre est d'établir une caractérisation détaillée des bruts d'étude. Les éléments constitutifs de la "carte d'identité" de chaque huile seront comparés aux critères utilisés par Total pour classer les huiles selon leur tendance à former des émulsions E/H stables.

Dans une première phase, six pétroles bruts ont été choisis pour leur représentativité d'huiles produites par Total et/ou couramment traitées par la raffinerie de Gonfreville. Un critère important était que certaines de ces huiles présentent des problèmes de formation d'émulsions stables et d'autres non. Les bruts choisis ont été prélevés juste avant l'entrée du processus de raffinage. Ces six huiles seront nommées en fonction de leur provenance géographique, les noms exacts correspondant au gisement produit étant changés pour des raisons de confidentialité. Trois huiles proviennent d'Afrique de l'Ouest notées *WestAf 1*, *WestAf 2* et *WestAf 3*. Deux huiles provenant de mer du Nord notées *NorthSea 1* et *NorthSea 2*. Enfin une huile provenant d'Europe de l'Est notée *EastEur*.

Nous allons présenter pour chacune d'elles les caractérisations physicochimiques réalisées en amont des opérations de raffinage. Nous regarderons à part les résultats relatifs aux acides naphthéniques et aux asphaltènes puisque ces deux types de molécules semblent fortement impliqués dans le processus de stabilisation des émulsions eau/brut. Ces différentes caractérisations nous permettront de classer les six huiles selon des critères établis par Total, et de finalement en retenir deux que nous étudierons plus en détail dans la suite du projet.

I. Caractérisation physicochimique.

Les grandeurs physicochimiques généralement utilisées par les pétroliers pour caractériser les pétroles bruts sont la masse volumique, le degré API*, la viscosité, la teneur en calcium, la teneur en soufre et la SARA. Bien que la base de données de Total des caractéristiques des différentes huiles produites et/ou raffinées soit mise à jour régulièrement, la composition de l'huile change au cours de la production. Compte tenu de la nouveauté des lots réceptionnés,

* $^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15^{\circ}C}} - 131,5$ avec $d_{15^{\circ}C}$ la densité de l'huile mesurée à 15 °C.

Chapitre 2

nous avons procédé à une nouvelle caractérisation complète des bruts. La plupart de ces expériences de caractérisation ont été réalisées au CERT de Gonfreville.

Le tableau 1 présente les résultats des caractérisations effectuées sur les six bruts d'étude (les données entre parenthèses correspondent aux résultats obtenus pour une caractérisation antérieure faite par Total en 2007).

Brut	Masse volumique	°API	Viscosité	%soufre^c	Calcium^d
	à 15°C^a		à 70°C^b		
Unité	kg/m³	-	mm²/s	%mass	mg/kg
WestAf 1	913,6 (916)	23,4	13,31	0,513 (0,514)	1 (14)
WestAf 2	887,3 (886)	28	9,519	0,349 (0,35)	<1 (3)
WestAf 3	826,1 (867)	39,8	1,473	0,085 (0,129)	<1 (2)
EastEur	871,4 (868)	30,9	4,308	1,45 (1,314)	<1 (3)
NorthSea 1	843,2 (835)	36,3	2,335	0,288 (0,257)	3 (1)
NorthSea 2	918,1 (917)	22,6	12,53	0,389 (0,387)	15 (100)

^a déterminée selon la norme NF ISO 12185

^b déterminée selon la norme NF ISO 3104

^c déterminée selon la norme ASTM D2622

^d déterminée selon la méthode IPC-MS

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des huiles.

Les grandeurs mesurées sont globalement proches de celles déterminées en 2007. La différence constatée au niveau de la teneur en calcium pour WestAf 1 et NorthSea 2 peut avoir plusieurs origines : les échantillons analysés proviennent du même champ mais de puits différents, ou bien la qualité de l'huile produite a changé en raison des traitements appliqués (injection d'eau, injection de produits chimiques...).

Les degrés API obtenus montrent que EastEur, NorthSea 1 et WestAf 3 entrent dans la catégorie des huiles légères ($^{\circ}\text{API} > 30$)¹ et que WestAf 1, WestAf 2 et NorthSea 2 sont des huiles intermédiaires ($^{\circ}\text{API}$ entre 20 et 30). Mis à part NorthSea 2, ces huiles ont une concentration faible en calcium. EastEur a une concentration en soufre beaucoup plus élevée que les autres bruts, et WestAf 3 beaucoup plus faible.

Une analyse "SARA" de chaque brut a été réalisée. Comme nous avons pu le voir dans la partie introductive, cette analyse permet au pétrolier de quantifier les proportions de saturés, aromatiques, résines et asphaltènes présents dans le brut. Elle fournit en quelque sorte une image de la "qualité" de l'huile produite. En production, les résultats de l'analyse SARA

Caractérisation des huiles brutes

peuvent être utilisés pour prévoir ou adapter l'équipement de production. Par exemple, une huile présentant une forte concentration en asphaltènes sera traitée de manière spécifique afin d'éviter la précipitation de ces derniers. En raffinage, ils donnent une première idée des produits de raffinage possibles et en quelle proportion ils seront produits.

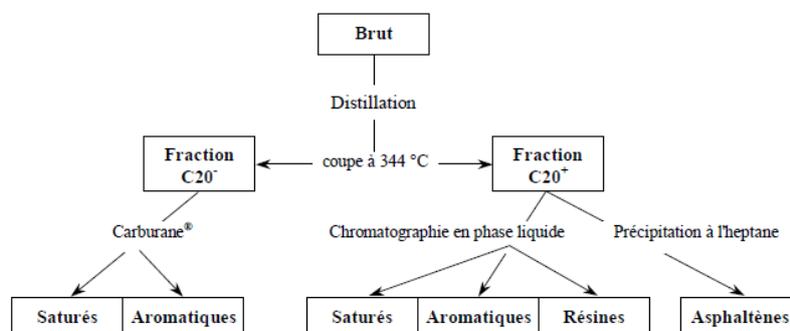


Figure 1 : Schéma simplifié de la coupe SARA¹⁶.

Le principe de la coupe SARA repose sur la séparation des différentes familles de composés chimiques contenus dans l'huile brute. Une distillation est d'abord effectuée pour séparer les composés légers des composés lourds. La température de la distillation étant fixée à 344 °C, la phase légère obtenue contient donc des molécules dont la température d'ébullition est inférieure à 344 °C (cela correspond peu ou prou aux molécules comprenant au plus 20 atomes de carbone) et la phase lourde celles dont la température d'ébullition est supérieure à 344 °C. La fraction lourde est ensuite diluée avec un excès d'alcane (dans un rapport volumique 40:1) de façon à faire précipiter les asphaltènes dont on mesure l'abondance. Le filtrat est quant à lui séparé en trois parties (saturés, aromatiques, résines) par chromatographie en phase liquide.

Les analyses SARA des huiles ont été réalisées au service analytique du CSTJF de Pau selon la norme ASTM D2007. Les résultats sont présentés dans le tableau 2 :

Brut	Distillat	Résidu	Asphaltènes C5	Saturés	Aromatiques	Résines
Unité	%wt	%wt	%wt	%wt	%wt	%wt
WestAf 1	11,1	88,9	2,8	46,1	41,3	9,9
WestAf 2	18,7	81,3	5	52	29,8	13,1
WestAf 3	38,7	61,3	0,7	63,9	31	4,4
EastEur	23,6	76,4	3,8	36,2	50,5	9,5
NorthSea 1	32,1	67,9	0,8	59,3	34,5	5,4
NorthSea 2	7,7	92,3	0,7	53,8	38,7	6,8

Tableau 2 : Résultats de l'analyse SARA des bruts d'étude.

Chapitre 2

Ces huiles présentent des caractéristiques très variées. Certaines produisent un distillat important (NorthSea 1, WestAf 3 et EastEur) et d'autres beaucoup moins (WestAf 1, WestAf 2 et NorthSea 2). Les proportions relatives de distillat produit sont concordantes avec le classement des bruts établi à partir de leur °API. Les proportions de saturés, aromatiques, résines et asphaltènes sont sensiblement différentes d'une huile à l'autre. WestAf 1, WestAf 2 et EastEur sont des bruts qui peuvent être qualifiés de moyennement asphalténiques. Ils ont néanmoins une concentration en asphaltènes 4 à 7 fois plus élevée que celle des autres bruts.

II. Caractérisation acido-basique.

L'étude bibliographique a montré que les acides naphthéniques, présents dans un grand nombre de bruts produits, jouaient un rôle important dans la formation et la tenue des émulsions E/H.

De façon à caractériser l'acidité des huiles étudiées dans cette thèse, des titrations potentiométriques et des mesures en infrarouges ont été effectuées sur chacune d'elles. Des expériences, dites "pHi/pHf", ont également été menées afin de qualifier les échanges acido-basiques entre l'huile et l'eau.

a. Titrations potentiométriques.

Les pétroliers quantifient souvent le caractère acido-basique d'un brut par ses indices d'acidité noté TAN (Total Acid Number) et de basicité noté TBN (Total Base Number) déterminés par titrations potentiométriques.

Le TAN correspond à la masse de KOH (exprimée en mg) nécessaire à la neutralisation de *l'ensemble* des acides contenus dans un gramme de brut. Dans ce travail, le TAN des huiles a été mesuré selon la norme ASTM D664 à l'aide d'un Titrateur Metrohm (Basic Titrino 794).

Les produits utilisés pour cette expérience sont :

- du toluène (grade analytique, Sigma-Aldrich),
- de l'isopropanol (grade analytique, Fisher Scientific),
- de l'eau déionisée (conductivité $< 10^{-1}$ $\mu\text{S}/\text{cm}$) provenant d'une station Millipore Milli-Q 185E,
- des pastilles d'hydroxyde de potassium (qualité Rectapur, Acros Organics),

Caractérisation des huiles brutes

- et de l'acide chlorhydrique (35% Rectapur, VWR).

Le protocole utilisé est le suivant :

- préparation d'une solution aqueuse de KOH à une concentration de 0,1 mol/l,
- dosage potentiométrique de cette solution en neutralisant 10 ml d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration 0,1 mol/l,
- dosage de l'acidité du mélange isopropanol/toluène/eau (50/49/1 % massique) avec la solution de KOH dont la concentration a été déterminée à l'étape précédente,
- titration potentiométrique de l'huile : environ un gramme d'huile est mélangé avec 100 ml de la solution isopropanol/toluène/eau. Le dosage potentiométrique de ce mélange donne le point d'équivalence chimique (tous les acides ont réagi avec le réactif basique). Le TAN de l'huile est ensuite calculé à partir de la relation :

$$TAN = \frac{(V_{eq} - V_{eq\ blanc}) \cdot C_{KOH} \cdot M_{KOH}}{m_{pétrole}}$$

Où V_{eq} est le volume (en l) de titrant à l'équivalence acido-basique, $V_{eq\ blanc}$ le volume (en l) de titrant à l'équivalence acido-basique pour le solvant seul, C_{KOH} la concentration en potasse de la solution titrante (en mol/l), M_{KOH} la masse molaire hydroxyde de potassium (en mg/mol) et $m_{pétrole}$ la masse de pétrole dosée (en g).

Les résultats de ces mesures sont consignés dans le tableau 3. Les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs du TAN mesurées en 2007. En ce qui concerne la précision de cette méthode, un écart inférieur à 0,2 unités est considéré comme non significatif.

Chapitre 2

Brut	TAN pot
Unité	mg KOH/g
WestAf 1	1,3 (1,3)
WestAf 2	0,6 (0,6)
WestAf 3	0,2 (0,5)
EastEur	0,1 (0,4)
NorthSea 1	0,1 (0,2)
NorthSea 2	3,2 (3,1)

Tableau 3 : Résultats du dosage potentiométrique de l'acidité des huiles.

Les résultats montrent que EastEur, WestAf 3 et NorthSea 1 ont une acidité très faible, WestAf 2 et WestAf 1 une acidité intermédiaire et NorthSea 2 une acidité élevée.

Le TBN correspond quant à lui à la masse d'acide perchlorique HClO_4 (exprimée en équivalents de potasse par gramme de brut) nécessaire à la neutralisation de l'ensemble des bases contenues dans un gramme de brut. Cet indice est déterminé avec la même technique que celle employée pour la détermination du TAN. La méthode de mesure est détaillée dans la norme ASTM D3896.

Les TBN obtenus pour les différents bruts sont consignés dans le tableau 4. La précision est identique à celle de la mesure du TAN. Les valeurs entre parenthèses sont issues d'une caractérisation faite par Total en 2008.

Brut	TBN
	mg KOH/g brut.
WestAf 1	2,7 (1,9)
WestAf 2	3,1 (3,1)
WestAf 3	1,4 (1,6)
EastEur	2 (1,5)
NorthSea 1	0,9 (1,2)
NorthSea 2	1,6 (2)

Tableau 4 : récapitulatif des mesures de TBN pour les huiles d'étude.

b. TAN Infrarouge (TAN IR).

Caractérisation des huiles brutes

Cette méthode permet de quantifier l'acidité organique de l'huile imputable aux acides carboxyliques.

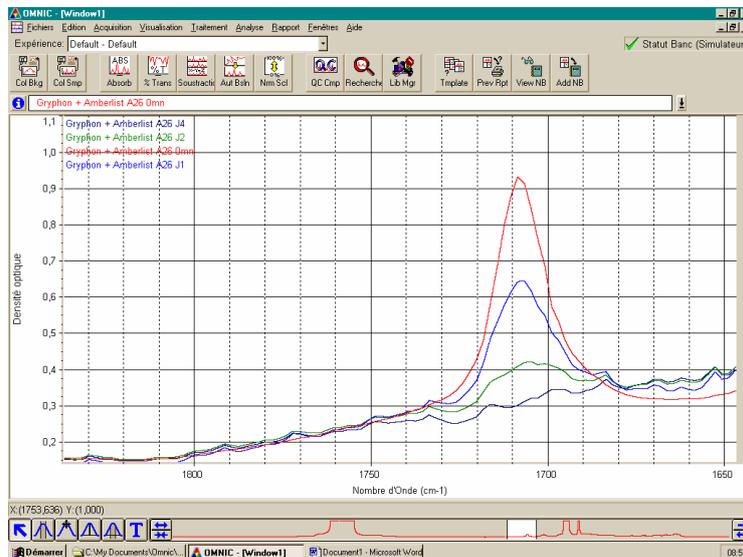


Figure 2 : Spectres IR de 4 huiles ayant une acidité organique différente.

Son principe repose sur la mesure de la bande d'adsorption dans l'infrarouge (IR) de la fonction chimique COOH qui est centrée sur une fréquence de 1708 cm⁻¹. Il existe une corrélation linéaire entre l'aire de la bande caractéristique et la concentration en acides de l'échantillon.

Avant de mesurer le TAN IR d'une huile, il convient tout d'abord d'établir une courbe d'étalonnage à partir des spectres IR de solutions de toluène de concentrations connues en acide organique. Le spectre IR du brut étudié est ensuite déterminé et l'acidité organique est directement calculée à partir de l'aire de la bande correspondant à la fonction COOH :

$TAN\ IR = k \cdot A$ où A est l'aire du pic correspondant à la fonction COOH et k le coefficient de proportionnalité entre l'acidité et l'aire du pic COOH déterminée à partir de la droite d'étalonnage.

La méthode a un seuil de détection de 0,2 mg KOH/g de brut. Au-delà de cette limite, la mesure est précise à 95%.

L'équipement utilisé pour réaliser ces analyses est un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de Thermo-Nicolet modèle AVATAR 360 FT-IR ESP possédant les caractéristiques suivantes :

- Épaisseur de la cellule de mesure : 0,2 mm

Chapitre 2

- Matériau de la cellule de mesure : KBr ou CaF₂
- Température : 22 °C ± 4 °C
- Limite de détection : 4000-400 cm⁻¹

Les valeurs des TAN IR des 6 huiles sont reportées dans le tableau 5 (les résultats entre parenthèses représentent les TAN potentiométriques)

Brut	TAN IR
Unité	mg KOH/g
WestAf 1	0,9 (1,3)
WestAf 2	0,4 (0,6)
WestAf 3	0,4 (0,2)
EastEur	<0,2 (0,1)
NorthSea 1	<0,2 (0,1)
NorthSea 2	3,1 (3,2)

Tableau 5 : Résultats des TAN IR pour les 6 huiles d'étude.

La quantité d'acides naphthéniques contenue dans EastEur ou NorthSea 1 est faible et en dessous du seuil de détection de la méthode.

Comme attendu, les valeurs obtenues pour le TAN IR sont globalement inférieures à celles du TAN potentiométrique. Les deux TAN sont cependant du même ordre, ce qui montre que l'acidité « carboxylique » est prépondérante dans l'acidité de ces bruts. Pour WestAf 3, le TAN IR est supérieur au TAN potentiométrique. Cette anomalie est probablement due à l'incertitude de mesure du TAN potentiométrique, ou à une réaction incomplète lors de la titration.

c. Courbes "pHi/pHf" : expériences et modèle simplifié

Ces expériences consistent à mesurer le pH initial (pHi) et le pH final (pHf) d'une solution aqueuse avant et après mise en contact avec le pétrole. Elles permettent de mettre en évidence les échanges acido-basiques entre le brut et la phase aqueuse en fonction du pH.

Les mesures de pH ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre Metrohm Basic Titrino 794.

Les produits utilisés pour ces expériences sont :

Caractérisation des huiles brutes

- de l'acide chlorhydrique (35% Rectapur, VWR),
- des pastilles d'hydroxyde de sodium (qualité rectapur, Prolabo).

Le protocole expérimental utilisé est le suivant : des flacons coniques en verre de 50 ml sont remplis avec 20 ml d'eau à pH désiré (pHi) et 20 ml de brut. Les flacons sont insérés dans un rack monté sur un balancier qui impose des renversements à une fréquence de 10 allers-retours par minute. Les flacons sont ainsi agités pendant 15 minutes (plusieurs durées d'agitation ont été testées (jusqu'à deux heures) et ont fourni au final des résultats similaires). Le pH de la phase aqueuse (pHf) est ensuite mesuré après un jour de décantation.

Le tracé des valeurs du pH final en fonction du pH initial permet d'obtenir les courbes dites "pHi/pHf". Les courbes "pHi/pHf" obtenues pour les différents bruts sont reportées sur la figure 3.

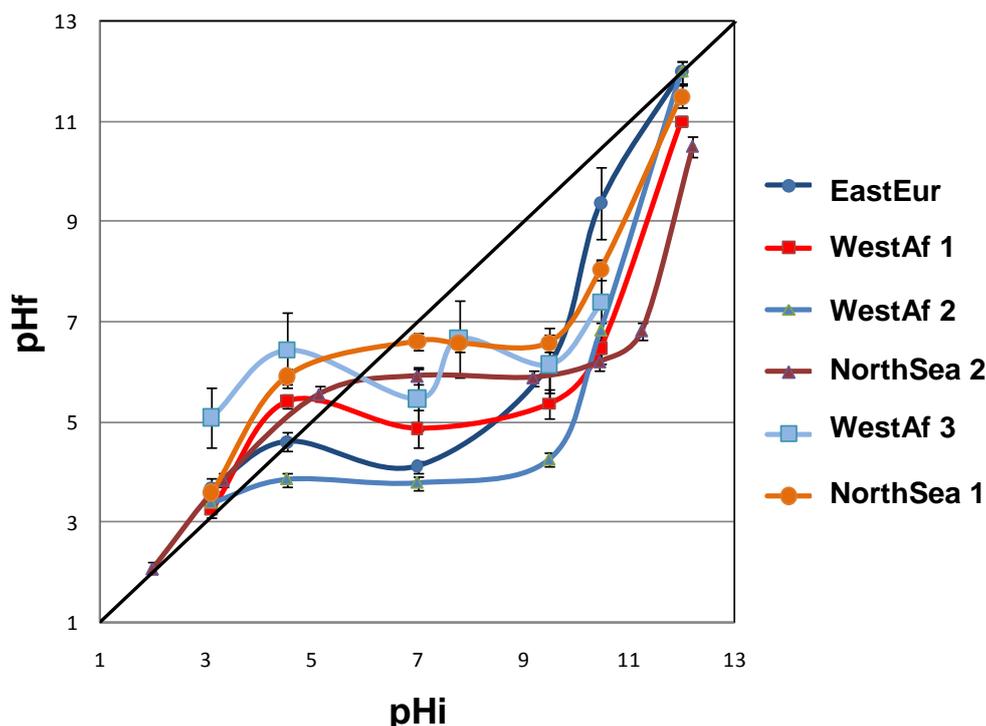


Figure 3 : Courbes "pHi/pHf" des différents bruts.

On remarque que chaque courbe présente un plateau en pHf compris entre 4 et 6,5. Cet effet tampon est imputé aux acides naphthéniques et à leurs bases conjuguées (les naphthénates) qui contrôlent le pH une fois passés dans l'eau ou adsorbés à l'interface. Les valeurs des pHf sur ces plateaux sont voisines du pKa moyen supposé des acides naphthéniques à savoir environ 5.

Chapitre 2

La dispersion des valeurs relevées résulte très probablement d'une composition et d'une distribution d'acides naphthéniques différentes d'un brut à l'autre.

Les courbes pHi/pHf montrent qu'il est possible de comparer les échanges acido-basiques entre les différentes huiles et l'eau contactée en considérant les valeurs du pHf obtenues au plateau. Le tableau 6 récapitule les valeurs des "pHf plateau" mesurées pour les 6 huiles d'étude. Les résultats entre parenthèses correspondent aux valeurs de l'ancienne caractérisation datant de 2007.

Brut	pHf plateau
WestAf 1	5 (6,8)
WestAf 2	4 (3,6)
WestAf 3	6,5 (4)
EastEur	4 (4,1)
NorthSea 1	6,5 (3,8)
NorthSea 2	6 (7,3)

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des "pHf plateau".

NorthSea 1, WestAf 3 et NorthSea 2 possèdent un "pHf plateau" voisin de 6, EastEur et WestAf 2 un pHf plateau de 4 et WestAf 1 un pHf plateau intermédiaire de 5.

Pour WestAf 2 et EastEur, les valeurs du plateau mesurées lors des deux campagnes restent très proches. En revanche, pour NorthSea 1 et WestAf 3, le pH du plateau est nettement plus élevé que lors de l'ancienne campagne de caractérisation. Enfin pour WestAf 1 et NorthSea 2, les valeurs récentes sont plus basses que lors de l'ancienne caractérisation. Ces différences reflètent un changement de la qualité des huiles produites entre 2007 et 2009.

Les résultats montrent qu'il n'y a pas de corrélation directe entre le contenu de l'huile en acides et la valeur du pHf plateau. En effet, NorthSea 1, WestAf 3 et NorthSea 2 ont des pHf plateaux voisins mais des TAN (potentiométriques et IR) radicalement différents (tableau 5). Les échanges acido-basiques entre l'huile brute et l'eau sont donc différents d'une huile à l'autre. Les molécules passant de l'huile vers l'eau sont par conséquent différentes (du moins en partie) en nature et en concentration selon l'huile considérée.

Ce phénomène d'échange acido-basique entre l'eau et le pétrole a été étudié par le biais d'un modèle simple reposant sur deux hypothèses fortes : la première consiste à considérer un acide naphthénique moyen et sa base conjuguée comme les seuls éléments acido-basiques du

Caractérisation des huiles brutes

système, la seconde étant que les coefficients de partage entre l'huile et l'eau pour les acides et les bases sont pris constants quel que soit le pH.

Les notations et unités utilisées sont :

- C_A : concentration initiale en acide dans l'huile (mol/l)
- C_B : concentration initiale en base dans l'huile (mol/l)
- C_{AH} : concentration en acide dans l'huile à l'équilibre (mol/l)
- C_{BH} : concentration en base dans l'huile à l'équilibre (mol/l)
- C_{AE} : concentration en acide dans l'eau à l'équilibre (mol/l)
- C_{BE} : concentration en base dans l'eau à l'équilibre (mol/l)
- X_A : coefficient de partage entre l'huile et l'eau pour l'acide, C_{AH} / C_{AE}
- X_B : coefficient de partage entre l'huile et l'eau pour la base, C_{BH} / C_{BE}
- X_E : fraction volumique en eau
- V : volume total du système (l)
- nA : quantité de matière d'acide (mol)
- nB : quantité de matière de base (mol)
- nNa^+ : quantité de matière de sodium (mol)

Les exposants « i » et « f » se réfèrent à l'état initial et final du système.

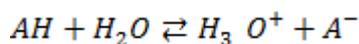
Les équations suivantes sont considérées :

- Bilan de matière sur le couple acide-base :

$$nA^i + nB^i = nA^f + nB^f$$

$$V \cdot (1 - X_E) \cdot (C_A + C_B) = V \cdot (1 - X_E) \cdot (C_{AH} + C_{BH}) + V \cdot X_E \cdot (C_{AE} + C_{BE}) \quad (1)$$

- Réaction acide-base pour l'acide naphtéinique :



$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H^+]}{AH}$$

$$K_a = \frac{C_{BE} \cdot [H^+]}{C_{AE}}$$

$$C_{BE} = C_{AE} \cdot 10^{pH - pK_a} \quad (2)$$

Chapitre 2

On peut donc exprimer la concentration en acide naphtéinique dans l'eau en fonction du pHf uniquement (à partir de (1) et (2)) :

$$(1 - X_E) \cdot (C_A + C_B) = (1 - X_E) \cdot (X_A C_{AE} + X_B C_{AE} \cdot 10^{pH - pK_a}) + X_E \cdot (C_{AE} + C_{AE} \cdot 10^{pH - pK_a})$$

$$C_{AE} = \frac{(1 - X_E) \cdot (C_A + C_B)}{(1 - X_E) \cdot (X_A + X_B \cdot 10^{pH_f - pK_a}) + X_E \cdot (1 + 10^{pH_f - pK_a})} \quad (3)$$

En utilisant les coefficients de partage entre l'eau et l'huile pour les acides ainsi que l'équation de réaction acide-base pour l'acide naphtéinique, on obtient les concentrations en acide et base pour les deux phases.

- Conservation du Sodium :

$$nNa_i^+ = nNa_f^+$$

$$nNa_{iE}^+ + nNa_{iH}^+ = nNa_{fE}^+ + nNa_{fH}^+$$

$$V \cdot X_E \cdot [OH^-]_i + V \cdot (1 - X_E) \cdot C_B = nNa_{fE}^+ + V \cdot (1 - X_E) \cdot C_{BH}$$

$$V \cdot X_E \cdot 10^{pH_i - 14} + V \cdot (1 - X_E) \cdot C_B = nNa_{fE}^+ + V \cdot (1 - X_E) \cdot C_{BH} \quad (4)$$

- Electroneutralité de la phase aqueuse à l'état final :

$$nNa_{fE}^+ + nH_{fE}^+ = nCl_{fE}^- + nA_{fE}^- + nOH_{fE}^-$$

$$nNa_{fE}^+ + V \cdot X_E \cdot [H_E^+]_f = V \cdot X_E \cdot [H_E^+]_i + V \cdot X_E \cdot C_{BE} + V \cdot X_E \cdot [OH_E^-]_f$$

$$nNa_{fE}^+ = V \cdot X_E \cdot 10^{-pH_i} + V \cdot X_E \cdot C_{BE} + V \cdot X_E \cdot 10^{pH_f - 14} - V \cdot X_E \cdot 10^{-pH_f} \quad (5)$$

En combinant (4) et (5), on obtient

$$X_E \cdot 10^{pH_i - 14} + (1 - X_E) \cdot C_B = X_E \cdot 10^{-pH_i} + X_E \cdot C_{BE} + X_E \cdot 10^{pH_f - 14} - X_E \cdot 10^{-pH_f} + (1 - X_E) \cdot C_{BH}$$

$$X_E \cdot 10^{pH_i - 14} - X_E \cdot 10^{-pH_i} = -(1 - X_E) \cdot C_B + X_E \cdot C_{BE} + X_E \cdot 10^{pH_f - 14} - X_E \cdot 10^{-pH_f} + (1 - X_E) \cdot C_{BH}$$

Caractérisation des huiles brutes

$$\begin{aligned} X_E \cdot 10^{2 \cdot \text{pHi} - 14} - X_E \\ = 10^{\text{pHi}} \cdot \{ -(1 - X_E) \cdot C_B + X_E \cdot C_{BE} + X_E \cdot 10^{\text{pHf} - 14} - X_E \cdot 10^{-\text{pHf}} \\ + (1 - X_E) \cdot C_{BH} \} \end{aligned}$$

En posant $A = 10^{\text{pHi}}$, on obtient l'équation du second degré suivante :

$$A^2 + b \cdot A + c = 0 \tag{6}$$

Avec :

$$b = \frac{\{(1 - X_E) \cdot (C_B - C_{BH}) + X_E \cdot (10^{-\text{pHf}} - 10^{\text{pHf} - 14} - C_{BE})\}}{X_E \cdot 10^{-14}}; \quad c = -10^{14}$$

Le pHi en fonction du pHf est obtenu en résolvant l'équation du second degré (6).

Les concentrations en acide et base du modèle peuvent être calculées en convertissant le TAN et le TBN dans les unités adéquates. Les coefficients de partage ont été fixés en utilisant deux références utilisant ce genre de modèle^{16,99}.

La figure 4 montre la courbe pHi/pHf calculée pour le système suivant :

- $X_E = 0,5$
- TAN : 1 ($C_A = 15$ mmol/l)
- TBN : 1 ($C_B = 15$ mmol/l)
- $\text{pKa} : 5$
- $X_A : 100$
- $X_B : 0,1$

Chapitre 2

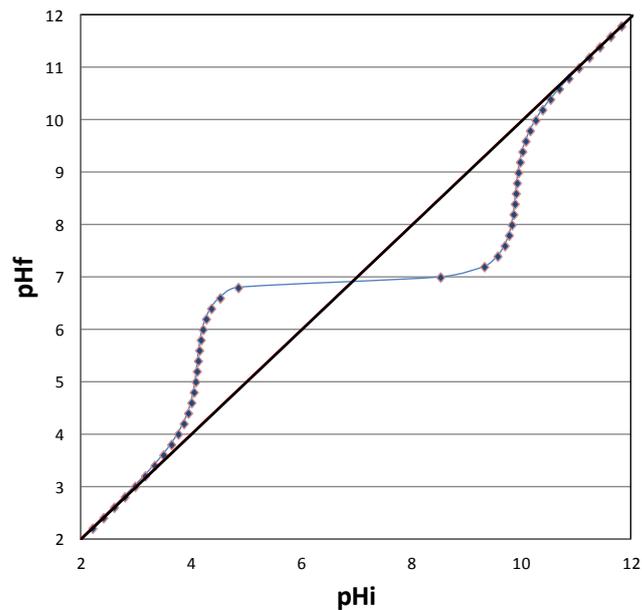


Figure 4 : Courbe pHi/pHf modélisée.

La figure 4 montre qu'avec les paramètres utilisés, une courbe pHi/pHf proche des courbes expérimentales peut être observée. On retrouve ici un pHf plateau de 7 qui est dû au coefficient de partage entre l'eau et l'huile pour l'acide. Plus on diminue ce coefficient, plus le pHf du plateau sera bas puisqu'il y aura plus d'acides dans l'eau.

Afin de vérifier la régularité du modèle, nous avons essayé de modéliser la courbe expérimentale obtenue pour WestAf 1.

La figure 5 présente les courbes pHi/pHf modélisée et expérimentale pour WestAf 1 obtenues avec les paramètres suivants :

- $X_E = 0,5$
- TAN : 1,3
- TBN : 2,7
- pKa : 4,5
- $X_A : 100$
- $X_B : 0,1$

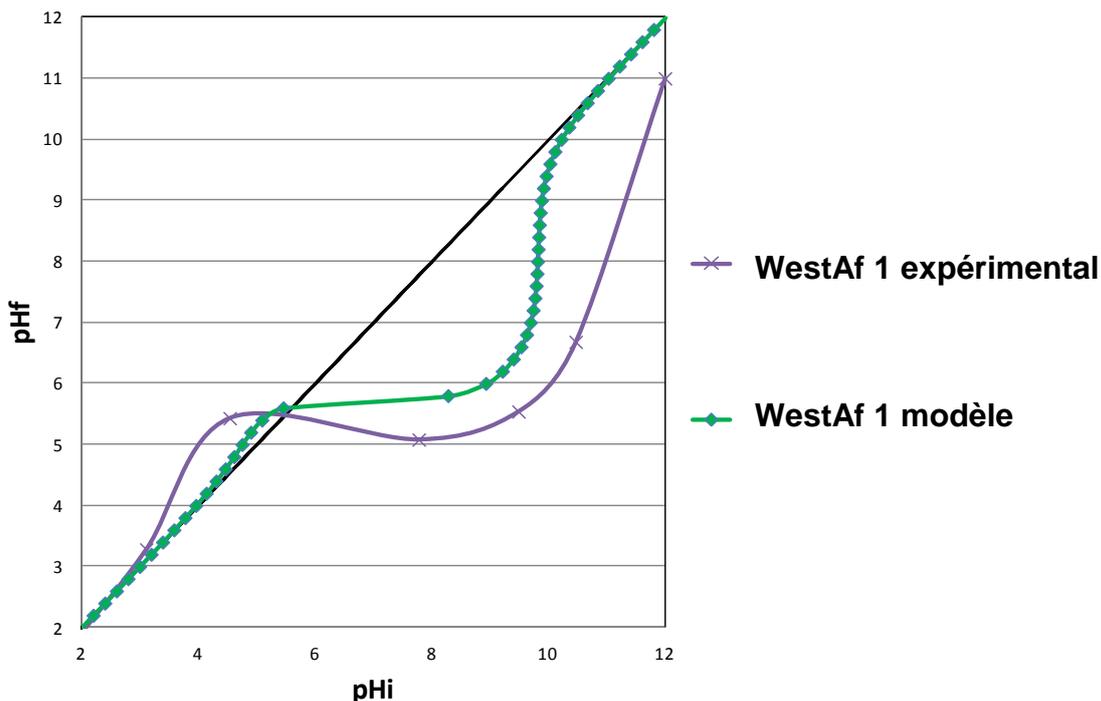


Figure 5 : Exemple de modélisation de la courbe pHi/pHf pour WestAf 1.

L'accord entre la courbe modélisée et la courbe expérimentale est plutôt bon puisque l'écart des valeurs des pHf plateau est inférieur à une demi-unité pH. La courbe modélisée est cependant globalement au-dessus de la courbe expérimentale. Une des raisons de l'écart constaté est que la valeur du TBN utilisé dans le modèle a été prise égale à celle du TBN mesuré expérimentalement (tableau 4). Or la valeur mesurée ne rend pas uniquement compte des naphtésates présents dans l'huile; la basicité de structures aromatiques à cycles condensés comme les structures pyrroliniques et pyridiniques, présentes dans des molécules faisant partie des résines ou des asphaltènes doit également intervenir dans cette valeur. L'accord entre les pHf plateau est en effet meilleur si on prend dans le modèle une valeur du TBN inférieure à celle mesurée.

Malgré des hypothèses restrictives, le modèle rend compte des échanges entre l'huile et l'eau assez correctement. Les acides naphténiques semblent donc bien les acteurs majeurs des échanges acido-basiques entre l'huile et l'eau rendus par les courbes pHi/pHf expérimentales.

III. Caractérisation des asphaltènes.

Il est reconnu que les asphaltènes jouent un rôle déterminant dans la stabilisation des émulsions pétrolières¹⁰⁰. Les études bibliographiques montrent que leur capacité à s'adsorber

Chapitre 2

aux interfaces E/H et à les stabiliser dépend en particulier de leur état d'agrégation dans la phase huileuse. Il est donc important de caractériser, en termes de stabilité, les asphaltènes présents dans chacune des huiles retenues.

En tenant compte de la forte affinité des asphaltènes pour les solvants aromatiques et de leur faible affinité pour les alcanes légers, Total a développé un test permettant de qualifier la tendance à précipiter des asphaltènes d'un brut. L'expérience, appelée notation ASCI (Asphaltene Stability Class Index), consiste à déterminer à partir de quelle composition un mélange de toluène et d'heptane entraîne la précipitation des asphaltènes présents dans l'huile. La méthode consiste à préparer 21 mélanges d'heptane et de toluène de compositions différentes (tableau 7) et d'attribuer à chaque mélange un nombre correspondant au % en masse de n-heptane divisé par 5.

Solution	n°0	n°1	n°2	...	n°18	n°19	n°20
Toluène (m%)	100	95	90	...	10	5	0
n-Heptane (m%)	0	5	10	...	90	95	100
Asphaltene solubility class Index (ASCI)	0	1	2	...	18	19	20

Tableau 7 : Composition des solvants pour la notation ASCI.

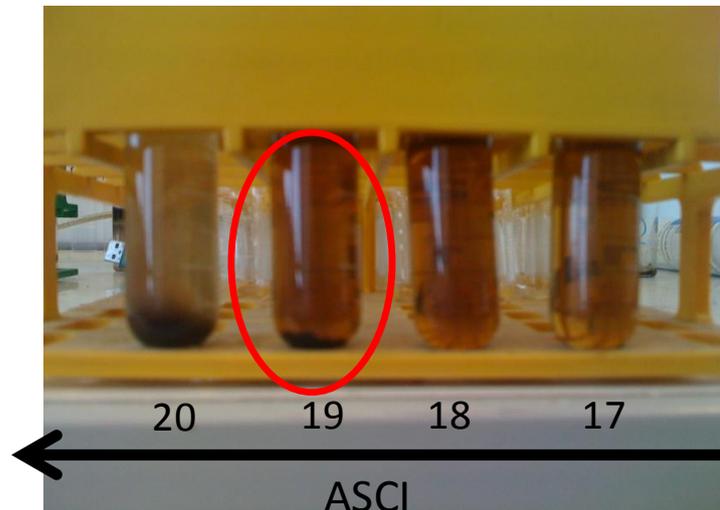


Figure 6 : Exemple illustrant la notation ASCI.

Quelques gouttes d'huile sont introduites dans des flacons en verre de 12 ml préalablement remplis avec la solution spécifique. Les flacons sont chauffés dans une étuve à 50 °C pendant 48 heures. Après 48 heures, des asphaltènes précipités sont visibles au fond de certains

Caractérisation des huiles brutes

flacons (figure 6). La note ASCI attribuée au brut correspond au plus petit numéro des flacons dans lesquels des asphaltènes précipités sont présents. Plus la note ASCI est grande, plus les asphaltènes du brut sont stables, c'est-à-dire plus la quantité d'alcane dans le mélange de solvants doit être élevée pour les faire précipiter.

Il convient de remarquer que l'expérience se déroule à dilution infinie (quelques gouttes d'huile dans 12 ml de solvant) afin de s'affranchir du pouvoir solvant du brut. En effet, si un brut possède beaucoup de composés aromatiques, il sera plus enclin à maintenir ses asphaltènes en solution. Le but de l'expérience est de caractériser uniquement la partie asphalténique de l'huile.

Les notes ASCI obtenues pour les 6 huiles sont reportées dans le tableau 8.

Brut	Note ASCI
WestAf 1	20
WestAf 2	19
WestAf 3	17
EastEur	14
NorthSea 1	20
NorthSea 2	19

Tableau 8 : Notes ASCI des bruts.

Mis à part EastEur, ces huiles contiennent des asphaltènes relativement stables puisque leur précipitation nécessite plus de 85 % d'heptane dans le mélange de solvants utilisé.

Chapitre 2

IV. Tableau récapitulatif.

Le tableau 9 récapitule les résultats des différentes caractérisations pour les 6 huiles d'étude.

Caractérisation analytique						
Brut	Densité a 15°C	Viscosité à 70°C	%soufre	Calcium		
Unité	kg/m³	mm²/s	%mass	mg/kg		
WestAf 1	913,6	13,31	0,513	1		
WestAf 2	887,3	9,519	0,349	<1		
WestAf 3	826,1	1,473	0,085	<1		
EastEur	871,4	4,308	1,45	<1		
NorthSea 1	843,2	2,335	0,288	3		
NorthSea 2	918,1	12,53	0,389	15		
Coupe SARA						
Brut	Distillat	Résidu	Asphaltènes C5	Saturés	Aromatiques	Résines
Unité	%wt	%wt	%wt	%wt	%wt	%wt
WestAf 1	11,1	88,9	2,8	46,1	41,3	9,9
WestAf 2	18,7	81,3	5	52	29,8	13,1
WestAf 3	38,7	61,3	0,7	63,9	31	4,4
EastEur	23,6	76,4	3,8	36,2	50,5	9,5
NorthSea 1	32,1	67,9	0,8	59,3	34,5	5,4
NorthSea 2	7,7	92,3	0,7	53,8	38,7	6,8
Caractérisation expérimentale						
Brut	TAN pot	TAN IR	Note ASCI	pHf plateau		
Unité	mg KOH/g	mg KOH/g	-	-		
WestAf 1	1,3	0,9	20	5		
WestAf 2	0,6	0,4	19	4		
WestAf 3	0,2	0,4	17	6,5		
EastEur	0,1	<0,2	14	4		
NorthSea 1	0,1	<0,2	20	6,5		
NorthSea 2	3,2	3,1	19	6		

Tableau 9 : Récapitulatif des résultats de la caractérisation des huiles d'étude.

V. Classement des huiles.

En raison des problèmes récurrents posés par les émulsions E/H en production et en raffinage, Total travaille sur les moyens d'identifier les bruts susceptibles de former des émulsions E/H stables. C'est pourquoi une classification des huiles, qui tente de corrélérer certaines caractéristiques des huiles déterminées en laboratoire aux problèmes d'émulsion constatés sur le terrain en production et lors du raffinage, a été mise en place. Le croisement de ces données (laboratoire et terrain) a permis à Total d'identifier 3 types de brut, notés respectivement 1, 1' et 2. Les caractéristiques déterminées en laboratoire retenues pour cette classification sont le pH plateau de la courbe pH_i/pH_f, la note ASCI, le TAN et la teneur en calcium. Le tableau 10 représente la classification opérée par Total sur un nombre important de bruts.

Brut	TAN	Ca	plateau pH _f	ASCI	Type
Unité	mg KOH/g brut	ppm	-	-	-
Middle east 1	0,4	1	3,6	12	1
W Aff (T) 1	0,6	3	3,6	17	1'
North Sea 1	0,2	1	3,8	13	1
North Sea 2	0,1	2	4	14	1
W Aff (T) 2	0,5	2	4	16	1'
Europe 1	0,4	3	4,1	14	1
North Sea 3	0,7	1	4,6	17	1'
North Sea 4	0,3	1	4,7	16	1'
Middle East 2	0,2	4	4,7	12	1
North Sea 5	0,4	35	6,1	16	2
W Aff 3	2,5	20	6,6	15	2
W Aff 4	0,5	8	6,2	19	2
North Sea 6	1,2	13	6,2	15	2
North Sea 7	2	5	6,8	15	2
W Aff (T) 5	1,3	14	6,8	18	2
Middle East 3	0,7	11	7	16	2
W Aff 6	3,1	100	7,3	19	2
Middle East 4	1,4	72	7,7	20	2

Tableau 10 : Classification de bruts suivant leurs caractéristiques.

Les bruts classés dans le type 1 ont un TAN faible (<1 mgKOH/g brut), une concentration en calcium faible (typiquement inférieure à 5 ppm), un plateau pH_f inférieur à 5 et une note ASCI relativement faible (inférieure à 15). Les bruts de type 1' ont les mêmes caractéristiques TAN et plateau pH_f, mais une note ASCI plus élevée.

Chapitre 2

Les huiles classées dans le type 2 présentent quant à elles un TAN et un plateau pHf plus élevés, une note ASCI supérieure à 15 et une concentration en calcium élevée.

L'expérience montre que les émulsions formées à partir des huiles de type 1 sont beaucoup plus stables que celles formées à partir des huiles des types 1' qui sont elles-mêmes plus stables que les émulsions E/brut de type 2.

VI. Choix des huiles d'étude.

Avant de commencer l'étude expérimentale conformément aux objectifs cités dans le chapitre 1, nous avons décidé, en accord avec nos partenaires industriels, de réduire le nombre de bruts sur lesquels seront menées nos investigations. En effet, le nombre d'expériences à réaliser avec 6 bruts étant trop important, nous avons convenu que seulement deux huiles, caractéristiques des groupes principaux 1 et 2 seraient étudiées en détail.

Brut	TAN pot	[Ca]	pHf plateau	Note ASCI	Problème
Unité	mg KOH/g	Ppm	-	-	d'émulsions*
WestAf 1	1,3	1	5	20	non
WestAf 2	0,6	<1	4	19	-
WestAf 3	0,2	<1	6,5	17	oui
EastEur	0,1	<1	4	14	oui
NorthSea 1	0,1	3	6,5	20	non
NorthSea 2	3,2	15	6	19	oui (pH>8)

Tableau 11 : Critères de classement pour les 6 huiles d'étude.

Le tableau 11 récapitule les valeurs des TAN, concentration en calcium, pH au plateau, note ACSI et les problèmes d'émulsions posés en raffinage pour les 6 huiles initialement retenues.

Au vu de ces informations, nous pouvons classer ces bruts comme suit :

EastEur est une huile de type 1. En effet, il est le seul à présenter les conditions suivantes : TAN bas, une note ASCI inférieure à 15, une concentration en calcium faible ainsi qu'un pHf plateau bas. Les retours du raffinage indiquent qu'il forme des émulsions E/H très stables.

* Retours d'expériences raffinage.

Caractérisation des huiles brutes

WestAf 2, NorthSea 1 et WestAf 3 se caractérisent par un TAN faible ou intermédiaire (pour WestAf 2), un pHf plateau bas (surtout pour WestAf 2) et une concentration en calcium quasi-nulle. Ils ont cependant une note ASCI élevée (supérieure à 15) ce qui les classe dans le type 1'. Nous n'avons pas de retour industriel pour WestAf 2. Pour WestAf 3, après décantation des émulsions, de grosses poches d'eau non coalescées apparaissent entourées de films interfaciaux visibles à l'œil nu. Aucun problème important n'a été reporté pour NorthSea 1.

Quant à WestAf 1 et NorthSea 2, ces deux huiles présentent une courbe pHi/pHf dont le plateau est élevé, une note ASCI très élevée et un TAN important. Enfin, leur teneur en calcium n'est pas nulle. Ils ne forment pas d'émulsions stables, sauf NorthSea 2 pour les pH supérieurs à 8. On peut donc considérer que ces bruts sont de type 2.

Les deux huiles représentatives retenues pour le reste de l'étude sont EastEur pour le type 1 et WestAf 1 pour le type 2. EastEur est non seulement le seul représentant des bruts de type 1 mais il est en plus traité en grande quantité par la raffinerie de Gonfreville. Concernant WestAf 1, il a été choisi entre NorthSea 1 et NorthSea 2 principalement car il est produit par Total.

VII. Conclusion.

Plusieurs expériences de caractérisation ont été menées permettant d'établir une "carte d'identité" de chacune des six huiles initialement retenues. Ces huiles légères ou intermédiaires ont des acidités diverses comprises entre 0,1 et 3,3 mg KOH/g brut. Leur concentration globale en asphaltènes est modérée (0,4 à 4 % massique) et leur note ASCI est comprise entre 14 et 20. Les expériences pHi/pHf ont mis en évidence des comportements acido-basiques différents avec des plateaux en pHf compris entre 4 et 6. Un modèle "simpliste" utilisant un couple unique acide naphtéinique/naphtéinate a permis de reproduire assez correctement les courbes expérimentales observées et donc de confirmer que les acides naphtéiniques du brut sont fortement impliqués dans les échanges acido-basiques entre le brut et l'eau mise en contact.

Une fois les caractérisations effectuées, nous avons classé ces huiles selon trois types en suivant une procédure établie par Total, qui vise à séparer les huiles selon certaines de leurs caractéristiques physicochimiques et leur capacité à former ou non des émulsions stables.

Chapitre 2

Suite à ce classement, nous avons finalement retenu pour la suite du travail les deux huiles les plus représentatives des huiles rencontrées par nos partenaires industriels en production et en raffinage. Nous reviendrons sur les autres huiles en fin de chapitre 4.

Caractérisation des huiles brutes

**Chapitre 3 : Stabilité des émulsions et rhéologie
interfaciale.**

Le but de ce chapitre est de quantifier, en fonction du pH, la stabilité des émulsions E/H formées à partir des deux bruts choisis précédemment et d'étudier les caractéristiques (tension interfaciale et module élastique) des interfaces E/H correspondantes. Ces dernières mesures nous permettront de mieux appréhender notamment l'adsorption à l'interface des tensioactifs naturels du brut venant de la phase huileuse ou bien de la phase aqueuse pour les plus hydrophiles d'entre eux. En effet certains composés présents dans le brut, comme les acides naphthéniques les plus légers, peuvent être transférés vers la phase aqueuse avant de s'adsorber à l'interface. Les résultats de cette étude permettront d'obtenir des informations quant à l'influence des espèces tensioactives hydrophiles et lipophiles des bruts sur la stabilité des émulsions E/H correspondantes.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons décrire le protocole utilisé pour quantifier la stabilité des émulsions et présenter les résultats obtenus en fonction du pH de la phase aqueuse. Dans la deuxième partie, nous présenterons le dispositif utilisé pour étudier les propriétés des interfaces E/H, et ferons des rappels théoriques permettant d'interpréter les résultats relatifs aux expériences de rhéologie interfaciale. Nous effectuerons des mesures de rhéologie interfaciale entre chaque brut et l'eau avec laquelle il était en contact lors de la fabrication des émulsions. Nous étudierons également les propriétés rhéologiques des interfaces - eau rejetée lors de la rupture de l'émulsion / cyclohexane - de façon à évaluer l'influence des composés passés dans l'eau lors du contact avec le brut sur le type d'interface formé. Ces expériences seront réalisées pour plusieurs pH.

I. Stabilité des émulsions E/brut.

a. Protocoles.

Avant d'étudier la stabilité des émulsions, il convient d'établir un protocole permettant de former des émulsions E/H de manière répétable. Par ailleurs, les émulsions formées doivent être suffisamment stables de façon à pouvoir réaliser des comparaisons, mais pas trop stables afin de pouvoir apprécier la stabilité dans des durées raisonnables.

Un paramètre important à fixer avant de fabriquer une émulsion concerne les proportions d'huile et d'eau. Les ratios E/H rencontrés en production et raffinage sont très variables et peuvent aller de quelques pourcents à plusieurs dizaines de pourcents suivant la quantité de brut à traiter, ses caractéristiques ou sa propension à former des émulsions stables. Dans ce

Chapitre 3

travail, afin de faciliter la comparaison des différents systèmes entre eux, nous avons choisi de fixer le ratio E/H à 1.

Dans une étude préliminaire, les émulsions ont été formées par agitation manuelle de flacons coniques de 50 ml contenant la phase aqueuse et l'huile à émulsionner. Ce protocole nous a permis de constater, malgré un manque de reproductibilité certain, que les émulsions formées avec EastEur présentaient une stabilité beaucoup plus importante que celles formées avec WestAf 1.

Dans le but d'améliorer la reproductibilité de ces expériences, une émulsification mécanique, à l'aide d'une turbine (Ultraturrax modèle T25 muni d'une tige de dispersion de 10 mm de diamètre), a été choisie.

L'amélioration du protocole s'est basée sur le mode opératoire décrit par D. Arla dans sa thèse¹⁶. Afin de faciliter la formation d'émulsions E/H, l'eau est ajoutée "en filet" à l'huile (le long de la tige de dispersion), à mesure de 5 ml toutes les 10 secondes, durant l'agitation. Une fois l'eau introduite en totalité, la tige d'agitation est déplacée horizontalement et verticalement afin d'augmenter l'homogénéité de l'émulsion. La durée totale de l'émulsification est d'une minute. Le montage expérimental est décrit dans la figure 4.

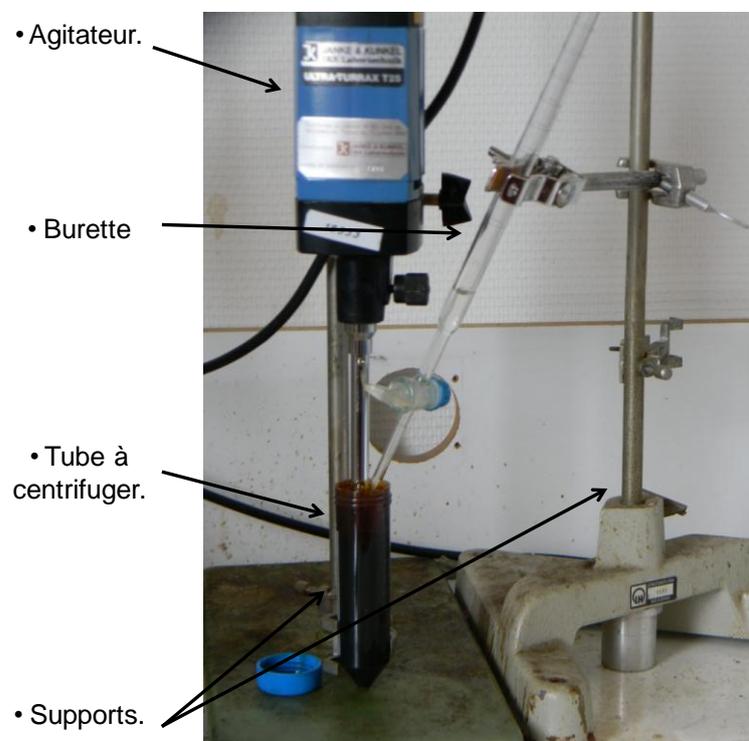


Figure 4 : Procédé expérimental d'émulsification.

Stabilité des émulsions et rhéologie interfaciale

Le type de l'émulsion (E/H ou H/E) formée est alors déterminé par un test dit "test de la goutte"¹⁰¹ qui consiste à introduire une goutte de l'émulsion respectivement dans de l'eau et dans de l'huile (ici de l'heptane). Si la goutte d'émulsion se disperse dans l'eau mais ne se disperse pas dans l'huile alors l'émulsion est de type H/E. Dans le cas contraire, elle est de type E/H (figure 3).

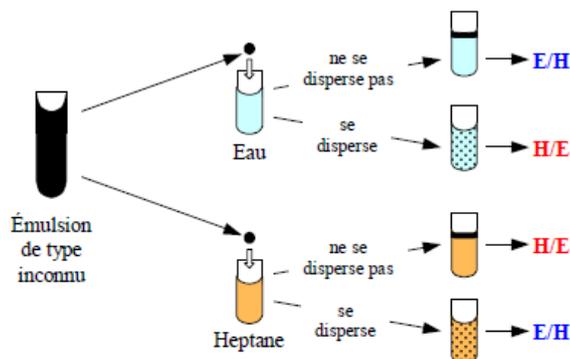


Figure 3 : Détermination du type d'émulsion créé¹⁶.

L'étude des paramètres expérimentaux a conduit à fixer les conditions de fonctionnement suivantes :

- Vitesse d'agitation de la turbine : 10000 tr/min.
- Temps d'agitation total : une minute.

L'observation au microscope d'une goutte d'émulsion (eau pure/EastEur) placée entre des lames porte-objet et couvre-objet a montré une certaine polydistribution de la taille des gouttelettes d'eau. Globalement, le diamètre des gouttelettes est compris entre quelques μm et une trentaine de μm .

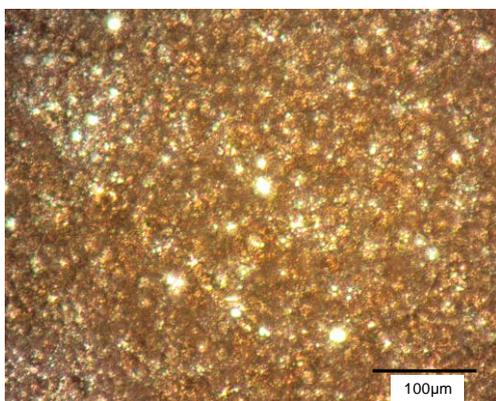


Figure 4 : Observation microscopique d'une goutte d'émulsion eau pure/EastEur.

Chapitre 3

Concernant la stabilité des émulsions ainsi formées, les temps de décantation sont apparus relativement longs : de plusieurs heures à plusieurs jours suivant les systèmes. De manière à diminuer ces temps, les émulsions ont été par la suite toutes centrifugées (avec une centrifugeuse Hettrich 320 R Universal) à une vitesse de 4000 tr/min et une température constante de 30 °C. La stabilité de chaque émulsion a été alors évaluée en mesurant le volume d'eau rejetée en fonction du temps de centrifugation.

b. Résultats.

La stabilité des émulsions formées avec WestAf 1 et EastEur a été mesurée pour différents pH. Dans ces expériences, le pH initial (pHi) de la phase aqueuse a été imposé en ajoutant à de l'eau déionisée (conductivité $< 10^{-1}$ $\mu\text{S}/\text{cm}$) des pastilles de soude (qualité rectapur, Prolabo) ou de l'acide chlorhydrique (35% rectapur, VWR). Les figures 5 et 6 montrent l'évolution du pourcentage du volume d'eau rejetée en fonction du logarithme du temps de centrifugation. Chaque courbe expérimentale présentée est la moyenne de deux expériences réalisées dans les mêmes conditions.

Le pH de la phase aqueuse rejetée a systématiquement été mesuré en fin de manipulation. Ce pH correspond, aux incertitudes près, à celui obtenu lors de l'établissement des courbes pHi/pHf présentées dans le chapitre 2 (figure 3).

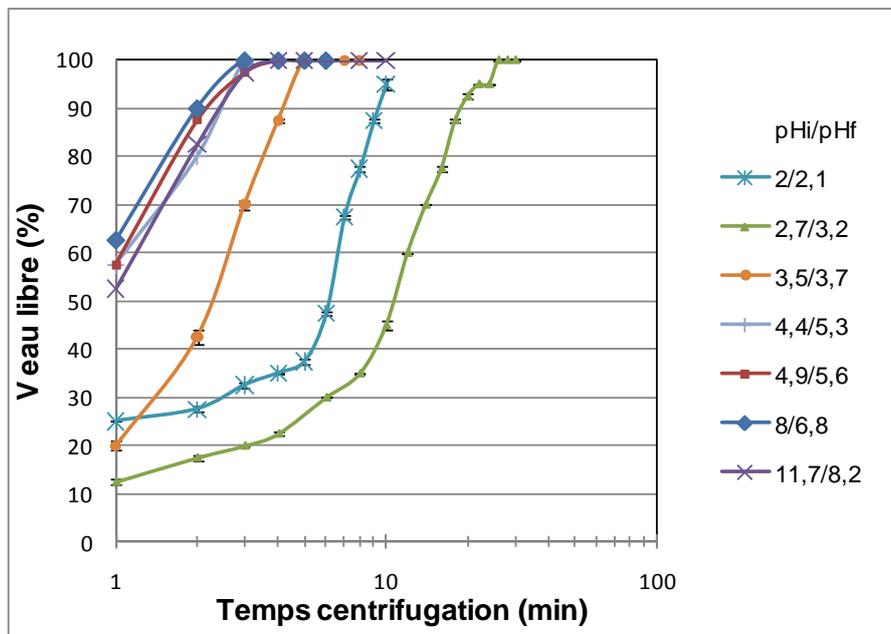


Figure 5 : Stabilité des émulsions eau/WestAf 1 en fonction du pH.

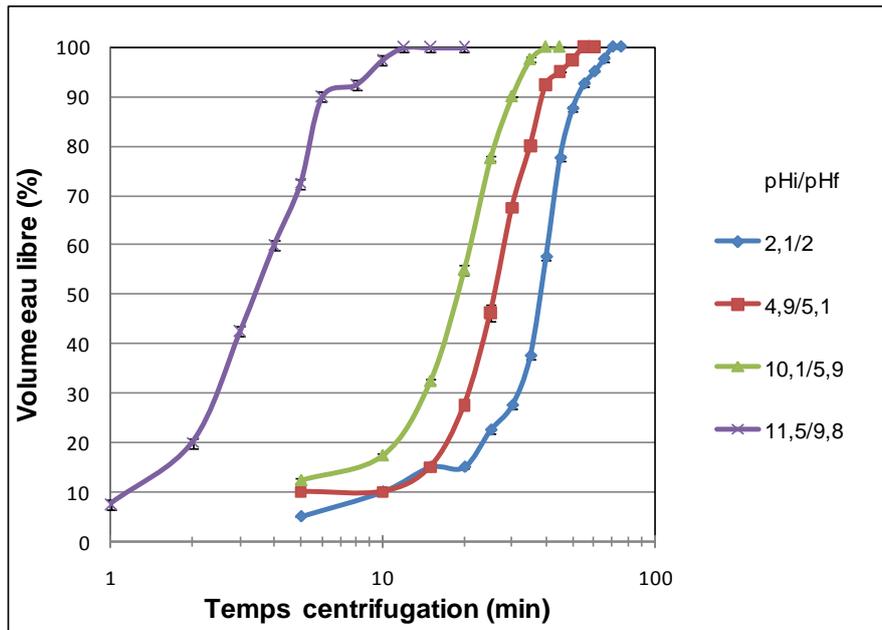


Figure 6 : Stabilité des émulsions eau/EastEur en fonction du pH.

Si les courbes obtenues ont une forme relativement similaire (celle de sigmoïdes), les temps nécessaires à la séparation des phases aqueuses et huileuses sont clairement différents d'un brut à l'autre, mais aussi souvent d'un pHf à l'autre. Ainsi, à pHf équivalent, la stabilité des émulsions d'EastEur apparaît nettement plus importante que celles des émulsions de WestAf 1. Globalement, l'augmentation du pH entraîne la formation d'émulsions moins stables (excepté pour WestAf 1 au pH acide).

Afin de pouvoir comparer la stabilité des émulsions de manière plus claire, le temps de demi-séparation, noté $t_{1/2}$, a été retenu comme critère de stabilité. Ce temps correspond au temps de centrifugation nécessaire à la séparation de la moitié du volume de la phase aqueuse initialement présent.

La figure 7 représente les temps de demi-séparation obtenus pour les deux bruts en fonction du pH final de l'eau. Ce pH est d'un point de vue industriel le pH d'intérêt puisque c'est le seul accessible à la mesure.

Chapitre 3

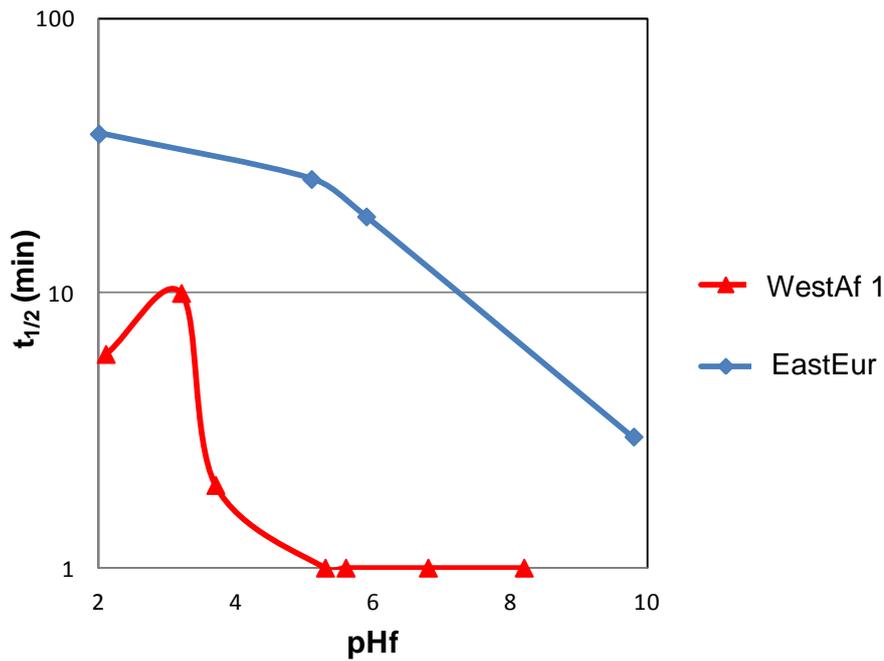


Figure 7 : Temps de demi-séparation en fonction du pH final pour les deux huiles d'étude.

Dans le cas d'émulsions très peu stables (exemple des émulsions eau/WestAf 1 à pH élevé), le temps de demi-séparation a été arbitrairement fixé à une minute bien que la séparation réelle du système atteigne plutôt 70% au bout d'une minute de centrifugation.

La figure 7 montre que WestAf 1 forme des émulsions nettement moins stables qu'EastEur à toutes les conditions de pH testées. Cette figure confirme bien que la stabilité des émulsions E/H diminue à mesure que le pH augmente. La diminution de stabilité observée pour les émulsions eau/WestAf 1 pour les pHf les plus acides ne sera pas explorée en détail car elle est située en dehors de la zone des pH d'intérêt pour le pétrolier (pHf compris typiquement entre 5 et 9).

Ces résultats montrent que l'ionisation des acides présents dans les bruts joue un rôle déterminant dans la stabilité des émulsions formées. Les résultats semblent aller dans le sens selon lequel, aux faibles pH, où peu ou pas d'acides sont ionisés et présents à l'interface, les asphaltènes seraient seuls responsables de la stabilité constatée. A mesure que le pH augmente, la quantité d'acides ionisés et leur concentration à l'interface croîtraient limitant ainsi l'accès à l'interface pour les asphaltènes. Le moindre pouvoir stabilisant des acides comparé à celui des asphaltènes^{74,75} entraînerait alors la formation d'émulsions E/H moins stables.

Ces résultats expérimentaux vont également dans le sens du classement des huiles fait dans le chapitre 2 selon lequel les bruts appartenant aux types 1 et 1' ont plus tendance à former des émulsions stables, au contraire des huiles de type 2.

II. Propriétés des interfaces - Éléments de théorie sur la rhéologie des interfaces.

La stabilité d'une émulsion E/H résulte de la difficulté qu'ont les gouttes d'eau à coalescer entre elles. Afin de caractériser ce phénomène à l'échelle microscopique et dans le but d'obtenir des informations sur l'origine de la stabilité des émulsions E/H fabriquées avec EastEur et WestAf 1, nous avons choisi de faire une étude détaillée des propriétés (en particulier rhéologiques) de l'interface entre une goutte de chaque huile et de l'eau, tout cela pour diverses conditions de pH.

Avant cela, nous présenterons quelques généralités sur les mesures interfaciales ainsi que les éléments théoriques nécessaires à l'analyse des résultats des expériences de rhéologie interfaciale.

a. Tension interfaciale.

Entre deux liquides immiscibles, la matière constitue un état hybride appelé interface possédant une énergie intermédiaire par rapport à celle des deux liquides purs. Cet excès d'énergie, proportionnel à l'aire A de l'interface vaut γA où γ est la tension interfaciale également appelée tension superficielle qui s'exprime en N/m ou J/m².

La valeur de la tension interfaciale entre deux fluides peut être déterminée à partir du profil d'une goutte d'un des deux fluides immergée dans l'autre. Dans notre dispositif expérimental, pour des raisons évidentes, la goutte était formée par l'huile et la phase environnante par l'eau; nous avons donc travaillé dans la configuration dite de la "goutte montante".

Le calcul de la tension interfaciale s'appuie sur l'équation de Laplace Young qui exprime la tension interfaciale en fonction des deux rayons de courbure R et R' de la goutte et de la différence de pression entre les deux phases :

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

Chapitre 3

La tension interfaciale s'exprime également en traduisant l'équilibre des forces physiques s'y appliquant à savoir, au niveau d'une section z (voir figure 9), la poussée d'Archimède de la partie haute de la goutte (de volume V) et la force de pression de Laplace exercée sur la section droite, que contrebalance la force de tension interfaciale appliquée sur le pourtour de la section. En projetant respectivement ces forces sur l'axe vertical Oz , il vient :

$$V(\rho_l - \rho_g)g + \pi x^2 \Delta P = 2\pi x\gamma \sin \theta$$

Où ρ_l et ρ_g désignent les masses volumiques de la solution aqueuse et de la goutte, et ΔP la surpression à la côte z donnée par :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R_0} - (\rho_l - \rho_g)g z \quad (2)$$

Où R_0 désigne le rayon de courbure à l'apex (sommet) de la goutte.

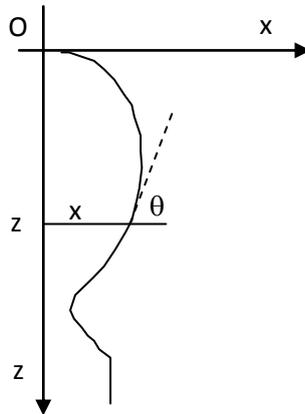


Figure 9 : Schéma d'une goutte en équilibre dans un liquide.

On trouve alors que la tension interfaciale est donnée par :

$$\gamma = \frac{(\rho_l - \rho_g)R_0^2 g}{\omega_b} \quad (3)$$

Où le nombre sans dimension $\omega_b = \frac{2\pi x R_0 (R_0 \sin \theta - x)}{V - z\pi x^2}$, appelé "nombre de Bond", caractérise

le rapport entre la poussée d'Archimède et la force de tension superficielle.

En pratique on cherche à travailler à des nombres de Bond de l'ordre de 0,2. Lorsque ω_b est plus petit, la goutte est trop sphérique et la détermination de γ qui en résulte a une incertitude élevée. Lorsque ω_b est plus grand (de l'ordre de 0,3), la goutte se détache, rendant la mesure de γ impossible.

b. Rhéologie interfaciale dilatationnelle.

i. Cas des tensioactifs insolubles.

La rhéologie interfaciale dilatationnelle consiste à étudier la variation de tension interfaciale en fonction de la variation d'aire. Elle permet d'obtenir des informations sur le type d'interface formé entre l'eau et l'huile et sur les interactions entre tensioactifs impliqués dans la création de cette interface.

Il existe plusieurs types de réponses de la tension interfaciale à une variation d'aire qui dépendent du type de film interfacial présent entre les deux fluides. On peut en particulier distinguer le film constitué de *tensioactifs insolubles* et celui composé de *tensioactifs solubles*.

Dans le cas de *tensioactifs insolubles*, l'augmentation de l'aire interfaciale entraîne une augmentation de la tension interfaciale (figure 10). Cependant, en raison de l'absence de tensioactifs solubles dans les phases adjacentes, l'interface ne relaxe pas et la valeur de la tension interfaciale d'équilibre augmente. Le phénomène est cependant réversible puisque si l'aire interfaciale est ramenée à sa valeur d'origine, la tension interfaciale revient également à sa valeur d'équilibre initiale (figure 10).

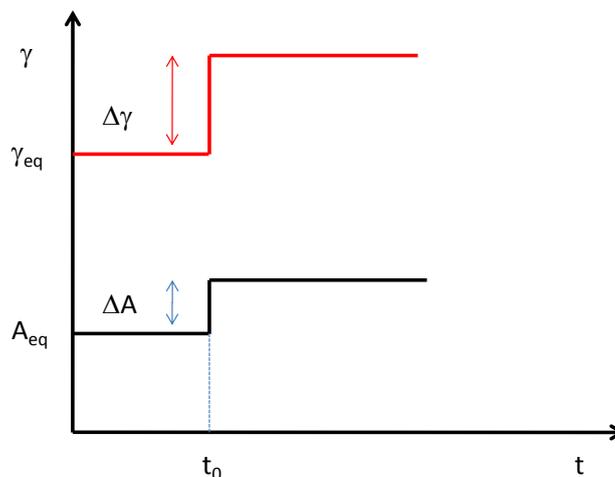


Figure 10 : Exemple d'interface non relaxante.

Chapitre 3

La réponse à une déformation élongationnelle peut être caractérisée par le module interfacial introduit par Gibbs comme étant la variation de tension consécutive à une variation relative de l'aire A :

$$E = \frac{d\gamma}{d \ln A} = A \frac{d\gamma}{dA} \quad (4)$$

Dans ce cas, l'interface est dite "fermée" car le nombre de tensioactifs adsorbés reste inchangé. Le taux d'occupation θ défini selon l'équation suivante est donc constant une fois la déformation maintenue (augmentation ou diminution de l'aire).

$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{eq}}$ avec $\Gamma = \frac{n}{A}$, où n est le nombre de molécules tensioactives, A l'aire et Γ_{eq} le recouvrement à l'équilibre (pour A_{eq}).

L'équation de Gibbs donnant l'expression du module interfacial en fonction de l'aire peut également être exprimée en fonction de la pression de surface Π définie comme la chute de tension interfaciale suite à l'adsorption de tensioactifs :

$$\Pi = \gamma_{e/h} - \gamma \text{ avec } \gamma_{e/h} \text{ la tension interfaciale sans tensioactifs.}$$

Lorsque le nombre de molécules tensioactives adsorbées est faible, la dépendance entre Π et A peut être modélisée à partir de l'équation des gaz parfaits à deux dimensions :

$$\Pi = \frac{nk_B T}{A} \text{ où } k_B \text{ est la constante de Boltzmann et } T \text{ la température absolue du système.}$$

On peut donc exprimer le module en fonction de la pression interfaciale selon l'équation suivante :

$$E = -A \frac{d\Pi}{dA} \text{ avec } \Pi = \theta k_B T \Gamma_{eq}$$

Soit encore :

$$E = -A \cdot k_B \cdot T \cdot \Gamma_{eq} \cdot \frac{d\theta}{dA} = -A \cdot k_B \cdot T \cdot \Gamma_{eq} \cdot \left(-n \cdot \frac{1}{\Gamma_{eq} \cdot A^2} \right)$$

Soit finalement :

Stabilité des émulsions et rhéologie interfaciale

$$E = E_{insoluble} = \frac{n \cdot k_B \cdot T}{A} = \Pi \quad (5)$$

Cette équation nous montre donc que dans le cas de tensioactifs insolubles, l'interface est caractérisée par un module élastique non relaxant constant. Si la déformation appliquée à l'interface est exercée de manière périodique, la fréquence de déformation ne peut influencer sur la valeur du module qui sera égale à la valeur d'équilibre du système.

ii. Cas des tensioactifs solubles.

Lorsque le film est constitué de *tensioactifs solubles* dans l'une des deux phases du système, l'augmentation de l'aire interfaciale induit une baisse de densité de tensioactifs adsorbés à l'interface, et donc, une augmentation de la tension interfaciale. Cependant, la tension interfaciale diminue au cours du temps (figure 11), et tend à rejoindre sa valeur initiale, suite à l'adsorption des tensioactifs présents en solution. Dans certains cas particuliers, notamment en présence de barrière à l'adsorption, la cinétique d'adsorption des tensioactifs induit une réponse exponentielle en tension caractérisée par un temps de relaxation τ . Nous nous référons à ce cas simple de relaxation pour dégager la notion de *module élastique complexe*. Cependant, il faut garder à l'esprit que suivant la présence ou non d'interactions et leur nature, il existe différents types de relaxation.

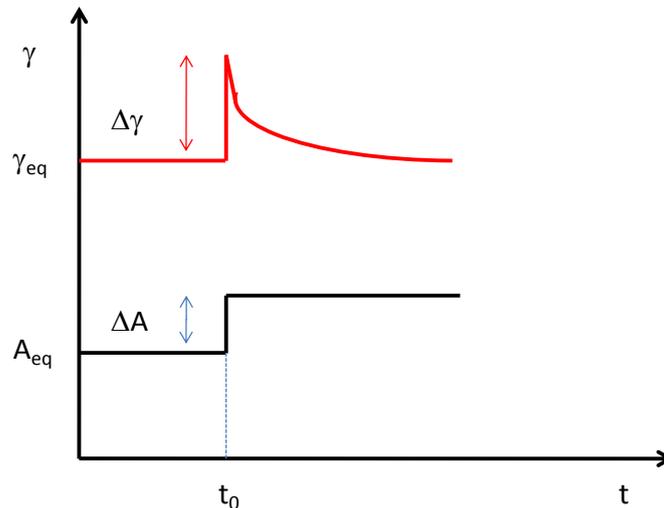


Figure 11 : Exemple d'interface relaxante.

En se référant à l'équation (4), on voit que suite à un incrément d'aire imposé à un instant donné, le module de Gibbs va décroître dans le temps pour les tensioactifs solubles. D'autre part, pour des variations sinusoïdales de faible amplitude, les phénomènes de relaxation

Chapitre 3

entraîneront un déphasage entre la variation temporelle de tension et la variation relative d'aire ce qui permet d'introduire un module élastique complexe.

En présence de tensioactifs solubles dans l'une (ou les deux) des phases adjacentes, le recouvrement de l'interface par les tensioactifs évolue dans le temps à mesure que les tensioactifs s'adsorbent. Le taux d'occupation de l'interface s'exprime à l'instant initial t_0 de la déformation selon l'équation suivante :

$$\delta\theta(t_0) = -n \cdot \frac{1}{\Gamma_{\text{eq}} \cdot A^2} \cdot \delta A(t_0)$$

En considérant une décroissance exponentielle de la tension interfaciale lors de son retour à sa valeur d'équilibre, on peut exprimer le taux de recouvrement en fonction du temps de relaxation τ_0 comme :

$$\delta\theta(t) = \delta\theta(t_0) \cdot e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} = -n \cdot \frac{1}{\Gamma_{\text{eq}} \cdot A^2} \cdot \delta A(t_0) \cdot e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}}$$

Soit :

$$\delta\theta(t) = -\theta(t) \cdot \frac{\delta A(t_0)}{A(t)} \cdot e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \quad (6)$$

Dans le cas d'une déformation harmonique, l'aire interfaciale s'écrit :

$$A(t) = A_{\text{eq}} + A_0 \cdot e^{i\omega t}$$

Où A_0 et ω sont l'amplitude et la pulsation des oscillations d'aire.

On obtient alors :

$$\frac{\delta A(t_0)}{dt_0} = i\omega \cdot A_0 \cdot e^{i\omega t_0}$$

Lorsque les matériaux sont soumis à des contraintes faibles, le principe de superposition de Boltzmann s'applique. Il prévoit que la réponse en tension à une contrainte A , somme de n contraintes, est la somme des n tensions correspondant à chaque déformation. En appliquant ce principe à notre système à t_0 entre 0 et t , il vient l'équation suivante :

$$\Delta\theta(t) = \int_0^t \delta\theta(t_0) \cdot dt_0 - i\omega \cdot A_0 \cdot \int_0^t \frac{\theta(t)}{A(t)} \cdot e^{-\frac{(t-t_0)}{\tau}} \cdot e^{i\omega t_0} \cdot dt_0$$

Stabilité des émulsions et rhéologie interfaciale

Dans le cas d'oscillations de faible amplitude, l'aire est équivalente à l'aire à l'équilibre. Le recouvrement peut donc être assimilé au recouvrement à l'équilibre. On peut alors écrire :

$$\Delta\theta(t) = -i\omega \cdot A_0 \cdot \frac{\theta_{\acute{e}q}}{A_{\acute{e}q}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot \int_0^t e^{-\frac{(1+i\omega\tau)t_0}{\tau}} \cdot dt_0$$

En intégrant et en simplifiant, il vient :

$$\Delta\theta(t) = -\frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} \cdot \frac{A_0 \cdot \theta_{\acute{e}q}}{A_{\acute{e}q}} \cdot (e^{i\omega t} - e^{-\frac{t}{\tau}})$$

En éliminant le terme transitoire correspondant à $e^{-\frac{t}{\tau}}$ et en introduisant $\Delta A(t) = A_0 \cdot e^{i\omega t}$, on obtient :

$$\Delta\theta(t) = -\frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} \cdot \frac{\theta_{\acute{e}q}}{A_{\acute{e}q}} \cdot \Delta A(t) \quad (7)$$

Dans le cas de faibles oscillations, on a :

$$\frac{\Delta\theta(t)}{\Delta A(t)} = \frac{d\theta(t)}{dA(t)}$$

On peut donc exprimer le module viscoélastique de la manière suivante :

$$E = -A \cdot \frac{d\Pi}{dA} = -A \cdot \frac{d\Pi}{dA} \cdot \frac{d\theta}{d\theta}$$

Soit encore :

$$E = \theta \cdot k_B \cdot T \cdot \Gamma_{\acute{e}q} \cdot \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} = \frac{n \cdot k_B \cdot T}{A} \cdot \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} = E_{insoluble} \cdot \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} \quad (8)$$

On en déduit les parties réelles et imaginaires du module viscoélastique notées E' et E'' :

$$E' = \frac{(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2} \cdot E_{insoluble} \quad (9)$$

$$E'' = \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \cdot E_{insoluble} \quad (10)$$

On peut également définir le déphasage du système :

$$\phi_{soluble} = \tan^{-1} \left(\frac{E''}{E'} \right) = \tan^{-1} \left(\frac{1}{\omega\tau} \right) \quad (11)$$

Chapitre 3

On peut finalement écrire :

$$E = E_{soluble} \cdot e^{i\phi_{soluble}} \text{ où } E_{soluble} = \frac{\omega\tau}{\sqrt{1+(\omega\tau)^2}} \cdot E_{insoluble} \quad (12)$$

Dans le cas d'une interface relaxante, le module d'élasticité peut donc être divisé en une composante réelle et une composante imaginaire correspondant respectivement à la composante élastique du système et à la composante visqueuse. On qualifie ce module de viscoélastique. Il apparaît que $E_{insoluble}$ est en fait le module limite de $E_{soluble}$, c'est à dire la valeur du module élastique à pulsation infinie, lorsque les tensioactifs n'ont pas le temps de relaxer.

iii. Cas général du liquide de Maxwell.

On peut généraliser le modèle précédent aux systèmes pour lesquels coexistent une multitude de temps de relaxation ou des relaxations non-exponentielles.

En considérant que le système interfacial peut être vu comme la somme d'un continuum de systèmes relaxant avec des temps caractéristiques τ et des élasticités limites respectives $E(\tau)$, on peut alors écrire que :

$$E = \int_0^{\infty} E(\tau) \frac{i\omega\tau}{1+i\omega\tau} d\tau \quad (13)$$

Cette équation donne le module élastique complexe lors d'une déformation harmonique de l'aire.

$E(\tau)$ peut être vu comme une fonction de distribution des temps caractéristiques du système.

Ainsi, pour calculer comment relaxe le module suite à une déformation initiale, il convient de

$$\text{résoudre : } E(t) = \int_0^{\infty} E(\tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d\tau .$$

iv. Cas du gel 2D au point de gel

L'interface peut parfois présenter un comportement intermédiaire qui n'est caractéristique ni d'un film solide ni d'une interface purement viscoélastique. C'est le cas du gel 2D au point de gel décrit par Winter et Chambon^{102,103}. Ce gel peut être vu comme un ensemble se trouvant

au seuil de percolation. Dans ce cas, la fonction de distribution des masses et des temps de relaxation des différents agrégats suivent des lois de puissance¹⁰⁴.

Winter et Chambon ont montré que les caractéristiques rhéologiques de cet état se déduisaient facilement des expériences de rhéologie (3D dans leur cas). Ils trouvèrent que pour des expériences d'oscillation, le module élastique et la phase (en degré) devaient nécessairement obéir à :

$$E = S \cdot \omega^n \quad (14)$$

$$\text{et } \phi = n \cdot 90^\circ \quad (15)$$

où S est la force du gel.

La présence de cet état de gel au point de gel a également été mis en évidence par Bouriat et al¹⁰⁵ pour des interfaces huile asphaltée/eau. Dans certains cas, la présence de ce gel a été corrélée à la stabilité des émulsions pétrolières E/H ¹⁰⁶.

Dans leur travail, Bouriat et al.¹⁰⁵, ont montré que la fonction de distribution de l'élasticité vis à vis des temps de relaxation était de la forme :

$$E(\tau) \propto \frac{1}{\tau^{n+1}} \cdot \quad (16)$$

On pourrait objecter que le calcul a été fait en supposant une distribution exponentielle des temps de relaxation et donc que cette distribution ne vaut que dans ce cas-là. Mais une particularité des distributions en lois de puissance est de donner un résultat invariant vis-à-vis des fonctions avec lesquelles elles sont convoluées. Ainsi, si on avait pris un module élastique complexe plus réaliste que celui de Maxwell (de Lucassen van den Tempel par exemple¹⁰⁷) dans l'équation (13), en utilisant l'équation (16), nous aurions retrouvé les équations (14) et (15).

c. Représentations graphiques de réponses rhéologiques d'une interface soumise à des variations d'aire sinusoïdales.

Les expériences de rhéologie interfaciale peuvent donc permettre de mettre en évidence plusieurs types de films ayant des caractéristiques physiques différentes.

Chapitre 3

La figure 12 montre l'exemple d'une interface viscoélastique. E et ϕ ont été calculés à partir des équations (11) et (12) pour $\omega\tau$ variant de 0,1 à 10 et avec $E_{\text{insoluble}} = 10 \text{ mN/m}$.

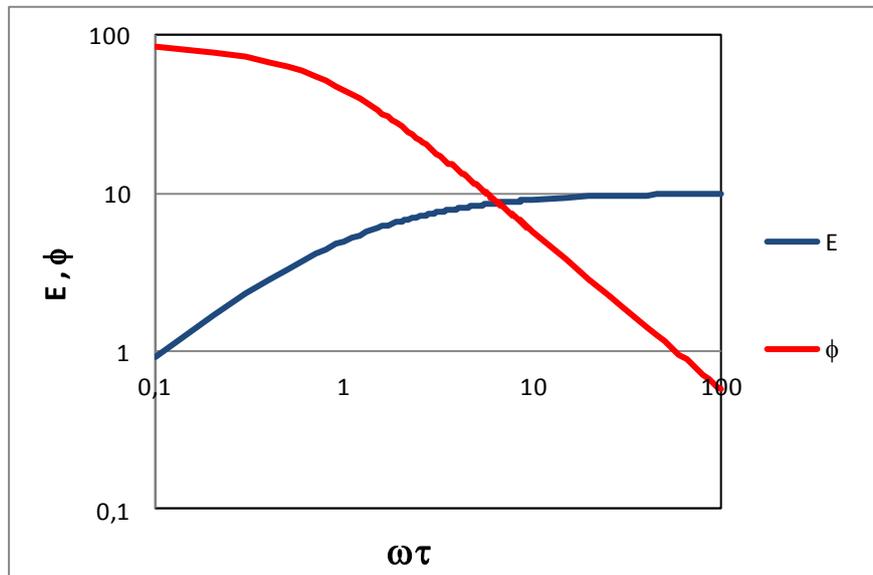


Figure 12 : Réponse rhéologique d'une interface viscoélastique.

On observe que les propriétés rhéologiques (E et ϕ) varient de façon importante avec la pulsation. Le déphasage est ici décroissant en fonction de la pulsation. Pour une faible pulsation la phase est maximale et vaut 90° , le film interfacial apparaît donc comme une interface purement visqueuse. En augmentant la pulsation, les molécules adsorbées ont moins de temps pour relaxer et on observe alors une augmentation du module élastique associée à une diminution du déphasage (interface viscoélastique). Pour les plus grandes pulsations, la relaxation n'est plus possible et le module élastique tend vers le module limite, ce qui est le signe d'une interface purement élastique.

Ce comportement rhéologique est dicté par le comportement individuel des tensioactifs présents à l'interface : il n'y a pas de potentiel d'interaction entre les tensioactifs d'où le qualificatif de gazeux pour ce type d'interface.

La figure 13 montre l'exemple d'un gel 2D au point de gel, en prenant en compte les équations (14) et (15) avec $S = 10 \text{ mN/m}$ et $n = 0,25$.

Dans ce cas, le module élastique est lié à la pulsation par une loi de puissance. Le déphasage est constant quelle que soit la pulsation et égal au déphasage théorique calculé par l'équation 13. Le déphasage constant et la variation particulière du module élastique sont dus à la polydistribution des temps de relaxation suivant une loi d'échelle. On attribue cela au

recouvrement de l'interface par des agrégats de tensioactifs dont les masses sont distribuées selon une loi de puissance : quelques très gros agrégats coexistent avec une quantité croissante d'agrégats de plus en plus petits.

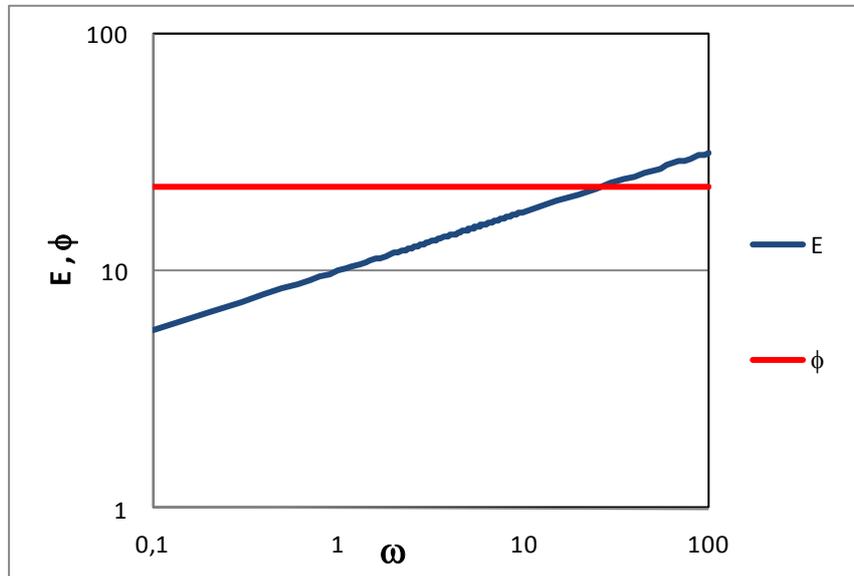


Figure 13 : Réponse rhéologique d'un gel 2D au point de gel.

Il existe également le cas d'une interface rigide constituée de tensioactifs formant une interface « solide » purement élastique. Dans ce cas, les modules élastiques sont très élevés et varient peu. De plus, les déphasages mesurés sont quasi-nuls.

d. Superposition temps-température pour un gel près du point de gel.

Une caractérisation plus fine d'un gel interfacial est possible grâce à la superposition temps-température. Cette méthode décrite par Sawyer et Perry¹⁰⁸ consiste à étudier la rhéologie de l'interface à plusieurs températures. Le but de la méthode est d'élargir artificiellement la plage de fréquences d'investigation. En effet, la variation de la température modifie la cinétique d'échange des tensioactifs entre les phases adjacentes et l'interface. En général, l'augmentation de la température d'un système accélère les échanges, ce qui revient, à température donnée, à augmenter le temps d'échange entre les phases et l'interface, c'est-à-dire à diminuer la fréquence des oscillations. La figure 14 représente différentes courbes rhéologiques du module élastique en fonction de la pulsation pour une solution d'asphaltènes dans l'eau à différentes températures.

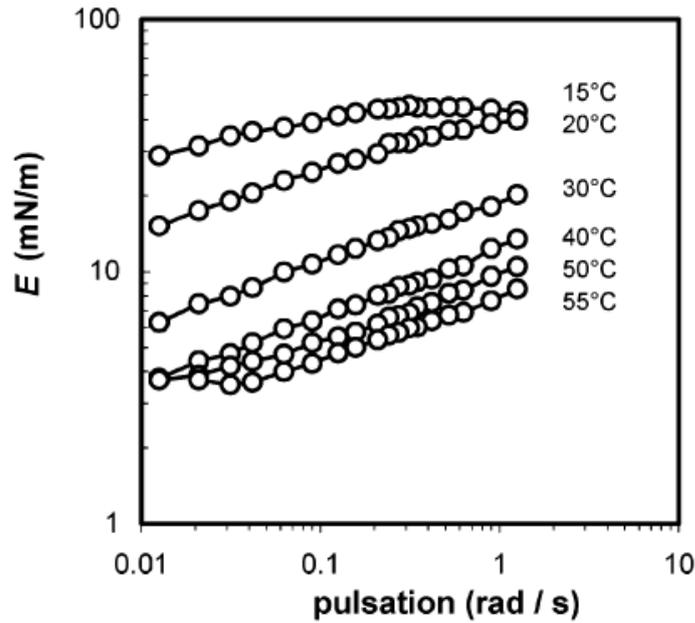


Figure 14 : Évolution du module élastique d'un système eau/cyclohexane asphalté en fonction de la pulsation pour des températures comprises entre 15 et 55°C¹⁰⁵.

Cette figure montre qu'il est possible de superposer les courbes à différentes températures en modifiant de manière adéquate l'échelle des abscisses. On choisit une température de référence (T_{ref}) et toutes les courbes sont superposées sur celle-ci en utilisant un facteur de glissement suivant l'abscisse noté a_T . Ce facteur de glissement est la valeur multiplicative des pulsations nécessaire à la superposition de toutes les courbes. Il est supérieur à l'unité pour une diminution de la température et inférieur à l'unité pour une augmentation de température. Il dépend de la température de mesure et il suit la loi de Williams Landel et Ferry¹⁰⁹ dans le cas du gel. Par conséquent, si le facteur de glissement est de 1 (pas de glissement) pour deux températures différentes, le système est insensible à la température comme le serait une interface gazeuse.

Une fois les superpositions effectuées, on obtient une courbe maitresse représentant la courbe rhéologique pour une gamme de fréquences plus étendue (figure 15).

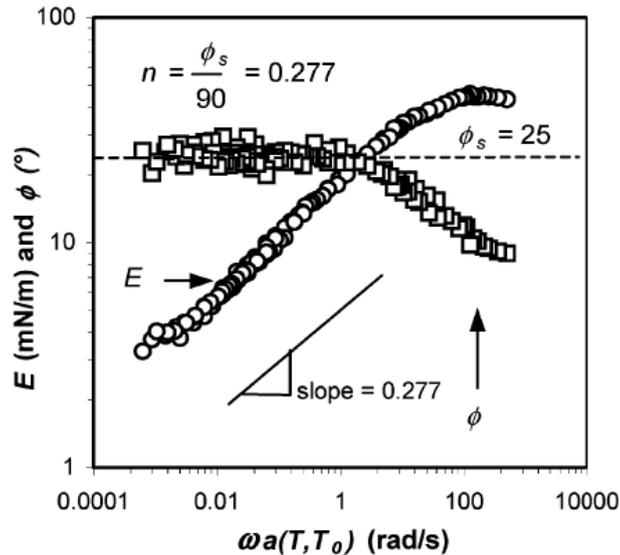


Figure 15 : Courbe maitresse représentant l'évolution du module élastique et du déphasage du système eau/cyclohexane asphalté en fonction de la pulsation réduite ωa^{105} .

La gamme de pulsations est donc plus étendue et on peut interpréter dès lors plus sûrement les mesures rhéologiques. La figure 15 montre l'apparition d'une transition vitreuse pour les pulsations les plus élevées. En effet, à partir de la pulsation réduite de 1, la phase s'écroule et le module élastique semble tendre vers une valeur limite. L'interface viscoélastique réagit donc comme un solide de Hooke, alors que la partie gauche nous montre qu'en fait, cet interface est un gel au point de gel.

Winter¹¹⁰ a étudié la superposition temps-température pour des solutions de polymères formant un gel interfacial. Il a remarqué que le facteur de glissement était impacté par l'écart entre la température de l'expérience et la température de transition vitreuse du polymère. En effet, plus le gel à la température de référence $T_{réf}$ est proche de la transition vitreuse, plus l'effet d'un changement de température sur la rhéologie interfaciale est grand. Par conséquent pour une température de mesure supérieure à $T_{réf}$, le facteur de glissement aura tendance à être très inférieur à 1. Dans le cas d'un gel éloigné de sa transition vitreuse à $T_{réf}$, le facteur de glissement sera proche de l'unité puisque la température aura moins d'influence sur l'interface.

On peut s'attendre logiquement à ce que la proximité ou non d'une transition vitreuse nous renseigne sur la « solidité » du gel 2D. En effet, Winter¹¹⁰ a montré que les relations (14) et (15) n'étaient pas seulement valides au point de gel mais aussi à proximité, c'est-à-dire pour les états pré-gel et post-gel.

Chapitre 3

Dans l'état pré-gel, le réseau de molécules n'est pas suffisamment formé pour qu'il y ait une transition vitreuse, i.e. pour que le réseau soit en voie de se figer. Le facteur de glissement doit donc être très proche de 1 (pas de glissement).

Dans l'état post-gel, un excès de liaisons entre les agrégats fige le gel ce qui le porte plus près de la transition vitreuse. Cela se traduit par un facteur de glissement plus proche de zéro.

III. Étude expérimentale des interfaces E/H.

a. Protocole expérimental.

Le dispositif expérimental utilisé pour réaliser les mesures aux interfaces est un tensiomètre dynamique Tracker commercialisé par la société Teclis. Un schéma de cet appareil est représenté sur la figure 16. Il comprend un système d'injection muni d'une seringue (dans notre cas de 250 μ l) et d'un pousse-seringue contrôlé par des servomoteurs commandés par le logiciel de mesure (Windrop Tracker), une cuve en verre de 8 ml, une source de lumière et une camera permettant de filmer en continu (à une fréquence maximale de 25 images par secondes) la goutte formée à l'extrémité du capillaire connectée à la seringue. Le logiciel de mesure permet de régler différents paramètres expérimentaux (volume de la goutte, fréquence des oscillations, ...) ainsi que les conditions d'acquisition (paramètres enregistrés, fréquence d'acquisition ...). La température de la cuve et de la seringue est contrôlée à l'aide d'une circulation de fluide caloporteur. L'ensemble du dispositif est placé sur une table antivibratoire.

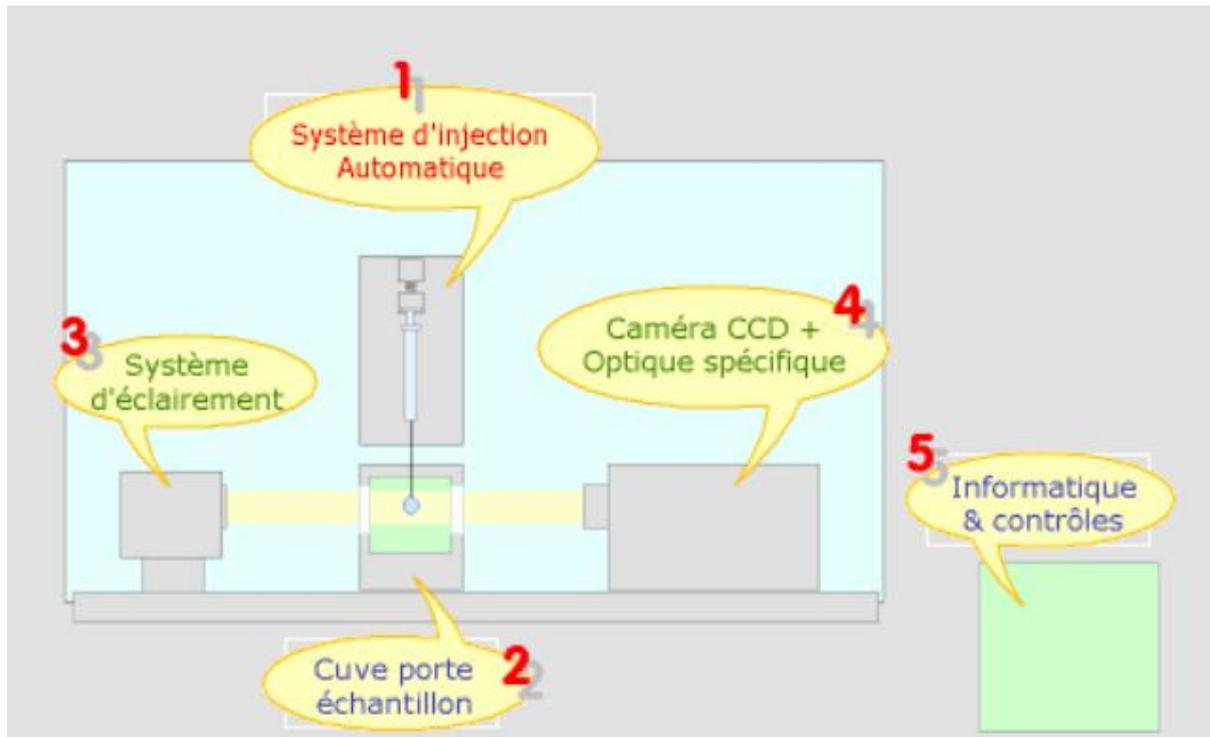


Figure 16 : Schéma de principe du tensiomètre (source : Teclis).

Dans nos expériences, la seringue contient la phase huileuse et la cuve la phase aqueuse. Le tensiomètre est par conséquent utilisé dans la configuration "goutte montante".

Le protocole utilisé pour préparer les mesures interfaciales est le suivant :

- une émulsion E/H est formée selon le protocole standard (paragraphe I) puis centrifugée pendant deux heures à une température de 30 °C,
- l'eau rejetée est prélevée via une seringue; si l'eau prélevée n'est pas suffisamment propre, elle est centrifugée jusqu'à obtenir une phase aqueuse limpide,
- cette eau est ensuite introduite dans la cuve du tensiomètre,
- une petite quantité de l'huile surnageant après rupture de l'émulsion est prélevée à l'aide de la seringue de 250 μ l,
- la cuve et la seringue sont intégrées au tensiomètre et on abaisse le support de la seringue de façon à plonger l'aiguille dans la cuve et à faire apparaître son extrémité dans le champ de la camera,

Chapitre 3

- une goutte d'environ 30 μl est gonflée à l'extrémité de l'aiguille.

Afin de proposer un protocole fiable, nous avons procédé à plusieurs expériences visant à tester et optimiser le protocole expérimental.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que les viscosités de WestAf 1 et d'EastEur permettaient de travailler sans dilution. En effet, si la viscosité de la goutte utilisée pour les expériences de rhéologie est trop importante, sa relaxation n'est plus dictée par les processus interfaciaux mais par la relaxation visqueuse tridimensionnelle, ce qui conduit à un module élastique complexe erroné. Les viscosités ainsi que les masses volumiques des deux huiles ont été mesurées à 30°C (tableau 1).

Huile	Viscosité	Masse volumique
-	cPo	kg/m³
WestAf 1	58,58	904,6
EastEur	10,50	864,7

Tableau 1 : Viscosités et masses volumiques des huiles d'étude.

Pour confirmer que la relaxation de ces gouttes d'huile est bien dictée par les processus interfaciaux, nous avons vérifié pour l'huile la plus visqueuse (WestAf 1) dans de l'eau à pH 5 et pour la période la plus courte ($T = 6$ s) que le module élastique était indépendant de l'amplitude des oscillations.

Amplitude	$\Delta A/A^*$	E
μl	%	mN/m
0,5	1	10,6
1	2	10,7
2	4	10,9
3	8	10,8
3,5	10	10,9

Tableau 2 : Variation du module élastique en fonction de l'amplitude des oscillations pour le système eau pure/WestAf 1.

Les valeurs du module élastique sont constantes sur la plage d'amplitudes étudiée.

* Variation relative de l'aire interfaciale A

Stabilité des émulsions et rhéologie interfaciale

Pour le reste de l'étude, la valeur de l'amplitude des oscillations a été fixée à 2 μl , ce qui implique une variation volumique de 6,7 %, soit une variation d'aire proche de 4 %.

Pour la mesure du module élastique en fonction du vieillissement de l'interface, nous avons fixé la période des oscillations à 20 secondes soit une fréquence de $5 \cdot 10^{-2}$ Hz.

Pour l'étude rhéologique à plusieurs fréquences, qui dans notre cas dure environ 2 heures, il convenait de s'assurer que le vieillissement de l'interface pendant la durée de l'expérience n'impactait pas de façon significative les valeurs des modules élastiques mesurées aux différentes fréquences. Pour cela, nous avons enregistré le module élastique d'une interface eau/WestAf 1 à pHf 5 sur une durée de 16 heures (figure 17).

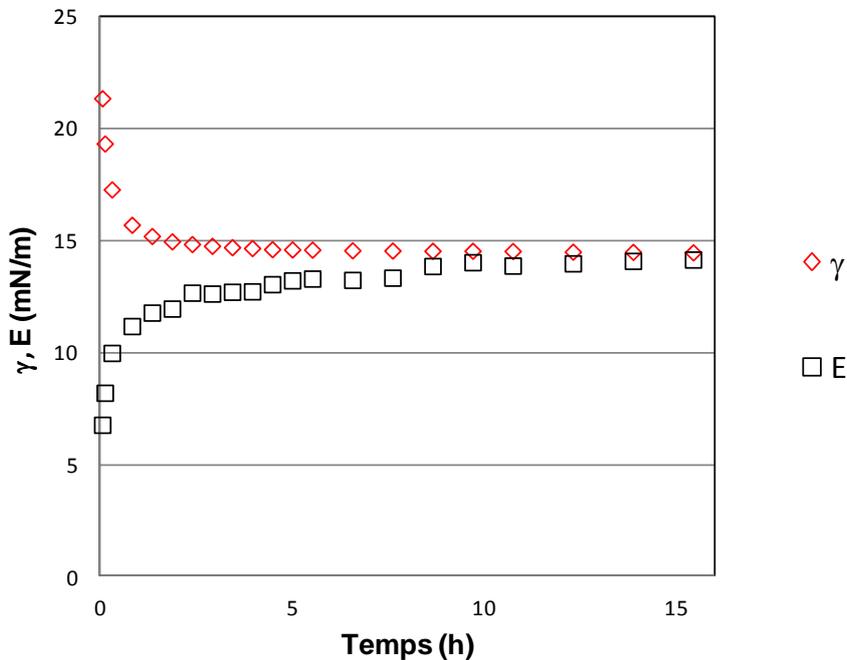


Figure 17 : Vieillissement de l'interface eau/WestAf 1 à pHf 5.

La figure 15 montre qu'au-delà d'une dizaine d'heures de vieillissement, le taux de variation du module élastique devient inférieur à 1%, ce qui permet de considérer que l'équilibre est quasiment atteint. Pour des raisons pratiques, nous avons choisi de fixer le temps de vieillissement à 16 heures.

Pour toutes les expériences de rhéologie, la température a été fixée à 30 °C. Cette température est identique à celle utilisée pour les mesures de stabilité des émulsions, afin de faciliter les comparaisons.

Chapitre 3

D'un point de vue opératoire, une fois la goutte gonflée au bout du capillaire, la tension interfaciale et le module élastique sont mesurés à intervalle régulier pendant les 16 heures de vieillissement. Au-delà, une étude en fréquence de la réponse rhéologique de l'interface est réalisée pour des fréquences variant de $3,3 \cdot 10^{-3}$ Hz à 0,17 Hz (soit des périodes allant de 6 à 300 secondes).

b. Résultats pour EastEur.

i. Interfaces eau/EastEur.

Les interfaces eau/EastEur ont été étudiées pour deux pHf différents choisis en raison de la différence de stabilité des émulsions correspondantes. Les deux systèmes choisis ont des pHf respectifs de 5 et 9. Les temps de demi-séparation des émulsions à ces pHf étaient respectivement de 30 et 5 minutes (voir figure 7).

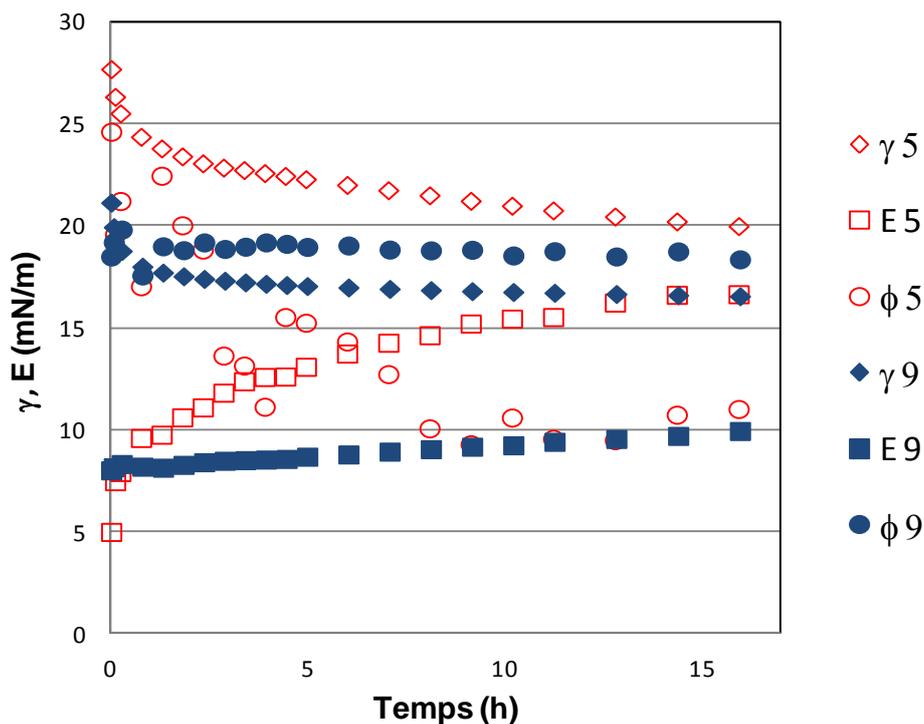


Figure 18 : Tension interfaciale, module élastique et déphasage en fonction du temps pour l'interface eau/EastEur à pHf 5 et 9.

La figure 18 montre l'évolution de la tension interfaciale, du module élastique et du déphasage en fonction du temps pour les deux pHf. Des différences nettes entre les deux systèmes sont observées. Les valeurs de la tension interfaciale et du module élastique sont sensiblement plus

Stabilité des émulsions et rhéologie interfaciale

basses et les cinétiques de mise à l'équilibre plus rapides dans le cas du pH basique. Ces phénomènes résultent très certainement de l'ionisation d'une plus grande quantité d'acides naphténiques et par conséquent de l'augmentation de la concentration interfaciale des naphténiates ainsi formés. A pH 5, on observe des valeurs plus élevées de la tension interfaciale, ainsi que des cinétiques de mise à l'équilibre plus lentes, qui témoignent que moins de naphténiates sont présents en solution. Le déphasage mesuré est plus élevé pour le plus haut des deux pHf ce qui s'explique par le fait qu'il y a plus de naphténiates en solution et que par conséquent les échanges interfaciaux s'effectuent plus rapidement lors de l'oscillation de la goutte. Cela se traduit par une interface plus visqueuse avec un module élastique moins élevé.

Les réponses rhéologiques de ces interfaces aux différentes fréquences d'oscillation sont montrées sur la figure 19.

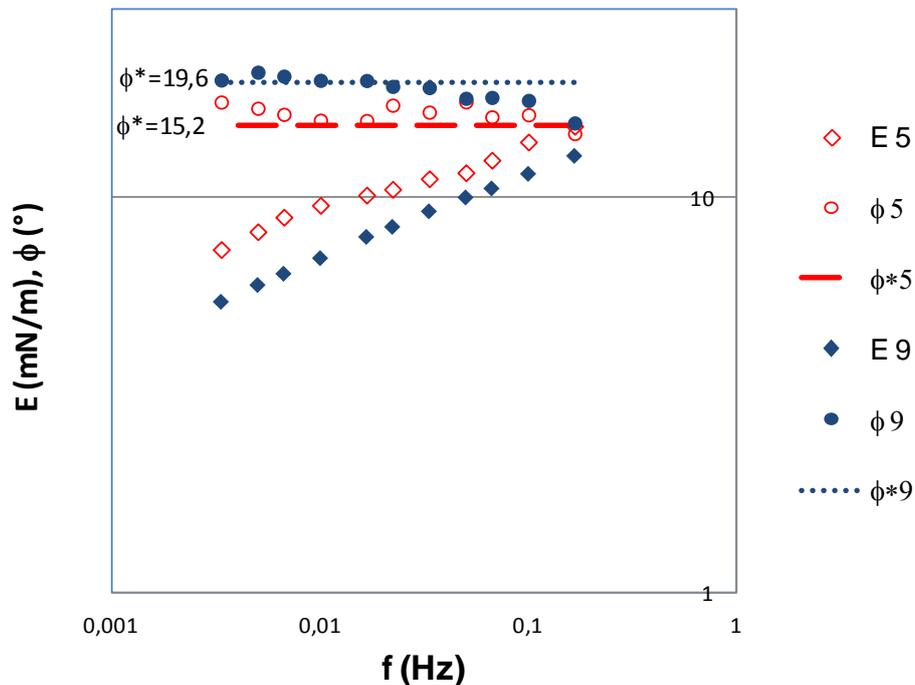


Figure 19 : Rhéologie de l'interface eau/EastEur à pH 5 et 9 (échelle log/log).

Sur cette figure et pour chaque système a également été tracée (en pointillés) la phase théorique (notée ϕ^* calculée à partir des équations 14 et 15) correspondant à celle d'un gel 2D de même réponse élastique. Pour les deux pHf, la phase déterminée expérimentalement est voisine de ϕ^* , les interfaces eau/EastEur ont donc un comportement de gel 2D. Les

Chapitre 3

déphasages obtenus pour les deux systèmes ont cependant des valeurs différentes; le plus élevé étant celui du système à pHf 9.

Selon Winter¹¹⁰, plus n est petit (plus la phase est petite), plus la dimension fractale des agrégats interfaciaux augmente et s'approche de la dimension topologique 2, et plus n est grand (plus la phase est grande), plus la dimension fractale des agrégats du gel est petite et plus le gel peut être considéré comme ténu. Il en résulte que les agrégats adsorbés sont probablement moins interconnectés à pHf 9 qu'à pHf 5, ce qui suggère à nouveau que les espèces acido-basiques jouent un rôle important dans la formation de telles interfaces.

Les résultats des mesures rhéologiques sont à mettre en rapport avec les stabilités des émulsions correspondantes afin de voir si elles peuvent être corrélées à la baisse de stabilité constatée lorsque le pH augmente. Bien que les deux interfaces aient un comportement global identique, à savoir celui d'un gel 2D, le gel présent à l'interface a des caractéristiques différentes selon le pH. A pHf 5, son module élastique est plus élevé, et il est probablement formé d'agrégats plus compacts qu'à pH 9, offrant de ce fait une plus grande résistance à la coalescence des gouttes d'eau.

ii. Interfaces "eau contactée EastEur"/cyclohexane.

Les expériences pHi/pHf présentées dans le paragraphe II du chapitre 2 ont montré qu'il existe des échanges importants de l'huile vers l'eau lorsque ces deux phases sont mises en contact. Il est donc intéressant de voir si les espèces les plus hydrophiles du brut sont impliquées dans la formation des gels 2D constatée aux interfaces eau/EastEur.

Pour se faire, une étude rhéologique a été menée suivant le même protocole que pour les systèmes eau/brut mais avec une huile neutre (cyclohexane) à la place du brut de manière à s'affranchir des tensioactifs lipophiles présents dans le brut. L'eau utilisée pour ces expériences a été prélevée après cassage de l'émulsion eau/EastEur au pH considéré.

En raison de la densité plus faible du cyclohexane (0,769 g/l à 30 °C) et de manière à maintenir un nombre de Bond voisin de 0,2, le volume des gouttes a été fixé à 15 μ l.

La réponse rhéologique du système "eau contactée EastEur"/cyclohexane à pHf 5 et pHf 9 est illustrée sur la figure 20.

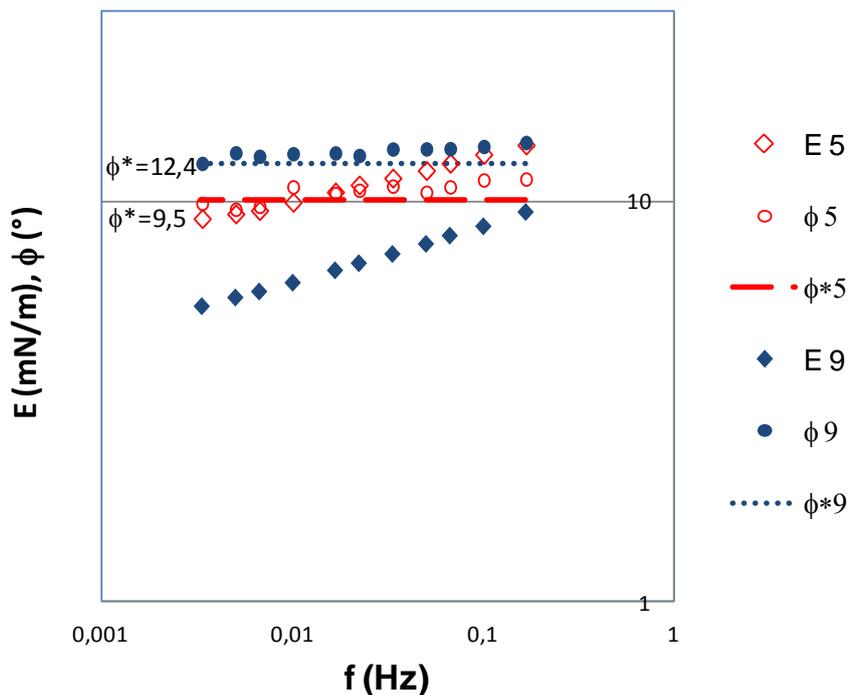


Figure 20 : Rhéologie de l'interface au bout de 16 heures pour le système "eau contactée EastEur"/cyclohexane à pHf 5 et 9.

La rhéologie des interfaces "eau contactée EastEur"/cyclohexane présente des similitudes avec celle des interfaces "eau/EastEur" (figure 17). On obtient ici aussi pour les deux pHf des gels 2D avec un module d'autant plus élevé que le pH est bas. Il faut également remarquer que comme pour le système eau/EastEur; la valeur la plus élevée du déphasage est obtenue pour le pHf le plus haut.

Ces résultats montrent que les composés tensioactifs hydrophiles d'EastEur sont capables à eux seuls de former des interfaces de type gel qui se comportent de manière similaire aux systèmes eau/brut. Il est donc probable que ces composés transférés en phase aqueuse participent aussi de manière importante à la formation du gel obtenu dans le cas du système eau/EastEur.

La figure 21 montre l'évolution de la tension interfaciale pour les deux systèmes.

Chapitre 3

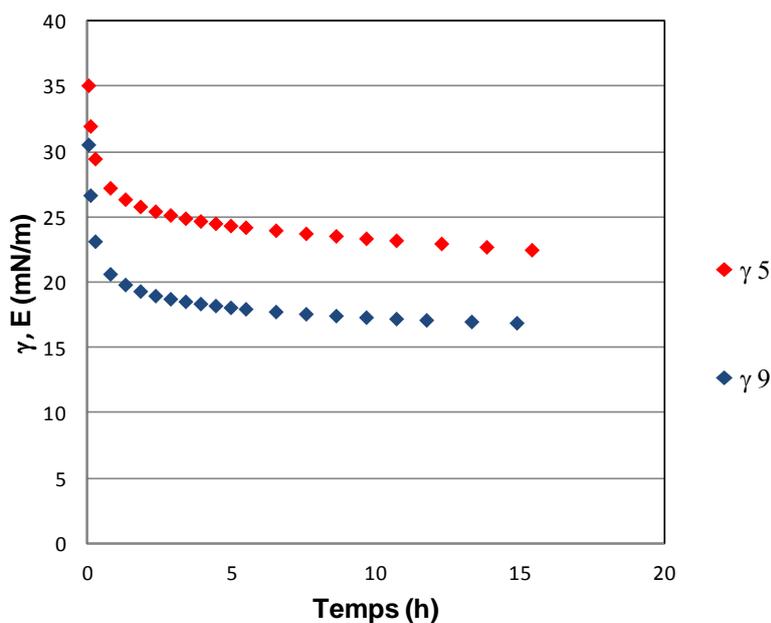


Figure 21 : Évolution de la tension interfaciale "eau contactée EastEur"/cyclohexane à pHf 5 et 9.

Comme pour les systèmes eau/EastEur (figure 18), on constate que la tension interfaciale est plus basse lorsque le pH augmente, ce qui traduit l'augmentation de la concentration interfaciale en espèces acides ionisées.

Au cours du vieillissement, un comportement singulier a été constaté pour les tensions interfaciales (figure 21). On remarque en effet qu'en dépit de valeurs d'équilibres différentes, les deux courbes de tension évoluent parallèlement. Cela permet d'affirmer que les cinétiques d'adsorption sont identiques pour les processus à temps longs ; c'est-à-dire que ces tensioactifs lents à s'adsorber sont à la même concentration dans les deux cas^{111,112}. Le décalage suivant l'ordonnée entre les deux courbes peut être expliqué par l'adsorption dès les premiers instants des naphtésates qui sont plus concentrés à pHf 9 qu'à pHf 5. Ces naphtésates n'influent pas sur l'adsorption des autres tensioactifs dont la concentration semble être indépendante du pH et qui semblent être les principaux responsables de la formation du gel.

D'après ces différents résultats, il semble donc que les espèces tensioactives lipophiles présentes dans l'huile brute ont une influence moins importante, que celle à laquelle on pouvait s'attendre a priori, sur la tension interfaciale et sur le type d'interface formée. En effet, les amphiphiles de haut poids moléculaire, en particulier les asphaltènes, étaient suspectées

d'être les "briques" essentielles à la construction du gel 2D à l'interface eau/brut, ce qui en définitive semble ne pas être le cas.

c. Résultats pour WestAf 1.

i. Interfaces eau/WestAf 1.

Des expériences similaires ont été réalisées avec WestAf 1 mais pour les pHf 5 et 3. Bien que le pHf 3 soit situé en dehors de la zone de pH d'intérêt pratique du pétrolier (pHf 5 à 9), nous avons choisi d'étudier l'interface à ce pH car l'émulsion correspondante présente une stabilité sensiblement supérieure à celle des émulsions formées à plus haut pH.

La figure 22 montre l'évolution de la tension interfaciale, du module élastique et de la phase en fonction du temps pour les deux pHf choisis.

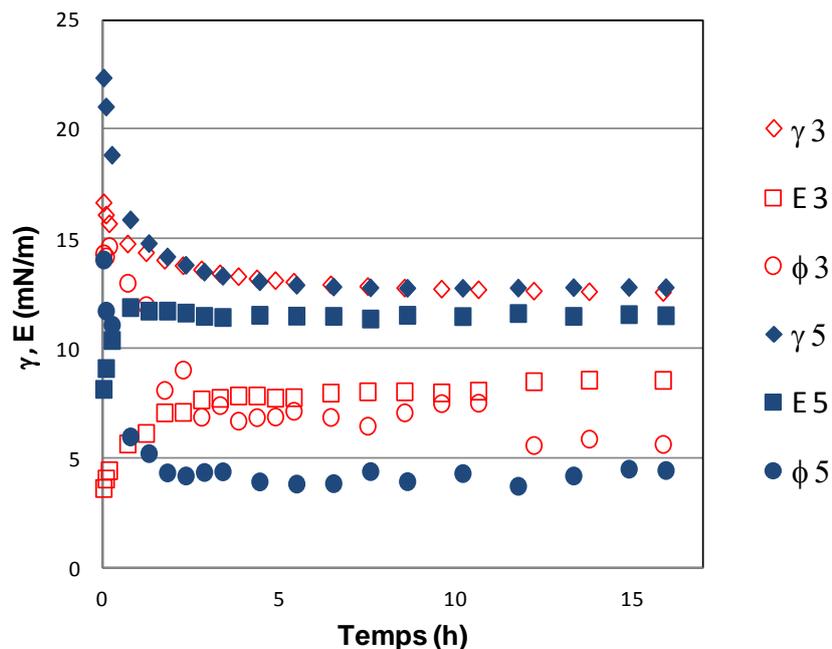


Figure 22 : Tension interfaciale, module élastique et déphasage en fonction du temps pour l'interface eau/WestAf 1 à pHf 3 et 5.

Les deux systèmes sont très proches en ce qui concerne l'évolution de la tension interfaciale puisque, mis à part aux temps courts, les deux courbes se superposent. Il n'y a donc pas d'ionisation supplémentaire significative entre les deux pH, ce qui est en accord avec le pKa de 5 généralement admis pour les acides naphténiques. Par rapport à EastEur, on note cependant une tension interfaciale d'équilibre bien plus faible : 12 mN/m contre 20 mN/m

Chapitre 3

pour EastEur à pHf 5. Cette valeur plus faible se justifie par la plus forte teneur en acides naphténiqes de WestAf 1.

Les valeurs des modules élastiques diffèrent nettement et surtout évoluent en augmentant avec le pHf contrairement à EastEur : 8 mN/m à pHf 3 et 12 mN/m à pHf 5.

De plus, le module élastique le plus élevé correspond à l'émulsion la moins stable. Il n'y a donc pas de corrélation directe entre la valeur de ce paramètre et la stabilité des émulsions.

Les réponses rhéologiques de ces interfaces aux différentes fréquences d'oscillation sont montrées sur la figure 23.

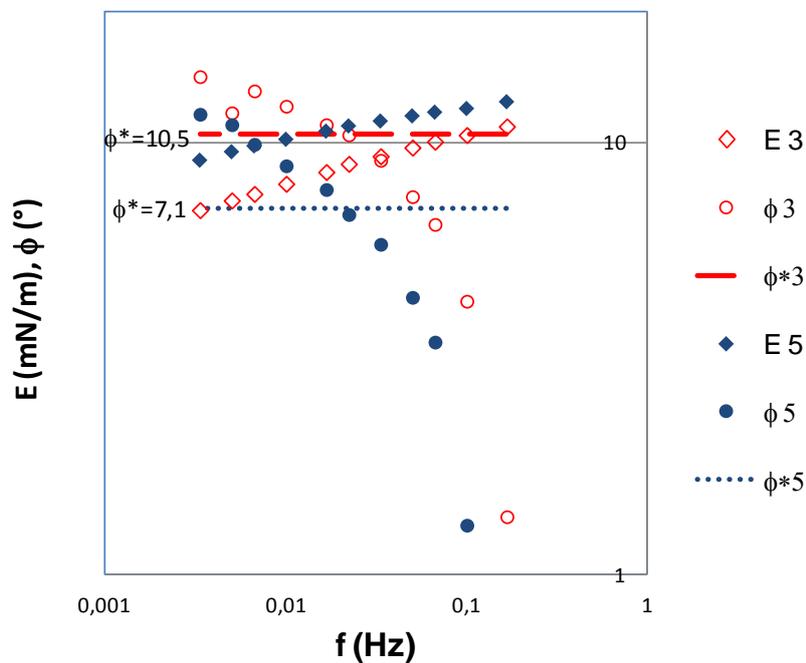


Figure 23 : Rhéologie de l'interface eau/WestAf 1 à pHf 3 et 5.

La courbe obtenue à pHf 5 montre clairement une interface gazeuse. En effet, il n'y a pas d'accord entre le déphasage calculé et le déphasage mesuré. L'interface n'est donc pas constituée par un réseau de molécules connectées entre elles et l'émulsion correspondante n'est pas stable.

À pHf 3, la situation est moins claire. En effet, l'interface ne présente pas non plus a priori les caractéristiques d'un gel 2D, pourtant l'émulsion correspondante est nettement plus stable que celle formée à pHf 5. On remarque que pour les fréquences les plus faibles, la phase mesurée à pHf 3 est relativement proche de la phase théorique calculée. Il est donc possible que cette

partie de la courbe révèle une tendance à la gélification de l'interface. Afin de vérifier cela, une expérience de superposition temps-température a été effectuée sur ce système. Les expériences de vieillissement et de rhéologie à 30 °C terminées, le système est chauffé à 40 °C (en tenant compte des changements de densité des deux phases) pendant une heure jusqu'à l'équilibre du volume de la goutte et de la valeur de la tension interfaciale puis une expérience de rhéologie classique est effectuée. Les deux courbes de rhéologie sont tracées et on détermine le facteur de glissement nécessaire à la superposition des deux courbes. Le résultat de cette expérience est que le glissement est très proche de 1 entre 30 °C et 40 °C (figure 24) puisque les courbes des modules élastiques et des déphasages sont quasiment confondues. L'interface formée n'est donc pas de type gel 2D tel que celle présentée figure 15. L'interface à ce pH semble cependant plus proche du point de gel que pour le pH 5 (figure 23). Peut être qu'on peut la qualifier de pré-gel : une amorce de gel se produit à l'interface mais pas assez pour présenter un comportement rhéologique caractéristique tel que présenté par EastEur. Ces différents écarts par rapport au degré de gélification de l'interface expliquent probablement la différence de la stabilité des émulsions correspondantes en fonction du pH.

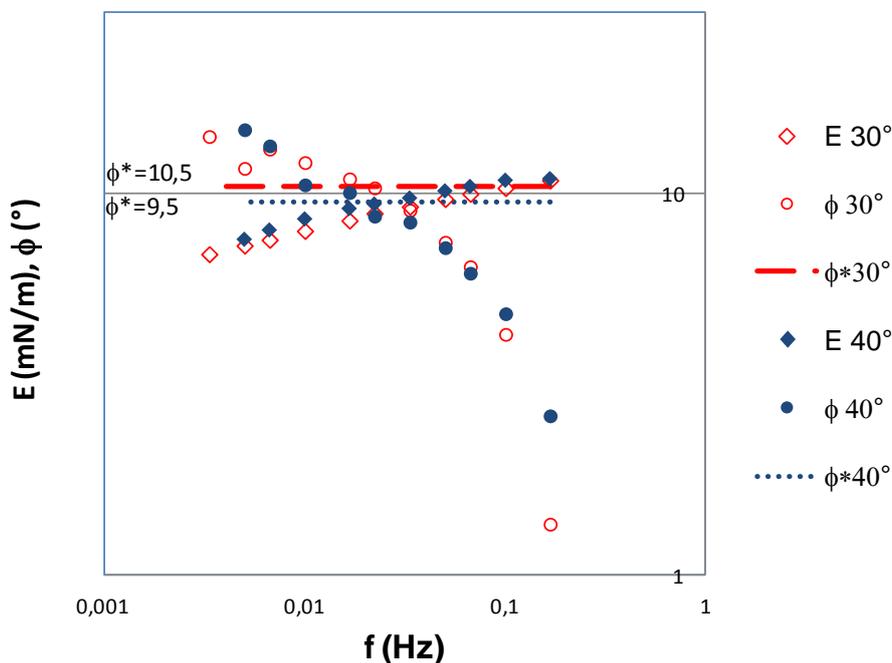


Figure 24 : Courbes de rhéologie à 30 °C et 40 °C pour le système Eau/WestAf 1 à pH 3.

Ainsi à pH 5, on a une interface gazeuse et une forte instabilité de l'émulsion. A pH 3, on s'approche du point de gel et une plus grande stabilité est constatée. Par contre, EastEur à pH 5 présente un caractère de gel 2D plus marqué et une stabilité plus conséquente.

Chapitre 3

L'expérience qui consiste à réduire rapidement le volume la goutte d'huile en aspirant une partie de la goutte à l'aide de la seringue permet de mettre visuellement en évidence la présence du gel à l'interface. La figure 25 montre les images des gouttes après rétractation pour WestAf 1 aux pHf 3 et 5 et EastEur à pHf 5, après un vieillissement de 16 h.

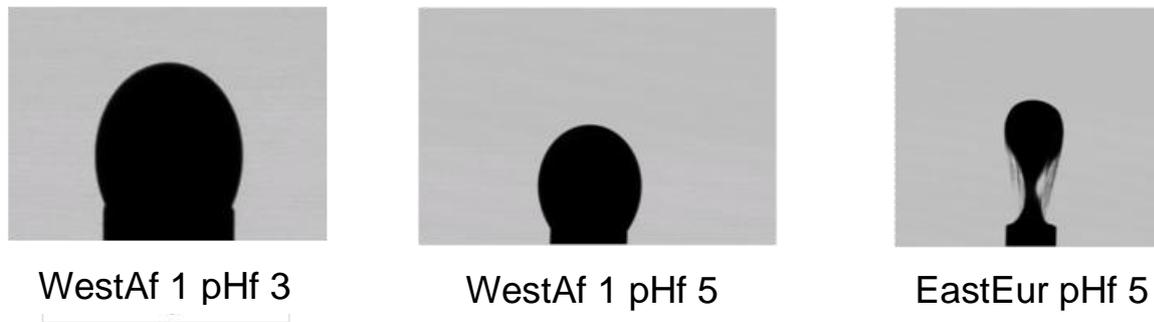


Figure 25 : Rétractation des gouttes d'huile dans l'eau.

Une "poche fripée" est nettement visible à l'interface eau/EastEur. En revanche, la goutte de WestAf 1 garde sa forme initiale aux deux pH étudiés. Ces observations confirment nos interprétations rhéologiques.

ii. *Interfaces "eau contactée WestAf 1"/cyclohexane.*

De la même façon que pour EastEur, nous avons étudié le comportement rhéologique des interfaces constituées par de l'eau prélevée après cassage de l'émulsion eau/WestAf 1 au pH considéré et du cyclohexane, espérant ainsi mettre en évidence l'importance des composés "hydrosolubles".

La réponse rhéologique du système "eau contactée WestAf 1"/cyclohexane pour les pHf 3 et 5 est présentée dans le figure 26.

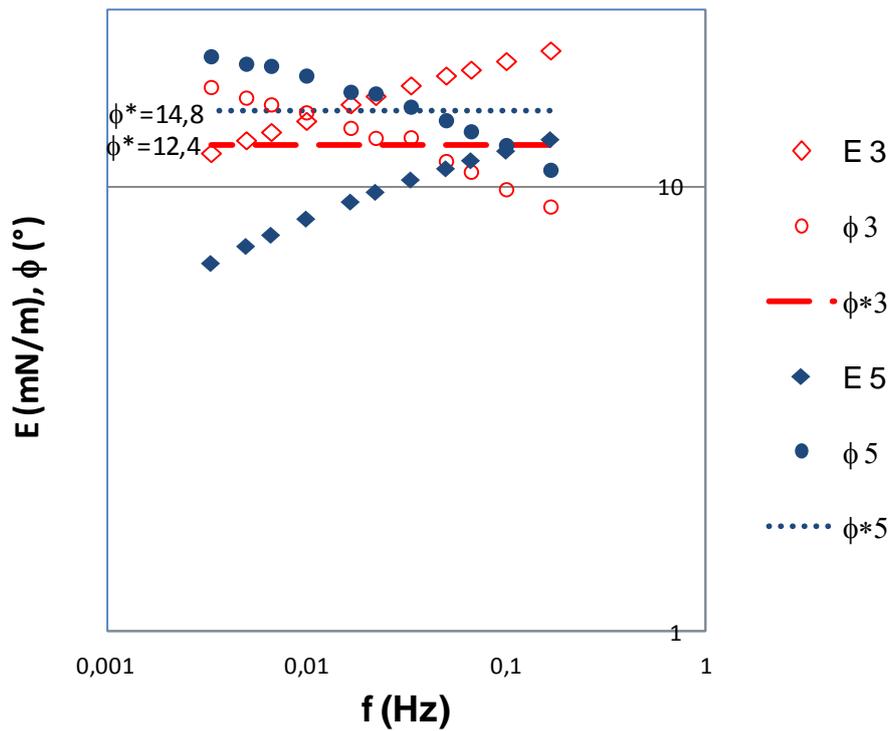


Figure 26 : Rhéologie de l'interface "eau contactée WestAf 1"/cyclohexane à pHf 3 et 5.

Les courbes de rhéologie présentées dans la figure 26 ne montrent, a priori, pas les signes du gel 2D à l'interface. En effet, le déphasage mesuré est éloigné de la valeur théorique calculé pour toutes les fréquences investiguées. Cependant, ces courbes ont une allure très similaire à la courbe maitresse (figure 15) dans la plage de fréquences correspondant à la décroissance du déphasage et à la baisse de la pente du module élastique. Nous avons donc procédé à un calcul du déphasage théorique basé sur les premiers points de la courbe du module élastique. La nouvelle courbe est présentée dans la figure 27.

Chapitre 3

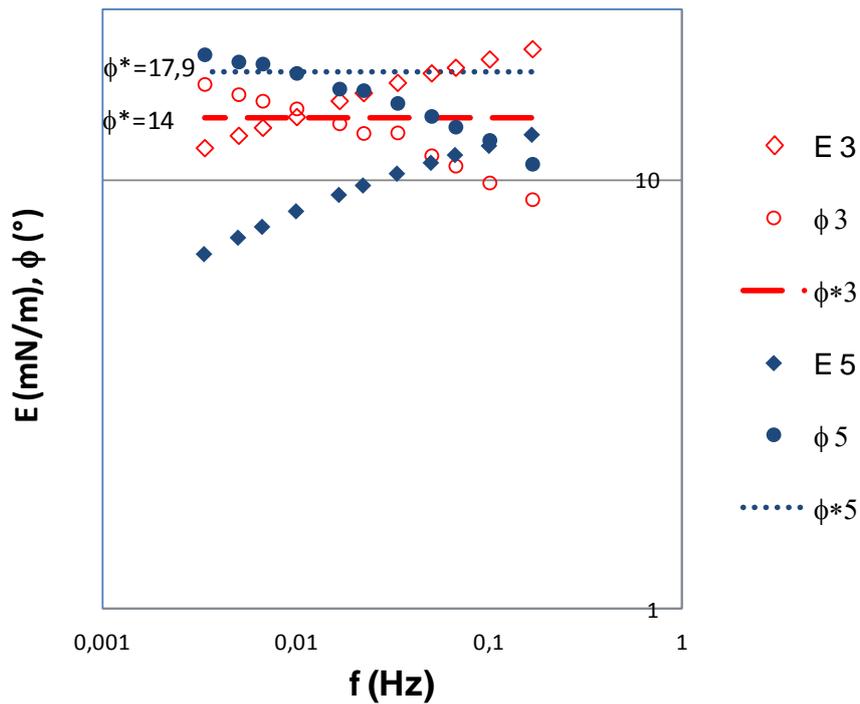


Figure 27 : Rhéologie de l'interface "eau contactée WestAf 1"/cyclohexane à pHf 3 et 5 avec déphasages théoriques réévalués.

La figure 27 montre que le déphasage mesuré pour les faibles fréquences devient plus proche et semble tendre vers le nouveau déphasage théorique. Cette expérience suggère donc que l'interface E/H se situe à proximité du point de gel sans y être réellement puisque l'on constate un décrochement du déphasage pour les hautes fréquences. On ne vérifie pas si l'interface est dans un état pré-gel ou post-gel par la superposition temps-température puisqu'il s'agit ici d'un système (eau/cyclohexane) très différent du système d'intérêt.

Les tensioactifs hydrophiles de WestAf 1 semblent donc rapprocher l'interface d'un gel 2D avec le cyclohexane à pHf 3 et à pHf 5, tout comme ceux d'EastEur. Cependant, lorsque le cyclohexane est remplacé par WestAf 1, l'interface s'éloigne plus du point de gel (interface pré-gel à pHf 3 et gazeuse à pHf 5). Cela vient probablement des tensioactifs lipophiles (probablement les acides naphthéniques et les naphthénates) de WestAf 1 qui s'adsorbent à l'interface.

d. Expériences croisées.

Afin d'évaluer l'influence des tensioactifs lipophiles sur la rhéologie interfaciale des systèmes étudiés précédemment, il a été décidé de procéder à deux expériences "croisées" dans lesquelles le comportement rhéologique d'une goutte d'EastEur dans l'eau contactée avec WestAf 1 est déterminé et vice-versa.

Le protocole expérimental a été conservé et les deux eaux contactées ont été choisies au même pH de 5.

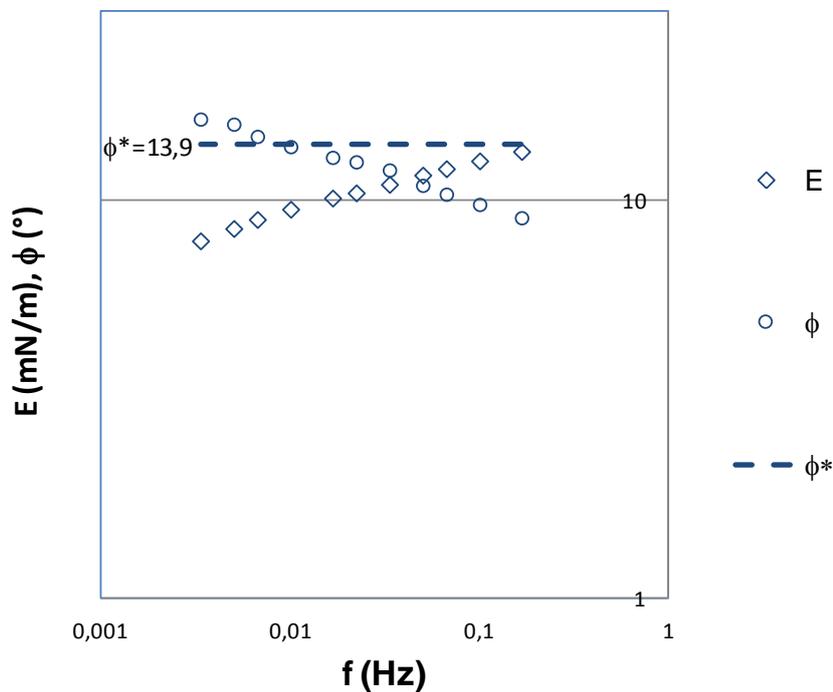


Figure 28 : Rhéologie de l'interface "eau contactée WestAf 1"/EastEur à pH 5.

La figure 28 montre $E(f)$ et $\phi(f)$ pour l'interface "eau contactée WestAf 1"/EastEur. Il est intéressant de noter que cette interface a une réponse rhéologique proche (module élastique et phase voisins) de celle du système "eau contactée WestAf 1"/cyclohexane au même pH (figure 26). On note en effet que le déphasage mesuré est en accord avec le déphasage calculé sur les fréquences les plus basses. Cela suggère que les tensioactifs hydrophiles de WestAf 1 imposent ici le comportement rhéologique de l'interface. Les tensioactifs lipophiles d'EastEur n'étant probablement pas assez nombreux pour modifier l'interface.

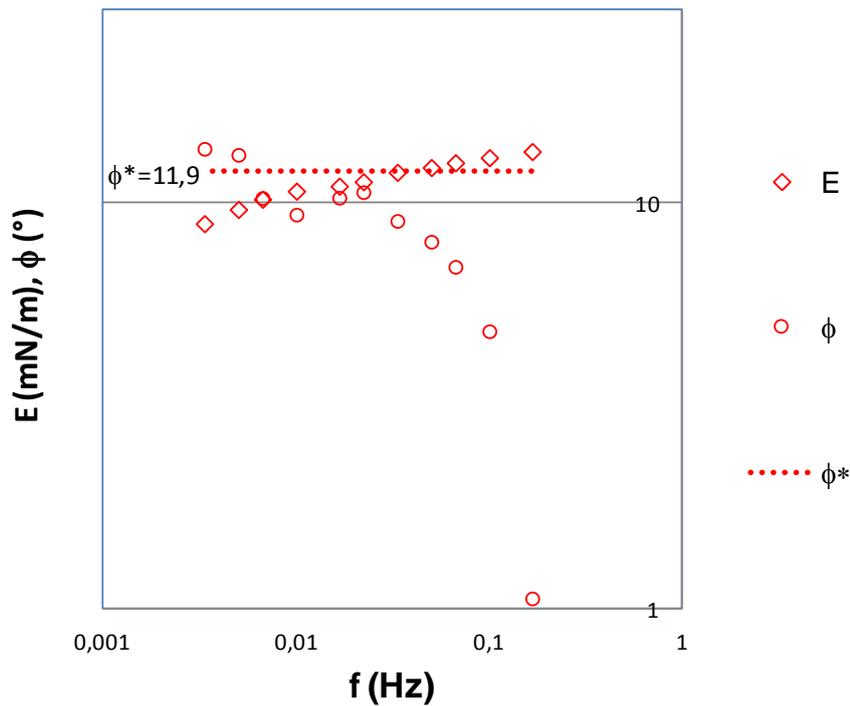


Figure 29 : Rhéologie de l'interface "eau contactée EastEur"/WestAf 1 à pHf 5.

Dans le cas d'une goutte de WestAf 1 plongée dans de l'eau contactée avec EastEur à pHf 5, la rhéologie interfaciale (figure 29) montre que l'interface est modifiée par rapport aux cas eau/EastEur et "eau contactée EastEur"/cyclohexane. Les courbes sont très similaires avec celles du système eau/WestAf 1 à pHf 3 (figure 23) qui présente une interface à l'état pré-gel.

Dans ce cas, les tensioactifs présents dans la goutte de WestAf 1 viennent perturber l'interface formée par les tensioactifs hydrophiles d'EastEur présents dans la phase aqueuse. On peut penser que les acides naphthéniques contenus en nombre dans WestAf 1 s'adsorbent à l'interface, ce qui empêche la formation du gel. La proximité des comportements rhéologiques entre ce système et le système eau/WestAf 1 (figure 23) suggère que le comportement rhéologique interfacial est ici imposé par les acides naphthéniques et les naphthénates contenus dans WestAf 1.

IV. Conclusions.

L'étude conjointe des systèmes eau/brut et "eau contactée WestAf 1" ou EastEur/cyclohexane a montré que les tensioactifs hydrophiles des bruts jouent un rôle important dans le comportement rhéologique de l'interface.

Stabilité des émulsions et rhéologie interfaciale

En fonction du brut, nous avons constaté que ces tensioactifs permettent (cas d'EastEur) ou pas (cas de WestAf 1) de former un gel 2D.

La comparaison directe des valeurs du module élastique ne permet pas de conclure sur la stabilité relative des émulsions puisque comme nous l'avons vu pour le système eau/WestAf 1 le module élastique augmente avec le pH alors que la stabilité des émulsions diminue. Il faut exploiter la courbe rhéologique. Les expériences montrent ainsi que la présence d'un gel 2D est corrélée à la stabilité des émulsions E/H correspondantes.

Les expériences croisées montrent que les tensioactifs lipophiles contribuent au comportement rhéologique de l'interface de façon plus ou moins importante suivant la nature du brut. Ceux d'EastEur ne sont pas assez nombreux et/ou actifs pour modifier l'interface formée par les tensioactifs « hydrosolubles » de WestAf 1. En revanche, ceux de WestAf 1 (probablement les acides naphténiques et les naphtéates) empêchent la formation du gel interfacial induit par les tensioactifs transférés de l'huile vers l'eau d'EastEur.

Chapitre 4 : Influence des acides et des asphaltènes
sur la stabilité des émulsions et la rhéologie des
interfaces E/H.

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la présence d'un gel 2D à l'interface E/H semblait être corrélée à la stabilité des émulsions formées. Bien que nos résultats montrent que les tensioactifs hydrophiles jouent un rôle important dans les propriétés des interfaces eau/huile, il est peu probable qu'ils soient les seuls responsables de la stabilité de ces émulsions. Dans ce chapitre nous allons étudier le rôle des tensioactifs naturels des huiles que sont les acides naphthéniques (dont une partie est hydrophile) et les asphaltènes.

Pour cela nous, avons choisi d'extraire les asphaltènes ou les acides naphthéniques des bruts et d'évaluer le comportement interfacial de ces huiles désasphaltées ou désacidifiées ainsi que la stabilité des émulsions E/H correspondantes. L'influence des acides sera abordée en premier lieu, et nous verrons dans une deuxième partie celle des asphaltènes.

I. Influence des acides sur la stabilité des émulsions.

L'étude bibliographique a montré que le rôle des acides naphthéniques et des naphthénates dans la stabilisation des émulsions n'est pas totalement appréhendé. Ils peuvent, selon certains auteurs^{4,85} favoriser la stabilité mais dans certains cas ils sont suspectés^{92,93} de "casser" le film interfacial et favoriser ainsi la rupture de l'émulsion.

Après avoir présenté le protocole d'extraction des acides, nous étudierons le comportement de WestAf 1 et EastEur désacidifiés (notés respectivement WestAf 1 SA et EastEur SA) du point de vue de la stabilité des émulsions et de la rhéologie des interfaces E/H correspondantes.

a. Protocole d'extraction des acides.

Afin de procéder à l'extraction des acides naphthéniques, nous nous sommes basés sur un article traitant d'une méthode d'extraction par résine échangeuse d'ions¹¹³. Le principe de cette méthode consiste à utiliser une fonction ammonium tertiaire ($((\text{CH}_2)_3\text{-N}^+(\text{CH}_2)_3, \text{Cl}^-)$) pour retenir les acides carboxyliques de l'huile brute. Le protocole comporte plusieurs étapes. La première concerne le calcul de la masse de résine (résine Sephadex QAE A-25, Sigma Aldrich) nécessaire à l'extraction des acides naphthéniques. Cette masse est calculée à partir du TAN de l'huile à traiter, sachant que la résine a un pouvoir d'adsorption spécifique de 2,5 mmol d'acides par gramme de résine. En pratique, on utilise un excès de résine égal à trois fois la masse nécessaire. L'étape suivante consiste à activer la résine. Pour cela, on doit extraire les chlorures neutralisant la résine et les remplacer par des fonctions carbonates.

Chapitre 4

L'opération est réalisée en faisant couler lentement une solution contenant 1 mol/l de Na_2CO_3 (pureté 99 %, Acros Organics) et 1 mol/l de NaHCO_3 (pureté 99,5 %, Acros Organics) sur un fritté de porosité 40-90 μm . La masse de résine est mouillée trois fois avec 75 ml de solution par gramme de résine. La résine est ensuite séchée pour éliminer toute trace d'eau. On mouille légèrement au méthanol (grade analytique, Acros Organics) pour enlever les dernières traces d'eau. La résine est ensuite introduite dans le brut dilué au toluène à un ratio de 1:1 massique. Cette dilution a pour but d'abaisser la viscosité de l'huile et de faciliter les échanges entre la résine activée et le pétrole. Le mélange est agité à l'aide d'un barreau aimanté pendant une nuit. Lors de cette opération, les acides naphthéniques viennent s'adsorber sur la résine en lieu et place des carbonates.

La solution est ensuite filtrée sur un fritté sous léger vide. Une fois la solution entièrement filtrée, la résine récupérée est rincée au toluène afin de la nettoyer de l'huile restée « collée ». Le filtrat (solution filtrée + résidu lavage) est passé à l'évaporateur rotatif pour éliminer le solvant excédent. Les conditions d'évaporation sont fixées à 90 °C pour une pression dans le ballon de 200 mbar.

Les TAN et TBN de WestAf 1 SA et EastEur SA ont été mesurés (tableau 1).

Huile	TAN (mg KOH/g brut)	TBN (mg KOH/g brut)
WestAf 1	1,3	2,7
WestAf 1 SA	0,1	3
EastEur	0,1	2
EastEur SA	0	2,4

Tableau 1 : TAN et TBN des huiles désacidifiées (SA).

Le tableau 1 confirme bien que l'extraction des acides entraîne un TAN nul à la précision des mesures près pour les deux huiles. En ce qui concerne le TBN, il est inchangé, à l'erreur de mesure près, ce qui est conforme avec la sélectivité de la résine échangeuse d'ions.

L'étape de distillation prévue dans le protocole d'extraction des acides est susceptible d'évaporer une partie des composés les plus légers de l'huile. La composition de l'huile peut donc éventuellement être modifiée, ce qui pourrait conduire à une modification de ses propriétés, en particulier au niveau de l'interface E/H. Ces changements pourraient fausser par la suite les comparaisons entre les différents systèmes. Afin d'évaluer l'influence de la distillation, le comportement rhéologique de l'interface "WestAf 1 distillé"/"eau récupérée

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

après cassage d'une émulsion eau/WestAf 1 distillé" a été étudié. Les conditions opératoires sont restées identiques à celles décrites dans le chapitre 3 et le pHf d'étude a été fixé à 5.

Dans le tableau 2 sont reportées les valeurs à l'équilibre de la tension interfaciale ($\gamma_{\acute{e}q}$), du module élastique ($E_{\acute{e}q}$) et du déphasage ($\phi_{\acute{e}q}$), les valeurs minimales et maximales du module élastique (E_{\min} et E_{\max}) et du déphasage (ϕ_{\min} et ϕ_{\max}) mesurées lors de l'étude en fréquences ainsi que le déphasage théorique (ϕ^*).

Caractéristique	Unité	WestAf 1 pHf 5	WestAf 1 distillé pHf 5
$\gamma_{\acute{e}q}$	mN/m	12,1	11,6
$E_{\acute{e}q}$	mN/m	11,5	11,4
$\phi_{\acute{e}q}$	°	4,4	3,6
E_{\min}	mN/m	9,1	9,1
E_{\max}	mN/m	12,4	12
ϕ^*	°	7,1	6,5
ϕ_{\min}	°	0	0
ϕ_{\max}	°	11,6	11,2

Tableau 2 : Comparaison des mesures aux interfaces eau/WestAf 1 et eau/"WestAf 1 distillé".

Les valeurs obtenues pour les deux huiles sont très proches, ce qui montre que la distillation de l'huile a peu d'influence sur le comportement rhéologiques des interfaces concernées.

Par ailleurs, des mesures de stabilité des émulsions formées à pHf 5 avec WestAf 1 et EastEur ont montré des temps de demi-séparation voisins (respectivement 1 minute et 25 minutes) que les bruts soient distillés ou non, ce qui confirme que la distillation du brut a peu ou pas d'influence sur les résultats obtenus..

b. Influence des acides naphthéniques sur la stabilité et la rhéologie interfaciale pour WestAf 1.

L'influence des acides naphthéniques sur la stabilité des émulsions formées avec WestAf 1 sans acides et sur le comportement rhéologique des interfaces correspondantes a été étudiée à différents pH. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec WestAf 1.

i. Stabilité des émulsions E/H pour WestAf 1 SA.

Chapitre 4

Les temps de demi-séparation de la phase aqueuse ont été mesurés selon le protocole décrit au chapitre 3. Les résultats sont présentés dans la figure 1.

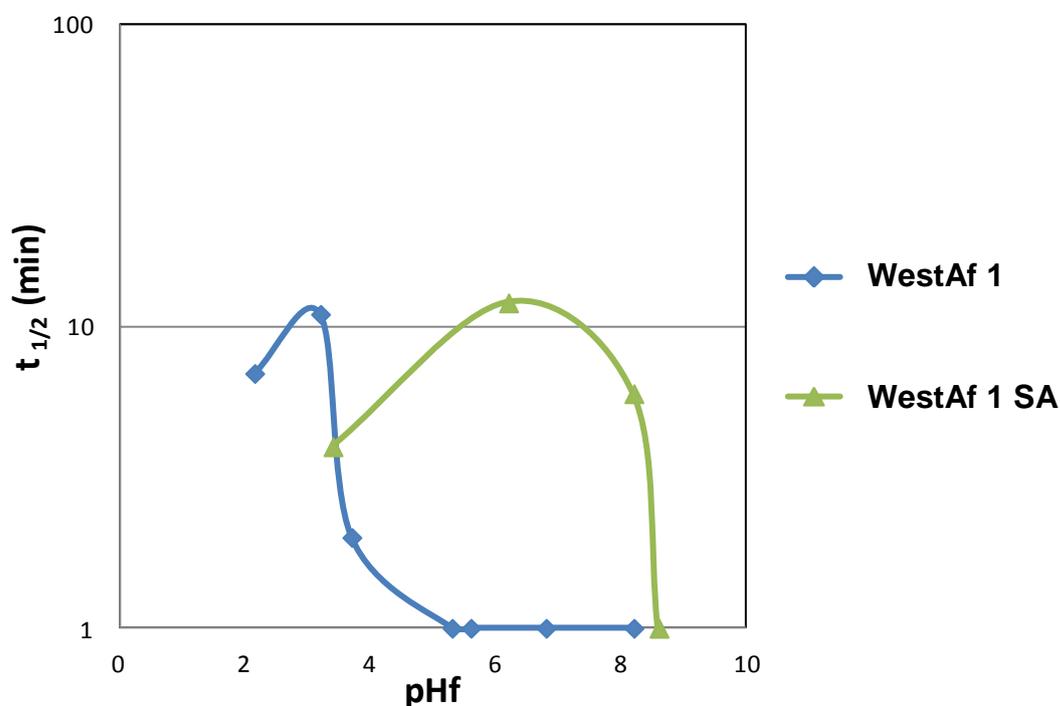


Figure 1 : Stabilité des émulsions eau/WestAf 1 et eau /WestAf 1 SA en fonction du pHf.

Les courbes de stabilité présentent une allure relativement similaire; celle correspondant à WestAf 1 SA étant toutefois décalée vers les pHf plus élevés. A pHf donné, la stabilité des émulsions formées avec le brut dont les acides ont été extraits est en général plus élevée, du moins pour les pHf étudiés. Les temps de demi-séparation maximum ont néanmoins le même ordre de grandeur (11 minutes), ce qui montre que les émulsions obtenues avec WestAf 1 SA restent somme toute peu stables.

Ces similitudes (forme de courbe et temps de demi-séparation) sont probablement dues aux naphtésates toujours présents dans le brut désacidifié. En effet, l'extraction des acides naphtésiques ne modifie pas la quantité de naphtésates initialement présents dans l'huile (TBN inchangé, voir tableau 1). A pH donné, la concentration en phase aqueuse des naphtésates issus de l'huile désacidifiée est nécessairement inférieure à celle des naphtésates issus du brut complet dont une partie provient de l'ionisation des acides naphtésiques présents dans l'huile. Or, l'adsorption des naphtésates augmente avec leur concentration en phase aqueuse, laquelle augmente avec le pH. Pour avoir une quantité "équivalente" de naphtésates

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

à l'interface, le pH du système désacidifié doit donc être supérieur à celui du système complet. C'est probablement la raison pour laquelle la courbe de stabilité des émulsions de WestAf 1 SA est décalée vers les pHf élevés.

La forte chute de stabilité observée vers pHf 9 résulte probablement de l'ionisation de quelques acides naphthéniques restés dans l'huile suite au protocole de désacidification (un TAN résiduel de 0,1 est constaté).

ii. Rhéologie interfaciale de WestAf 1 SA.

La comparaison de la stabilité des émulsions faites avec WestAf 1 et WestAf 1 SA montre qu'une plus grande concentration en acide entraîne une plus faible stabilité. Afin d'approfondir cette tendance, la rhéologie de l'interface eau/WestAf 1 SA a été étudiée aux pHf de 5 et 9. A ces pHf, les émulsions de WestAf 1 SA ont des stabilités identiques à celles des émulsions de WestAf 1 aux pHf 3 et 5. Les résultats sont consignés dans la figure 2 et le tableau 3.

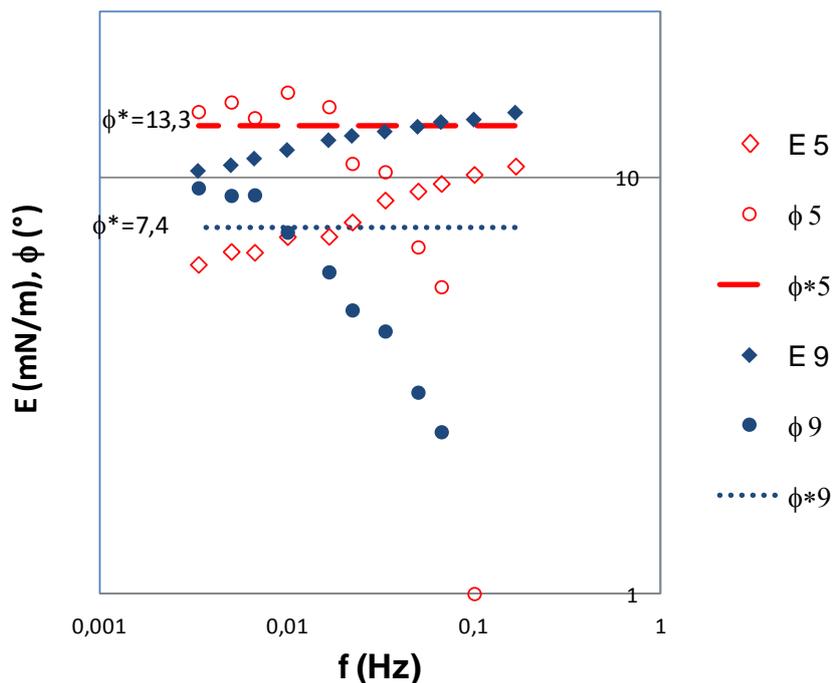


Figure 2 : Rhéologie de l'interface eau/ WestAf 1 SA à pHf 5 et 9.

La figure 2 montre des similitudes très importantes entre WestAf 1 SA et WestAf 1 aux pHf correspondant à des stabilités comparables. En effet, les courbes de WestAf 1 SA à pHf 5 sont

Chapitre 4

identiques à celles de WestAf 1 à pHf 3 (figure 23 du chapitre 3). Nous remarquons effectivement que le déphasage se rapproche de sa valeur théorique pour les plus faibles fréquences mais qu'il chute brutalement pour atteindre de très faibles valeurs aux fréquences les plus élevées.

De la même façon que pour l'huile complète, WestAf 1 SA à pHf 9 montre les mêmes caractéristiques rhéologiques que WestAf 1 à pHf 5 : un éloignement du point de gel qui le rapproche de l'interface gazeuse conduisant à une stabilité moindre.

Les conclusions du chapitre 3 s'appliquent donc également à WestAf 1 SA. Les interfaces aux deux pH ne présentent pas les signes d'un gel 2D au point de gel. Toutefois, l'interface au pHf le plus acide semble s'en rapprocher le plus. Il est à l'état pré-gel, ce qui explique la plus grande stabilité des émulsions.

Le tableau 3 récapitule les principales caractéristiques interfaciales déterminées pour les interfaces eau/WestAf 1 et eau/WestAf 1 SA aux différents pHf étudiés.

Mesure	Unité	WestAf 1 pHf 3	WestAf 1 SA pHf 5	WestAf 1 pHf 5	WestAf 1 SA pHf 9
$\gamma_{\acute{e}q}$	mN/m	12,6	20,9	12,8	16,6
$E_{\acute{e}q}$	mN/m	8,6	9,2	11,5	13,2
$\phi_{\acute{e}q}$	°	5,6	7,5	4,5	3,7
E_{min}	mN/m	6,5	6,2	9,1	10,4
E_{max}	mN/m	9,5	10,7	12,4	14,3
ϕ_{min}	°	0	0	0	0
ϕ_{max}	°	14,2	14,4	11,6	9,5
ϕ^*	°	10,5	13,3	7	7,4

Tableau 3 : Comparaison des mesures aux interfaces eau/WestAf 1 et eau/WestAf 1 SA.

La comparaison des valeurs interfaciales deux à deux (WestAf 1 et WestAf 1 SA aux pHf 3 et 5, WestAf 1 et WestAf 1 SA aux pHf 5 et 9), chaque couple correspondant à des émulsions de stabilité équivalente, montre que les systèmes ont des propriétés rhéologiques semblables alors que les tensions interfaciales sont sensiblement différentes. Des deux systèmes, celui qui est désacidifié présente la tension interfaciale la plus élevée (20,9 contre 12,6 mN/m à pHf acide et 16,6 contre 12,8 mN/m pour l'autre pHf), ce qui est cohérent avec une quantité totale de molécules tensioactives plus faible, les modules élastiques étant un peu plus élevés dans le cas des huiles désacidifiées. On a donc moins de tensioactifs (acides naphténiques ou

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

naphtéates) mais on retrouve des propriétés interfaciales équivalentes. Peut être qu'ils fixent la valeur de la tension interfaciale sans rentrer en compte dans la constitution du réseau interfacial qui confie ses propriétés rhéologiques à l'interface. Ils semblent toutefois que leur présence éloigne l'interface de l'état de gel au point de gel en faisant que les tensioactifs hydrosolubles responsables de la gélification ne s'associent pas et restent à l'état gazeux.

c. Influence des acides naphtééniques sur la stabilité et la rhéologie interfaciale pour EastEur.

En dépit de la très faible acidité d'EastEur (TAN = 0,1), il a paru pertinent d'étudier le brut débarrassé de ses acides. Aussi, la stabilité des émulsions formées avec EastEur sans acides et le comportement rhéologique des interfaces correspondantes ont été étudiés à différents pHf. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec EastEur.

i. Stabilité des émulsions E/H pour EastEur SA.

Sur la figure 3 est représenté le temps de demi-séparation de la phase aqueuse des émulsions eau/EastEur et eau/EastEur SA en fonction du pHf.

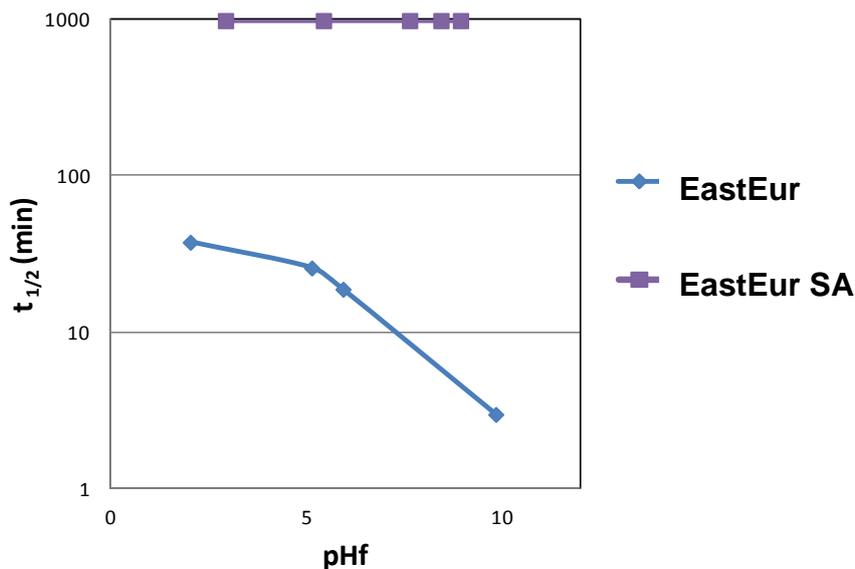


Figure 3 : Stabilité des émulsions eau/EastEur et eau/EastEur SA en fonction du pHf.

Chapitre 4

Pour tous les pHf mesurés, la courbe de stabilité correspondant au brut désacidifié est très largement au dessus de celle correspondant au brut complet. La valeur de 1000 minutes du temps de demi-séparation correspond en réalité à une stabilité "infinie" selon notre critère de stabilité. En effet, les expériences menées sur EastEur SA ont conduit à des émulsions d'une stabilité si importante que quatre heures de centrifugation n'ont pas permis de séparer la moitié de l'eau introduite à l'origine. La faible stabilité des émulsions d'EastEur comparée à celle d'EastEur SA confirme que les acides présents dans cette huile ont un effet "déstabilisant" important.

ii. Rhéologie interfaciale d'EastEur SA.

Afin d'évaluer l'influence des acides d'EastEur sur l'interface E/H, nous avons caractérisé la rhéologie des interfaces eau/EastEur SA (figure 4). Étant donné la stabilité importante de toutes les émulsions formées avec EastEur SA, un seul pHf a été étudié. Ce pHf a été fixé à 5 de manière à pouvoir comparer les résultats avec ceux d'un système déjà étudié.

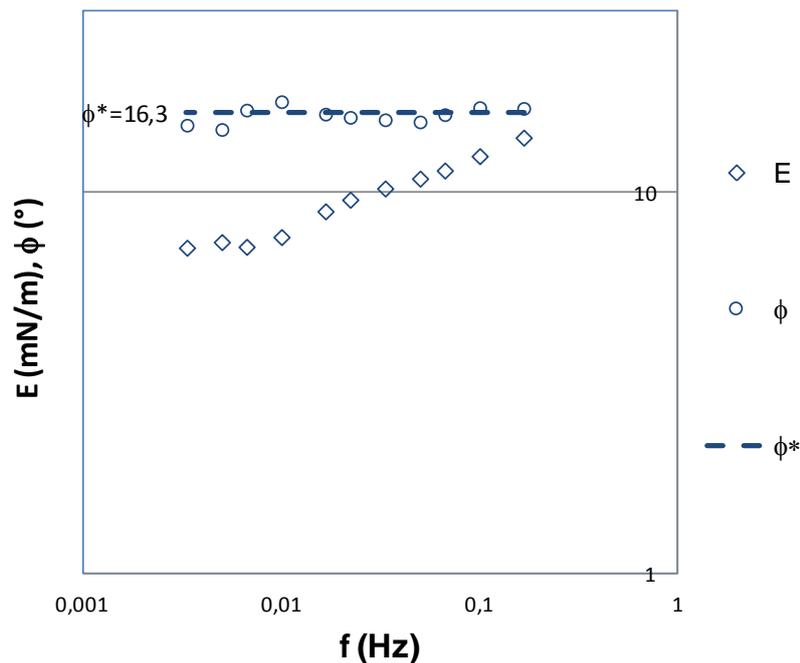


Figure 4 : Rhéologie de l'interface eau/EastEur SA à pHf 5.

L'extraction des acides d'EastEur ne modifie pas le comportement rhéologique général de l'interface E/H puisqu'un gel 2D est toujours observé. La stabilité extrême des émulsions d'EastEur SA n'est donc pas due à un changement radical de l'état global de l'interface.

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

Le tableau 4 récapitule les principales caractéristiques interfaciales déterminées pour les interfaces eau/EastEur et eau/EastEur SA à pHf 5.

Mesure	Unité	EastEur pHf 5	EastEur SA pHf 5
$\gamma_{\text{éq}}$	mN/m	20	22,8
$E_{\text{éq}}$	mN/m	11,6	10,9
$\phi_{\text{éq}}$	°	11,1	13,1
E_{min}	mN/m	7,4	7,2
E_{max}	mN/m	15,2	14
ϕ_{min}	°	14,6	15,1
ϕ_{max}	°	17,5	16,7
ϕ^*	°	15,2	16,3

Tableau 4 : Comparaison des résultats des mesures aux interfaces eau/EastEur et eau/EastEur SA.

Comme attendu, l'extraction des acides naphthéniques entraîne une augmentation de la tension interfaciale. Cependant, comme EastEur contient à l'origine peu d'acides, leur extraction n'impacte pas de façon significative les propriétés rhéologiques de l'interface et le gel 2D formé a des caractéristiques très proches de celui formé avec EastEur.

Une façon de différencier les deux interfaces créées par EastEur avec et sans acides est de déterminer dans chaque cas l'éloignement du gel par rapport à la transition vitreuse en utilisant la superposition "temps-température". Les figures 5 et 6 représentent les courbes de rhéologie obtenues aux mêmes températures (30 °C et 40 °C) et même pHf pour les interfaces eau/EastEur et eau EastEur SA.

Pour superposer les courbes à 30 °C et 40 °C, des facteurs de glissement respectifs de 0,3 et 0,15 sont nécessaires pour EastEur et EastEur SA.

Chapitre 4

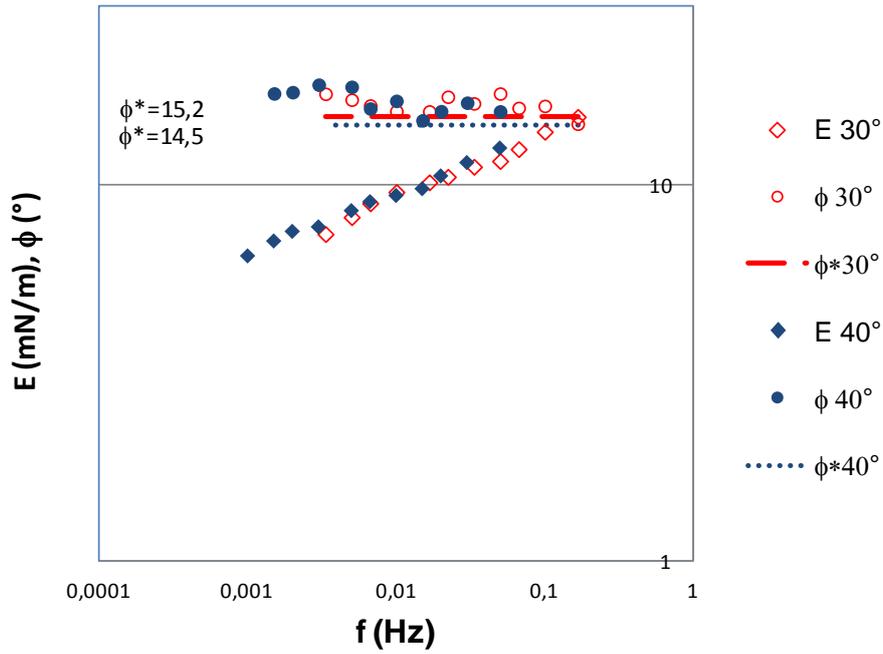


Figure 5 : Rhéologie de l'interface eau/ EastEur à pHf 5 pour 30 °C et 40 °C. Un facteur de glissement de 0,3 a été utilisé pour superposer les deux courbes.

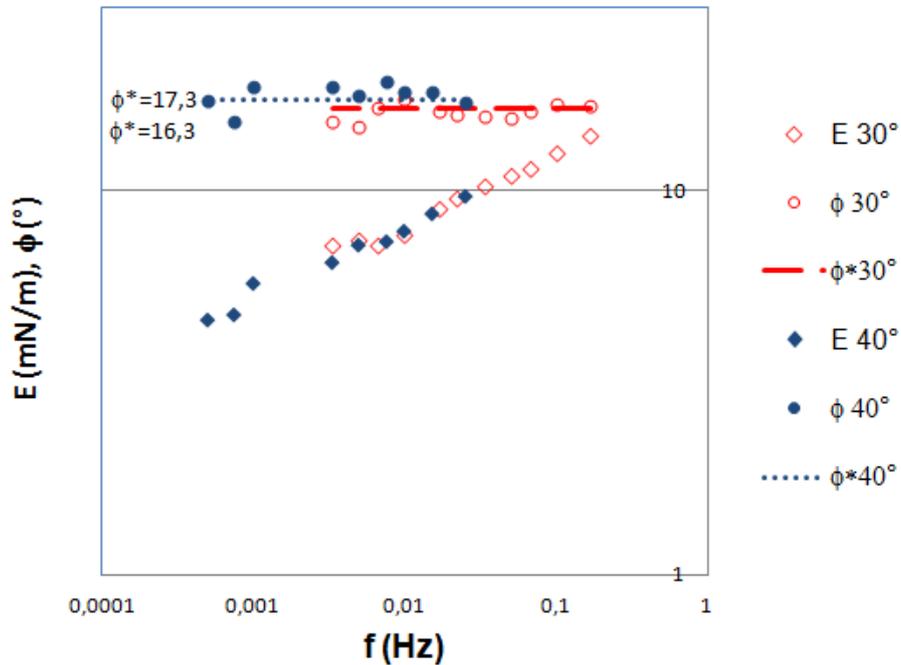


Figure 6 : Rhéologie de l'interface eau/ EastEur SA à pHf 5 pour 30 °C et 40 °C. Un facteur de glissement de 0,15 a été utilisé pour superposer les deux courbes.

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

La superposition des courbes nécessite donc d'utiliser un facteur de glissement deux fois plus faible dans le cas de l'huile sans acides. La température a par conséquent une plus grande influence sur le module élastique de l'interface eau/EastEur SA, ce qui implique une plus grande proximité du gel avec sa transition vitreuse (voir chapitre 3 paragraphe II). Or, plus le gel se rapproche de la transition vitreuse, plus sa résistance devient importante. Par conséquent, les films interfaciaux formés avec EastEur SA sont plus à même de limiter la coalescence des gouttes d'eau que ceux formés avec EastEur, ce qui est cohérent avec les constatations expérimentales faites sur la stabilité des émulsions correspondantes. On qualifiera cet état de post-gel car on peut supposer que la proximité de la transition vitreuse résulte du fait que la gélification a dépassé l'état de gel au point de gel pour créer un réseau plus rigide susceptible d'une transition vitreuse.

d. Conclusion sur l'effet des acides naphthéniques/naphténates.

Les études réalisées sur les deux huiles désacidifiées mettent en évidence le caractère déstabilisant des acides naphthéniques et des naphténates par rapport aux émulsions. Les expériences menées sur WestAf 1 SA ont montré que l'extraction des acides naphthéniques conduit, à pHf équivalent, à une augmentation de la stabilité des émulsions E/H et à un rapprochement vers le point de gel. Pour EastEur SA, la faible quantité d'acides extraite ne permet pas, à première vue de modifier l'interface E/H, en ce sens que l'interface formée a encore les propriétés d'un gel 2D avec des caractéristiques relativement semblables à celui obtenu avec EastEur. Toutefois, l'expérience de superposition temps-température a montré que le gel formé avec EastEur SA est plus proche de la transition vitreuse qu'EastEur donc plus éloigné de son point de gel. Peut être que le gel d'EastEur SA a dépassé une rigidité seuil qui interdit toute coalescence des gouttes d'eau.

Ces résultats suggèrent rien de moins que des molécules du brut autres que des asphaltènes (car « hydrosolubles ») sont impliquées dans la formation des gels 2D constatés sur certaines interfaces et dans la stabilité des émulsions E/H. On peut tout de même suspecter les asphaltènes de jouer aussi un rôle important. C'est ce que nous allons voir dans le prochain paragraphe.

II. Influence des asphaltènes sur la stabilité des émulsions E/H.

Chapitre 4

L'étude de la stabilité des émulsions sur les huiles complètes n'a pas permis de mettre en évidence l'influence des asphaltènes. Afin de compléter cette étude, l'investigation du rôle des asphaltènes seul paraît nécessaire, d'autant plus, que les éléments bibliographiques indiquent que les asphaltènes jouent un rôle important dans la stabilité des émulsions formées. Un des inconvénients des études présentées dans la littérature est que les systèmes considérés sont généralement des solutions modèles d'asphaltènes. Or, les contraintes industrielles liées à notre étude impliquent de travailler le plus possible sur des pétroles réels. Pour cela, de façon similaire à la partie consacrée aux acides naphthéniques, nous nous intéresserons aux huiles dont les asphaltènes ont été extraits. Une fois ces huiles obtenues, la stabilité des émulsions correspondantes seront présentées ainsi que les résultats des expériences de rhéologie interfaciale.

a. Protocole d'extraction des asphaltènes.

Le principe d'extraction des asphaltènes repose sur la faible solubilité des asphaltènes dans un alcane léger ajouté en grande quantité à l'huile brute. Une fois les asphaltènes précipités, l'excédent de solvant doit être évaporé afin de garantir la cohérence de l'huile du point de vue de la densité et de la viscosité notamment. Un des paramètres important à choisir est la nature du solvant. En effet, les différentes définitions des asphaltènes prennent comme référence le pentane ou l'heptane. Les quantités d'asphaltènes extraits étant très différentes selon l'alcane utilisé¹¹⁴, il a été choisi d'effectuer les deux types d'extraction. Par ailleurs, ces deux extractions permettront éventuellement de mettre en évidence des caractéristiques différentes pour les huiles résiduelles et ainsi nous aider dans l'interprétation des mécanismes interfaciaux conduisant à la stabilisation des émulsions E/H.

Outre le type de solvant, il convient également de choisir le ratio solvant/huile utilisé pour faire précipiter les asphaltènes. La littérature montre que le choix de ce ratio impacte fortement la masse d'asphaltènes extraits. En effet, selon Wang et Buckley¹¹⁵, un maximum de récupération (avec pentane, hexane et heptane) est obtenu lorsque le ratio est autour de 20:1. D'autre part, certains auteurs¹¹⁴ ont montré qu'il existait un ratio minimum de 10 volumes (pour pentane, hexane et heptane) pour un volume d'huile en deçà duquel l'extraction des asphaltènes n'est pas considérée comme totale.

D'autres paramètres comme la taille du filtre utilisé pour récupérer les asphaltènes, le mélange de la solution solvant/brut, le temps de repos avant filtration peuvent avoir un effet important

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

sur le résultat de l'extraction. La littérature reporte une grande disparité de ces paramètres^{116,117}.

Dans ce travail, nous avons choisi de nous baser sur le protocole suivant :

- Ajout de X volumes de solvant (heptane ou pentane) à un volume d'huile.
- Mélange dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes.
- Repos pendant 16 heures.
- Filtration sur filtres de porosité contrôlée, sous léger vide.

Les produits et matériels utilisés pour ces expériences sont :

- Pentane (qualité analytique, Prolabo).
- Heptane (qualité analytique, Prolabo).
- Filtres PTFE (porosité 5 μm ou 0,2 μm , Mittex).
- Pompe à vide.
- Système filtrant composé d'une fiole à vide et d'un support filtrant Mittex.

Dans une étude préliminaire, nous avons évalué pour les deux solvants et pour l'huile EastEur, l'effet du ratio solvant/huile sur la quantité d'asphaltènes précipités. Dans ces expériences, la porosité du filtre utilisé était de 5 μm . Deux extractions à deux ratios particuliers sur des filtres de 0,2 μm ont également été réalisées.

La figure 7 montre l'évolution de la masse d'asphaltènes extraits (en % massique) en fonction du ratio solvant/huile utilisé. Asph-EastEur C5 et Asph-EastEur C7 dénomment les asphaltènes extraits d'EastEur respectivement au pentane et à l'heptane. Chaque point reporté sur cette figure est la moyenne de 3 expériences.

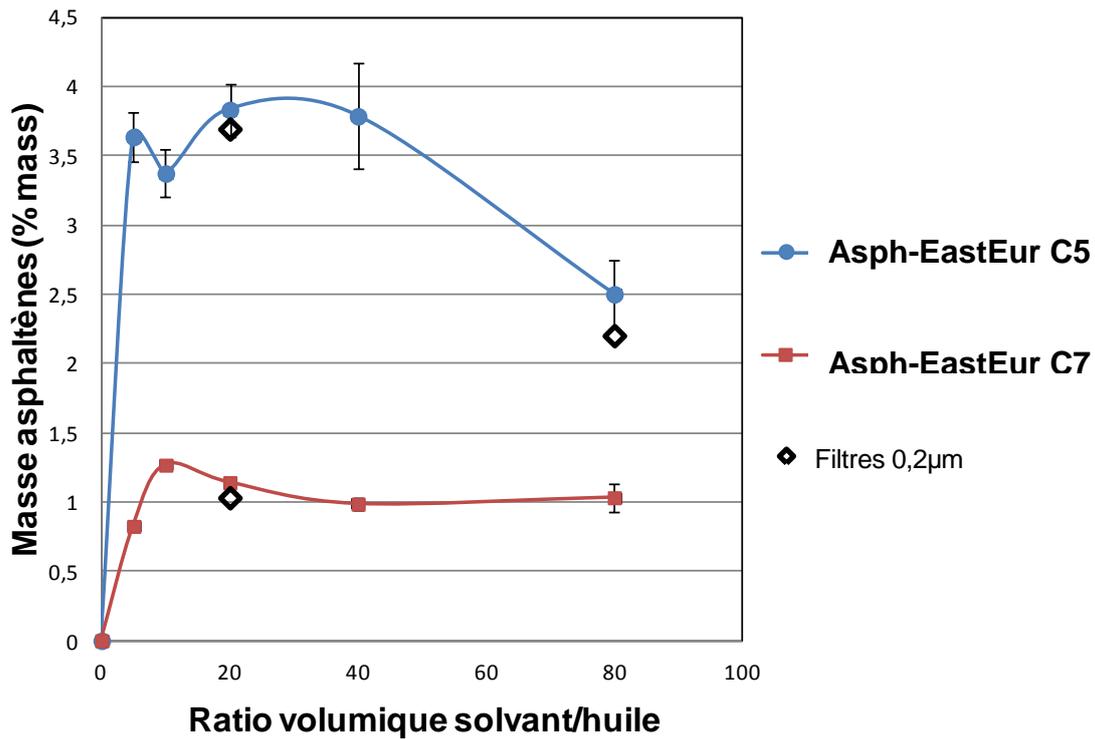


Figure 7 : Quantité d'asphaltènes extraits d'EastEur en fonction du ratio huile/solvant.

Nous pouvons remarquer que l'allure des courbes passe par un maximum, en accord avec les constatations de Wang et Buckley¹¹⁵. Comme attendu, l'extraction à l'heptane conduit à une masse d'asphaltènes inférieure à celle au pentane¹¹⁸.

Les quantités d'asphaltènes extraites apparaissent relativement indépendantes de la taille des pores du filtre utilisé.

Les mêmes expériences ont été effectuées pour WestAf 1. Les courbes obtenues ont montré la même tendance à la différence près de la masse d'asphaltènes, puisque WestAf 1 en contient moins qu'EastEur. Pour éviter de charger les figures, seules les courbes correspondant à EastEur ont été présentées.

Suite à ces expériences préliminaires, nous avons fixé pour le reste de notre travail le ratio solvant/huile à 20:1. Les filtres de 5 µm ont été préférés à ceux de 0,2 µm pour des raisons de commodité.

La réduction de l'huile résiduelle à un pétrole brut sans asphaltènes a été réalisée par distillation à l'aide d'un évaporateur rotatif. Pour ces expériences, la température a été fixée à 90 °C et la pression à 200 mbar. La distillation est effectuée dans les mêmes conditions que

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

pour l'extraction des acides et il a été vérifié que cette opération ne modifiait pas de façon significative les propriétés des huiles.

Les huiles dont les asphaltènes ont été extraits au pentane ou à l'heptane seront notées dans la suite du travail EastEur C5, EastEur C7, WestAf 1 C5 et WestAf 1 C7. Les TAN, TBN et notes ASCI des quatre huiles désasphaltées ont été déterminés (tableau 5).

Mesure	Unité	WestAf 1	WestAf 1	WestAf 1	EastEur	EastEur	EastEur
			C5	C7		C5	C7
TAN	Mg KOH/g brut	1,3	1,5	1,2	0,1	0,1	0,1
TBN	Mg KOH/g brut	2,7	2,4	2,7	2	1,9	2
ASCI	-	20	>20*	>20*	14	>20*	20

Tableau 5 : Caractérisation des huiles sans asphaltènes.

Les TAN et TBN de ces huiles restent, aux incertitudes de mesure près, les mêmes que ceux des huiles complètes. Au niveau de la note ASCI, l'extraction modifie clairement la solubilité des asphaltènes restants. Il est logique de voir la note augmenter fortement puisque la notation ASCI est réalisée avec des mélanges toluène/heptane et qu'a priori, l'ensemble des asphaltènes insolubles dans l'heptane a été extrait. On constate cependant dans le cas d'EastEur C7 une faible quantité de ces asphaltènes restante dans l'huile puisque la note ASCI obtenue n'est pas supérieure à 20.

Une fois ces huiles obtenues, la stabilité des émulsions puis la rhéologie des interfaces E/H correspondantes ont été étudiées.

b. Influence des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et la rhéologie interfaciale pour EastEur.

i. Stabilité des émulsions d'EastEur désasphalté.

La stabilité des émulsions formées a été mesurée selon le protocole habituel pour des pHf allant de 2 à 10. Les résultats du temps de demi-séparation en fonction du pHf de l'eau sont présentés dans la figure 8.

* « >20 » Signifie qu'aucun précipité n'est observé dans l'heptane pur.

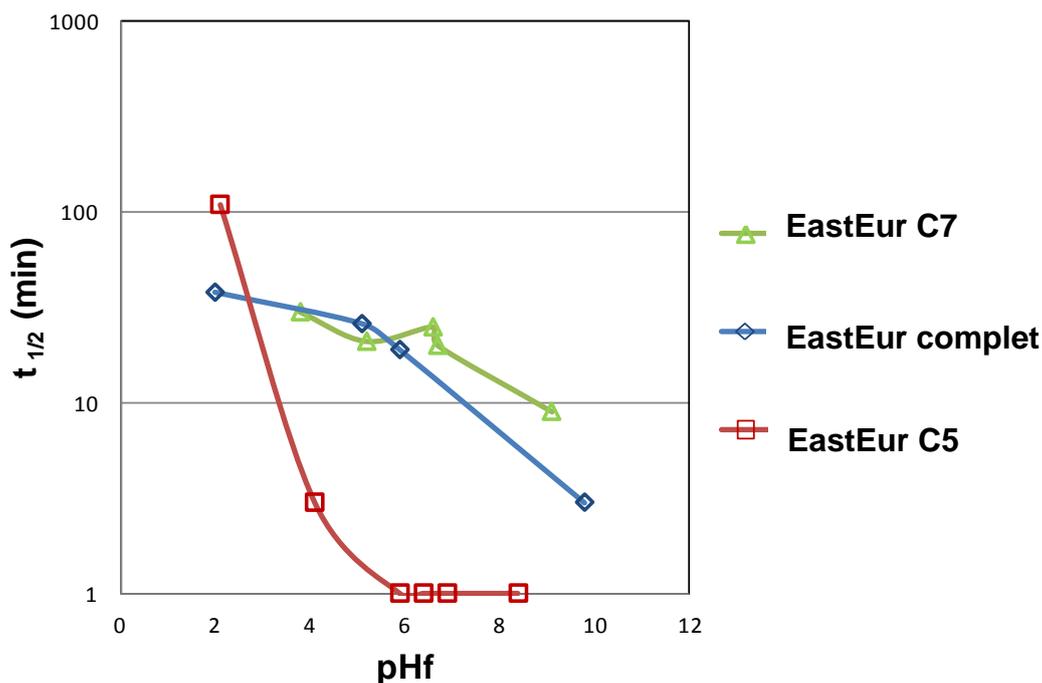


Figure 8 : Stabilité des émulsions eau/EastEur avec et sans asphaltènes en fonction du pHf.

La stabilité des émulsions d'EastEur C7 est comparable à celle du brut complet. La fraction d'asphaltènes extraite à l'heptane n'est donc pas la fraction responsable de la stabilité des émulsions. Cette constatation est surprenante puisque les asphaltènes extraits à l'heptane sont a priori les moins solubles de l'huile, donc les plus proches du seuil de précipitation et par conséquent les plus aptes à stabiliser les émulsions^{4,58,59}. En revanche pour EastEur C5, la chute du temps de demi-séparation dans la zone des pHf d'intérêts prouve que les asphaltènes insolubles dans le pentane jouent un rôle important dans la stabilisation des émulsions eau/EastEur.

ii. Rhéologie interfaciale de EastEur désasphalté.

Les émulsions d'EastEur C5 présentant une stabilité beaucoup plus faible que celles d'EastEur et EastEur C7 dans les pHf d'intérêts pour le pétrolier, nous avons donc choisi de nous concentrer uniquement sur les propriétés des interfaces formées par cette huile. Le pHf d'étude a été fixé à 5 afin de pouvoir comparer les résultats à ceux obtenus pour le brut complet au même pHf.

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

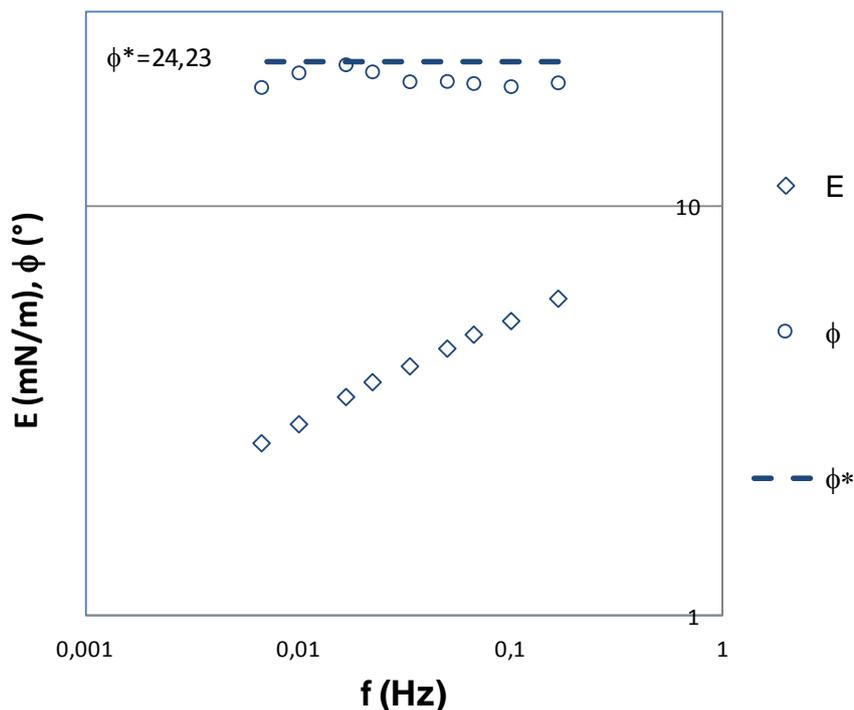


Figure 9 : Rhéologie de l'interface eau/EastEur C5 à pH 5.

La figure 9 montre que l'interface eau/EastEur C5 présente les caractéristiques d'un gel 2D malgré l'absence des asphaltènes précipités au pentane. Cependant, les caractéristiques de ce gel sont différentes de celles du gel formé à l'interface eau/EastEur (figure 19, chapitre 3); la phase est plus élevée et la valeur du module élastique plus faible quelle que soit la fréquence. Le gel est donc ici plus ténu, ce qui est probablement à l'origine de la différence de stabilité constatée.

Comme pour EastEur SA, nous avons procédé à une expérience de superposition temps-température (figure 10) afin de quantifier la proximité du gel interfacial avec sa transition vitreuse et sa position par rapport au point de gel.

Chapitre 4

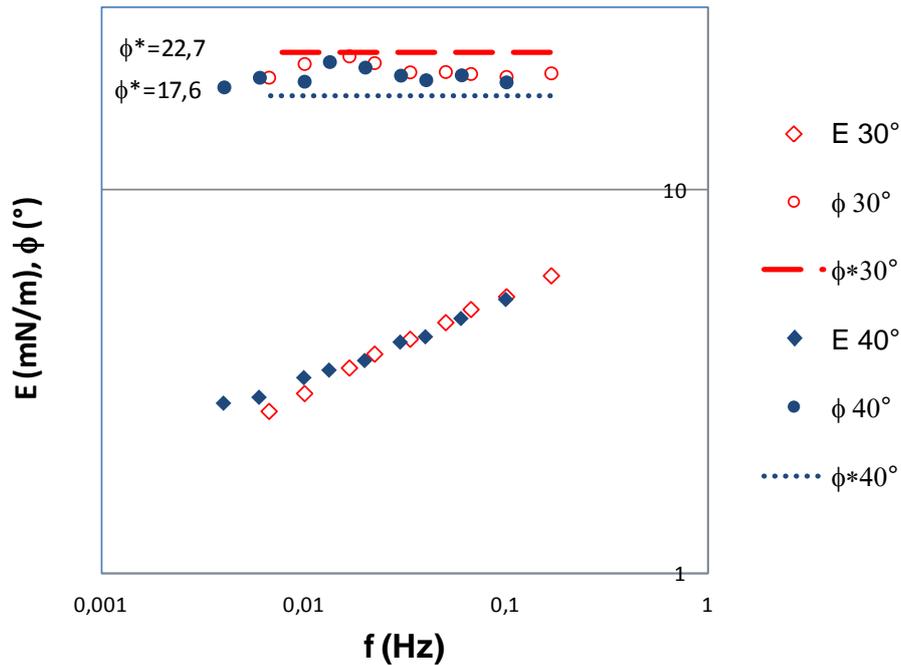


Figure 10 : Rhéologie de l'interface eau/EastEur C5 à pH 5 pour 30 °C et 40 °C. Un facteur de glissement de 0,6 a été utilisé pour superposer les deux courbes.

La superposition des courbes obtenues aux températures de 30 et 40 °C requiert l'utilisation d'un facteur de glissement de 0,6. Le film interfacial créé par EastEur C5 nécessite donc l'utilisation d'un facteur de glissement plus grand que ceux requis pour l'huile complète et pour l'huile sans acide (tableau 6). Le gel formé est donc plus éloigné de la transition vitreuse et plus proche du point de gel, ce qui se traduit par une stabilité moindre pour les émulsions correspondantes.

Pour le brut complet, les asphaltènes C5 semblent donc impliqués lors de la formation du gel. En leur présence le gel passe de l'état de gel au point de gel à l'état post-gel. En conséquence de quoi, on observe une augmentation de la force du gel formé et une plus grande proximité par rapport à la transition vitreuse. Ce gel est plus « compact » qu'en l'absence d'asphaltènes ce qui augmente la stabilité des émulsions.

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

Huile	$t_{1/2}$ (min)	a_T
EastEur	26	0,33
EastEur SA	"∞"	0,15
EastEur C5	1	0,6

Tableau 6 : Facteurs de glissement a_T et temps de demi-séparation à pHf 5 pour les différentes déclinaisons d'EastEur.

Un mécanisme probable pour la formation du film interfacial peut être proposé dans le cas d'EastEur. Les tensioactifs hydrosolubles forment un gel 2D à l'interface sur lequel les asphaltènes viennent s'adsorber. Leur adsorption augmente la force du gel et fait probablement croître son épaisseur. Le film interfacial E/H devient alors plus résistant à la déformation, ce qui entraîne une diminution de la coalescence des gouttes d'eau et donc une augmentation de la stabilité des émulsions. Ce schéma est compatible avec les éléments développés par Pauchard et al.⁸⁶ qui avancent que les asphaltènes ne sont pas directement adsorbés à l'interface de façon forte mais adsorbés sur des tensioactifs plus fortement liés à l'interface. Ces tensioactifs seraient pour nous les éléments constituant le gel 2D originel. Au vu de ces seules expériences, on pourrait aussi bien supposer qu'une partie des tensioactifs impliqués dans l'édification du gel 2D co-précipitent avec les asphaltènes au pentane. Dans ce cas, les asphaltènes n'auraient plus aucun rôle dans la stabilité des émulsions, ce qui est contraire aux observations de Jestin⁴⁹ et Pauchard⁸⁶ notamment.

c. Influence des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et la rhéologie interfaciale de WestAf 1.

Le mécanisme de stabilisation des interfaces par les asphaltènes semble clair dans le cas d'une huile formant des émulsions stables. Il sera donc intéressant ici d'étudier le cas d'une huile ne posant pas de problèmes d'émulsions.

i. Stabilité des émulsions pour WestAf 1 désasphalté.

La figure 11 montre le temps de demi-séparation en fonction du pHf pour les émulsions de WestAf 1, WestAf 1 C5 et WestAf 1 C7.

Chapitre 4

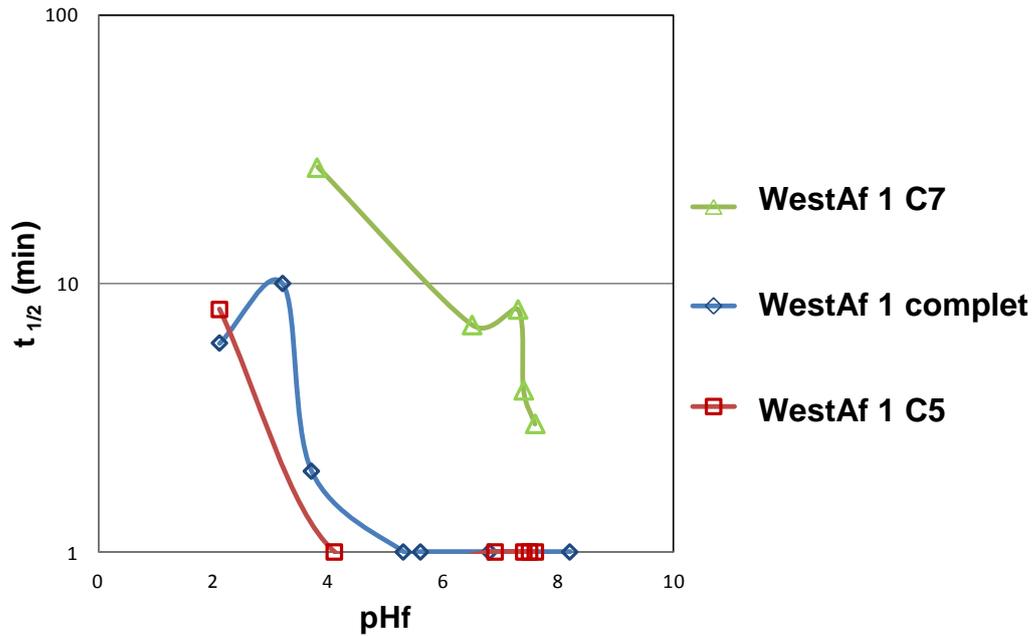


Figure 11 : Stabilité des émulsions eau/WestAf 1 avec et sans asphaltènes en fonction du pHf.

Contrairement aux résultats obtenus avec EastEur, l'extraction à l'heptane modifie la stabilité de l'huile de manière plus drastique que celle au pentane. En effet, WestAf 1 et WestAf 1 C5 produisent des émulsions de stabilité équivalente et faible, alors que WestAf 1 C7 conduit à la formation d'émulsions nettement plus stables. La stabilité des émulsions formées avec l'huile complète étant faible, il paraît cohérent de trouver une stabilité similaire pour l'huile débarrassée de la plupart de ses asphaltènes. En ce qui concerne l'extraction à l'heptane, les résultats montrent que la fraction ou, tout du moins une partie de la fraction précipitée est responsable de la déstabilisation des émulsions formées avec WestAf 1. Il se peut que ces entités déstabilisantes soient des naphtésates (ou des acides naphténiques) qui auraient précipité ou co-précipité avec les asphaltènes. En effet, une expérience de pH_i/pH_f réalisée sur WestAf 1 C7 montre qu'il y a un changement notable au point de vue du comportement acido-basique de l'huile (figure 12).

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

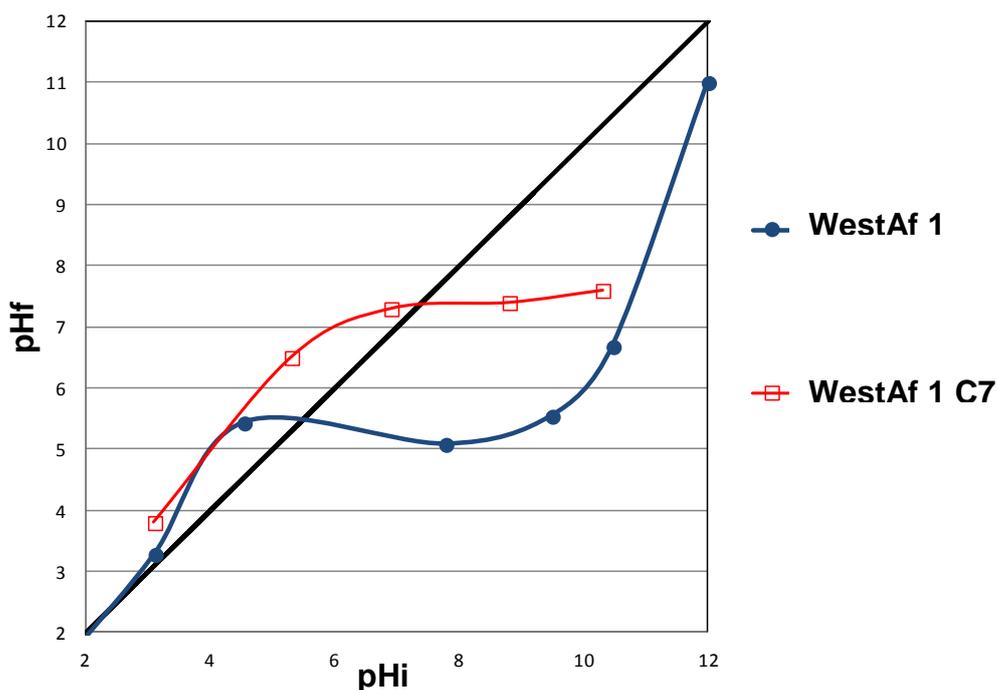


Figure 12 : Courbes pHi/pHf pour WestAf 1 et WestAf 1 C7.

Néanmoins, la fraction d'acides ainsi extraite doit somme toute représenter une faible part de la totalité des acides puisque le TAN de WestAf 1 C7 est quasiment le même que celui de WestAf 1 (voir Tableau 5). L'influence importante sur la courbe pHi/pHf de cette très faible fraction d'acides semble montrer que ce sont les plus hydrophiles qui sont impliqués dans la déstabilisation des émulsions E/H.

ii. Rhéologie interfaciale pour WestAf 1 désasphalté.

Les émulsions de WestAf 1 C7 présentant une stabilité beaucoup plus forte que celles de WestAf 1 et WestAf 1 C5 dans les pHf d'intérêts pour le pétrolier, nous avons choisi d'étudier uniquement les propriétés rhéologiques des interfaces eau/WestAf 1 C7 (figure 13). Le pHf d'étude a été ici aussi fixé à 5.

Chapitre 4

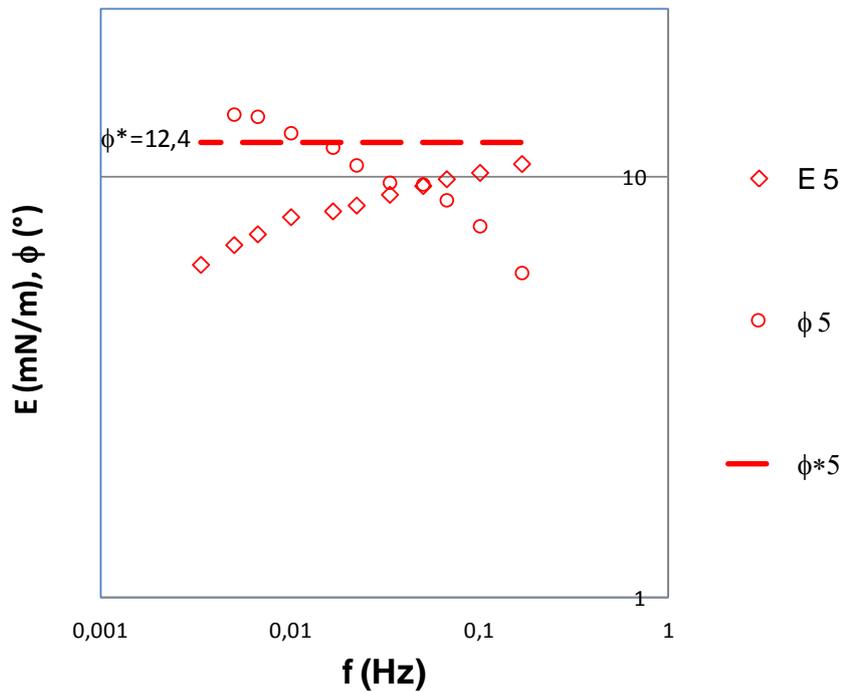


Figure 13 : Rhéologie de l'interface eau/WestAf 1 C7 à pH 5.

En étudiant la figure 11, les courbes de rhéologie indiquent des points communs avec les WestAf 1 et WestAf 1 SA. En effet, le déphasage est proche du déphasage théorique pour les fréquences les plus faibles. Cependant, contrairement aux interfaces gazeuses et pré-gel de WestAf 1 et WestAf 1 SA, une différence majeure peut être observée. Lorsque la fréquence augmente, la chute brutale du déphasage qui atteignait zéro n'est plus constatée. Il semble donc y avoir une interface différente. Afin de préciser si l'interface est de type gel, un glissement temps-température a été effectué (figure 14).

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

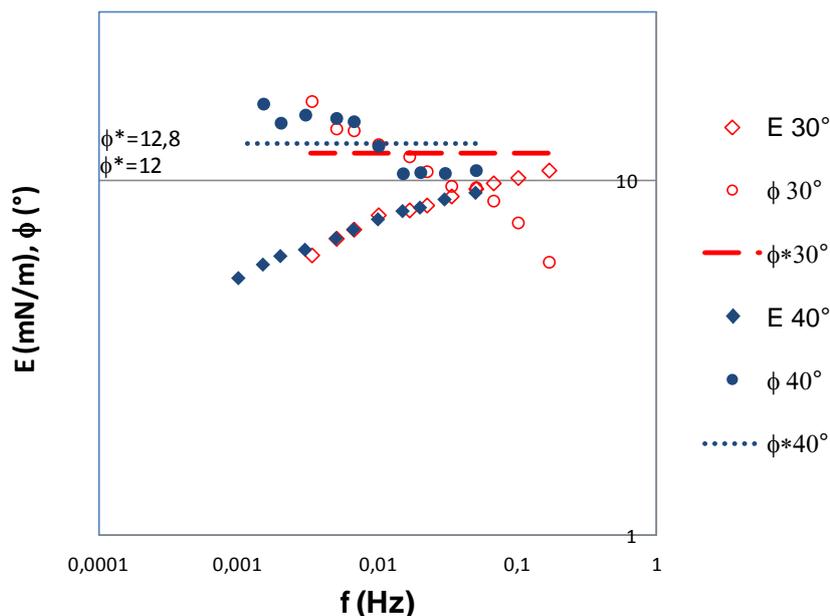


Figure 14 : Rhéologie de l'interface eau/WestAf 1 C7 à pH 5 pour 30 °C et 40 °C. Un facteur de glissement de 0,3 a été utilisé pour superposer les deux courbes.

Contrairement au cas de l'huile complète, le facteur de glissement n'est pas ici égal à l'unité. Cela signifie que l'interface est de type gel 2D. La valeur du facteur de glissement confirme qu'il est à l'état post-gel. L'extraction à l'heptane des asphaltènes fait donc passer le système d'une interface pré-gel ou gazeuse à un état post-gel, ce qui entraîne l'augmentation de la stabilité des émulsions correspondantes.

Comme dans le cas d'EastEur, dont les émulsions présentent une stabilité comparable, l'expérience qui consiste à rétracter brutalement la goutte à la fin des mesures rhéologiques fait apparaître une poche fripée sur la surface de la goutte de WestAf 1 C7 (figure 15).



Figure 15 : Rétractation de goutte pour WestAf 1 C7 à pH 5.

Chapitre 4

Ces éléments contribuent donc à expliquer la plus grande stabilité des émulsions de WestAf 1 C7. Par ailleurs, étant donné que l'huile complète possède des tensioactifs capables d'empêcher la formation d'un gel (chapitre 3 paragraphe V) ces résultats suggèrent que ces tensioactifs sont en partie précipités avec les asphaltènes lors de l'extraction à l'heptane.

Pour obtenir des informations sur ces espèces censées prévenir la formation du gel 2D à l'interface, il nous est paru intéressant d'étudier les eaux de contacts de WestAf 1 C7 du point de vue rhéologique. Nous avons donc procédé à l'étude rhéologique de l'interface "eau contactée WestAf 1 C7"/cyclohexane. Les résultats sont présentés dans la figure 16.

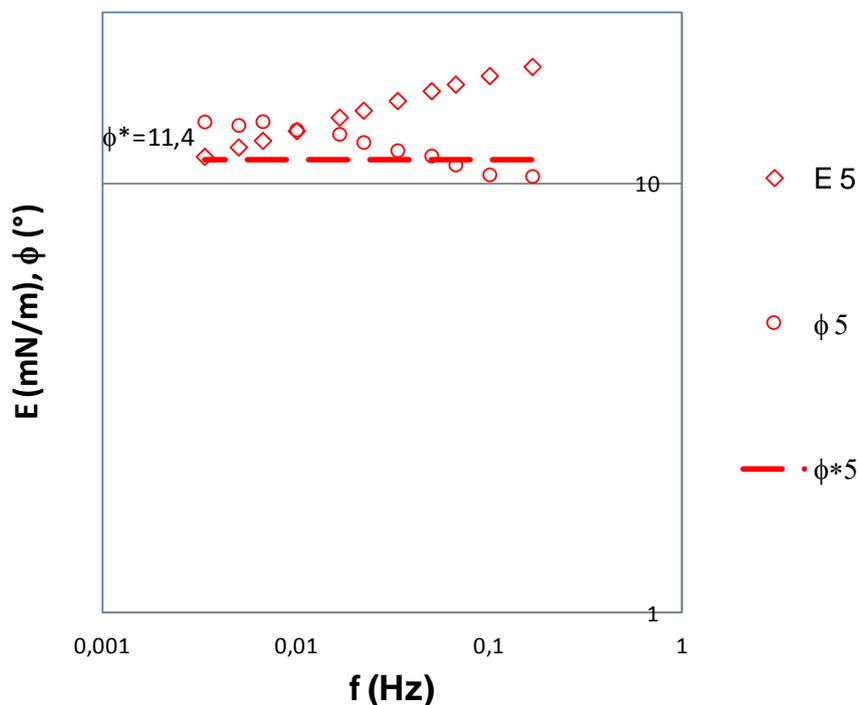


Figure 16 : Rhéologie de l'interface "eau contactée WestAf 1 C7"/cyclohexane à pHf 5.

Par rapport au système "eau contactée WestAf 1"/cyclohexane (figure 26 du chapitre 3), il apparaît que l'interface "eau contactée WestAf 1 C7"/cyclohexane présente une interface plus conforme avec les propriétés rhéologiques d'un gel 2D. La tension interfaciale (18,9 contre 12,9 mN/m) et le module élastique d'équilibre (16,4 contre 11 mN/m) sont plus élevés pour l'eau qui a été en contact avec WestAf 1 C7 plutôt qu'avec l'huile complète à pHf identique. Cela montre que la composition de l'eau est différente et que par conséquent l'extraction des asphaltènes à l'heptane entraîne la co-précipitation de tensioactifs hydrophiles (très

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

certainement des acides naphthéniques et des naphthénates) capables d'empêcher la formation d'un gel à l'interface.

Le scénario probable expliquant la stabilité plus importante des émulsions de WestAf 1 C7 exclut donc les asphaltènes. Pourtant, les asphaltènes C7 sont sensés avoir la capacité de stabilisation des émulsions la plus élevée puisqu'ils sont plus proches de leur seuil de précipitation que les autres asphaltènes du brut. Les molécules de WestAf 1 qui co-précipitent avec les asphaltènes lorsque le brut est dilué avec de l'heptane jouent donc un rôle important dans la faible stabilité constatée pour les émulsions formées avec le brut complet.

d. Conclusion du rôle des asphaltènes sur la stabilité des émulsions.

Les expériences précédentes montrent que les asphaltènes ont donc un rôle différent suivant leur définition.

Pour EastEur, les résultats ont apporté la preuve que bien que les asphaltènes C5 ne changent pas drastiquement le type de l'interface E/H, ils contribuent à stabiliser l'émulsion probablement en s'adsorbant sur un gel interfacial préalablement formé par des amphiphiles hydrophiles du brut, le faisant ainsi passer de l'état gel au point de gel à l'état post-gel.

Pour WestAf 1, les résultats montrent que les asphaltènes C7 contiennent des tensioactifs (on suspecte que ce soient des acides naphthéniques et des naphthénates) pouvant empêcher la formation du gel interfacial. L'extraction de ces composés augmente la stabilité des émulsions formées.

Les asphaltènes et les acides naphthéniques/naphthénates ont donc un comportement opposé. Les premiers ont tendance à stabiliser les émulsions E/H en rapprochant le gel de la transition vitreuse au contraire des seconds. L'état du gel et donc de la stabilité des émulsions semble être contrôlé par une compétition entre ces trois molécules à l'interface.

III. Généralisation à d'autres huiles.

Les résultats obtenus dans les parties précédentes ont montré que la stabilité des émulsions E/H formées avec les deux huiles d'étude et leurs "déclinaisons" était en général corrélée à la présence d'un gel 2D à l'interface. Par ailleurs, suivant la composition de l'huile, le gel formé

Chapitre 4

pouvait être plus ou moins ténu et par conséquent les émulsions correspondantes plus ou moins stables. Nous avons vu que l'adsorption d'asphaltènes avait généralement pour effet de renforcer le gel formé, ce qui conduit à une augmentation de la stabilité des émulsions. D'un autre côté, l'adsorption d'acides naphthéniques et de naphthénates à l'interface, empêche la formation du gel et donc diminue la stabilité des émulsions E/H formées.

Afin de voir s'il est possible de donner un caractère plus général à nos observations, nous allons étudier la stabilité des émulsions et le comportement rhéologique des interfaces formées à partir des quatre autres huiles initialement retenues dans ce projet (chapitre 2). Dans le lot des huiles d'étude, WestAf 3, NorthSea 1 et WestAf 2 présentent des caractéristiques de type 1' (tableau 11, chapitre 2). Ces huiles sont donc suspectées d'avoir un comportement proche de celui d'EastEur avec cependant une stabilité moindre pour les émulsions formées. Elles seront étudiées dans le paragraphe suivant. En ce qui concerne l'autre huile NorthSea 2, elle est représentative du type 2 (comme WestAf 1). Afin de ne pas multiplier les expériences et de pouvoir comparer les différents systèmes, un pHf de 5 a été choisi.

a. Etude d'huiles de type 1'.

i. WestAf 3.

Dans le cas des émulsions formées avec WestAf 3, la séparation des phases est quasiment immédiate. Cependant, à l'issue de la séparation subsistent dans le système quelques larges poches d'eau délimitées par un film huileux. Ces constatations sont analogues à celles rapportées par le raffinage.

Les propriétés rhéologiques de l'interface eau/WestAf 3 ont été étudiées en suivant le protocole opératoire habituel. Les résultats de l'expérience sont consignés dans la figure 17.

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

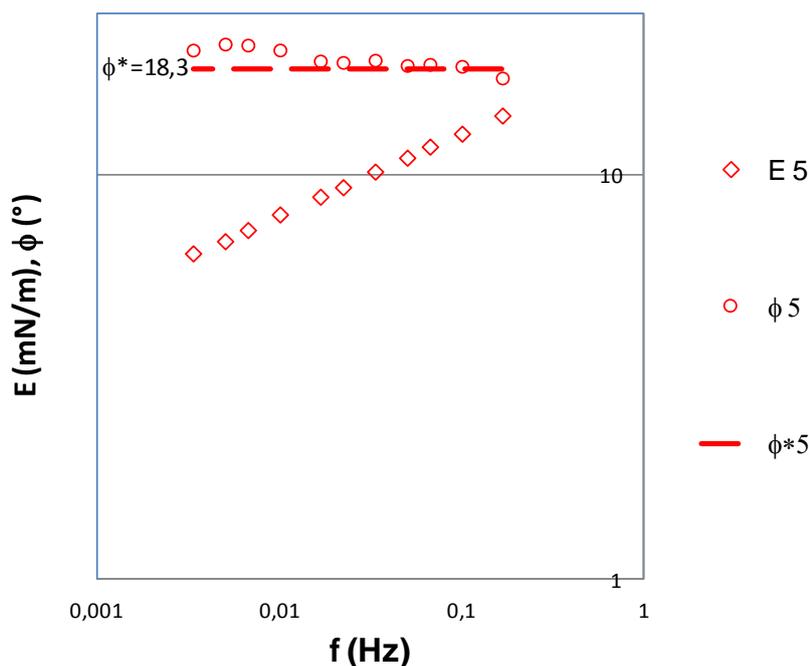


Figure 17 : Rhéologie de l'interface eau/WestAf 3 à pH 5.

Bien que les émulsions d'WestAf 3 soient peu stables, l'interface eau/WestAf 3 présente les caractéristiques d'un gel 2D. Ce résultat reste cependant cohérent avec les conclusions précédentes dans le sens où la présence d'un gel interfacial n'implique pas forcément une stabilité importante des émulsions E/H correspondantes (cas d'EastEur C5 par exemple). La faible acidité de cette huile ne permet pas, comme pour EastEur, d'empêcher la formation du gel interfacial. D'un autre côté, sa faible teneur en asphaltènes ne permet pas non plus, comme pour EastEur C5, d'obtenir un gel interfacial suffisamment rigide pour entraver la coalescence des gouttes d'eau.

Chapitre 4

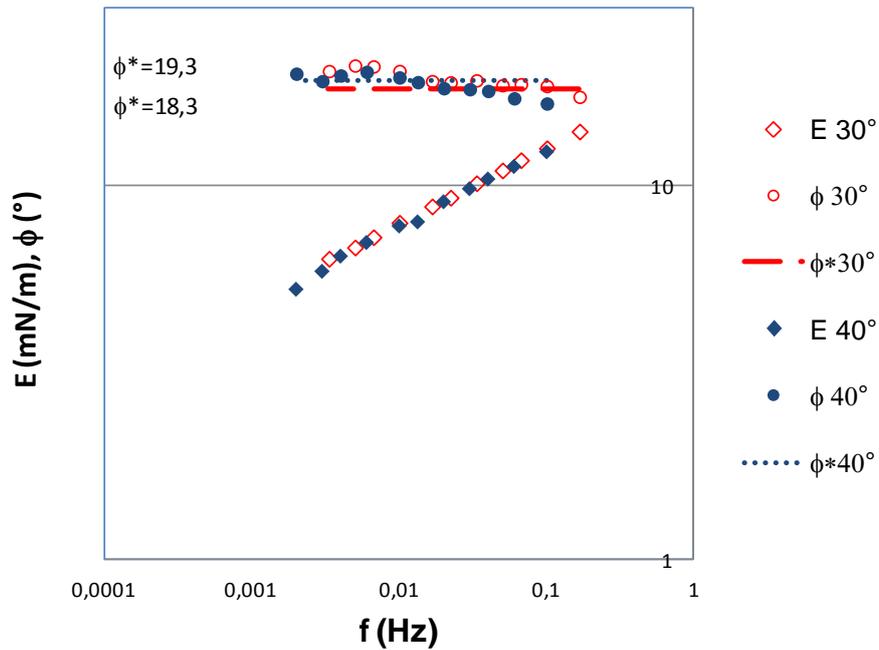


Figure 18 : Rhéologie de l'interface eau/WestAf 3 à pHf 5 pour 30 °C et 40 °C. Un facteur de glissement de 0,6 a été utilisé pour superposer les deux courbes.

Une superposition temps-température a également été réalisée pour ce système (figure 18). Les résultats montrent que le facteur de glissement pour WestAf 3 est relativement proche de l'unité, comme pour EastEur C5. Cela est donc cohérent avec la conclusion du paragraphe précédent concernant la corrélation entre facteur de glissement du gel et stabilité des émulsions.

ii. WestAf 2.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec WestAf 2.

WestAf 2 présente une stabilité d'émulsion relativement importante puisque le temps de demi-séparation mesuré est de 25 minutes, très voisin de la stabilité observée pour les émulsions d'EastEur au même pHf.

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

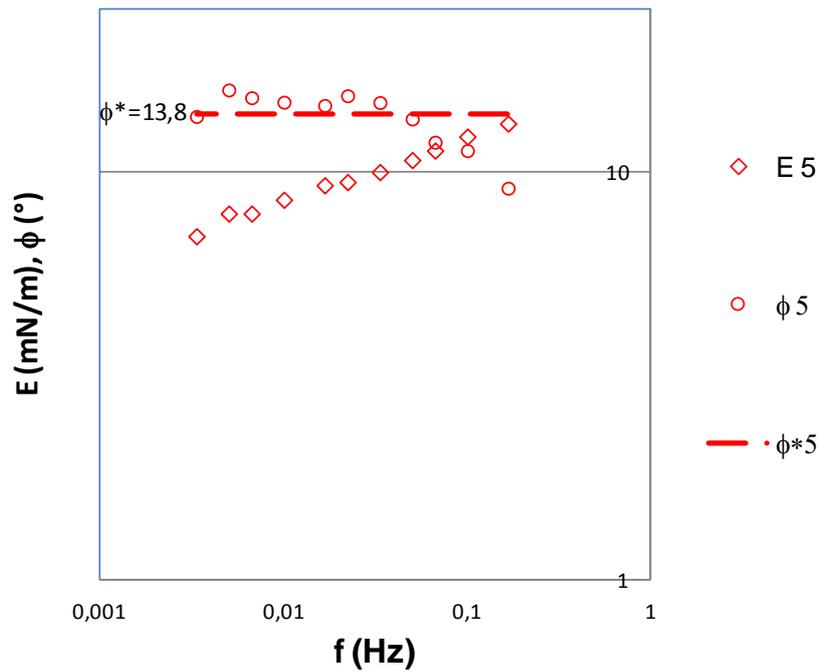


Figure 19 : Rhéologie de l'interface eau/WestAf 2 à pH 5.

La figure 19 montre que, comme pour les autres huiles du type 1 et 1', l'interface eau/WestAf 2 a les propriétés d'un gel 2D puisque le déphasage est constant et égal au déphasage théorique sur une large gamme de fréquences.

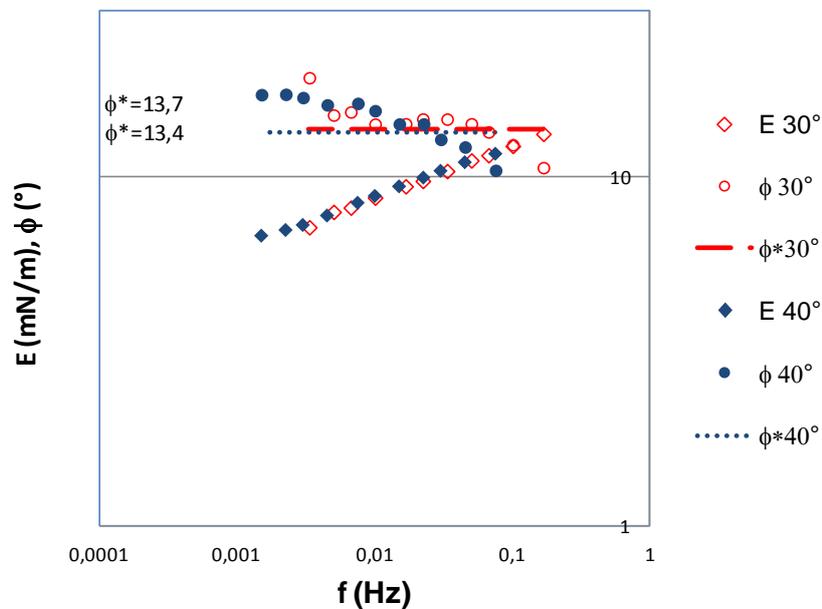


Figure 20 : Rhéologie de l'interface eau/WestAf 2 à pH 5 pour 30 °C et 40 °C. Un facteur de glissement de 0,45 a été utilisé pour superposer les deux courbes.

Chapitre 4

La superposition temps-température réalisée pour WestAf 2 (figure 20) montre que le facteur de glissement utilisé pour superposer les courbes est plus faible que pour WestAf 3. Cependant, il est du même ordre de grandeur que celui d'EastEur au même pHf avec la même stabilité.

WestAf 2 et WestAf 3 forment donc des gels 2D impliquant cependant des stabilités d'émulsion différentes, de la même manière qu'EastEur et EastEur C5. La concentration en asphaltènes de WestAf 2, très supérieure à celle d'WestAf 3 (tout comme celle d'EastEur comparé à EastEur C5), est certainement à l'origine de la différence de stabilité constatée. Cela suggère que la concentration en asphaltènes est un facteur important dans la stabilisation des émulsions E/H. Cependant, il serait nécessaire de procéder à des études plus poussées pour confirmer ce point. Une extraction des asphaltènes à différents ratios alcane/huile pourrait permettre d'extraire des quantités différentes d'asphaltènes. Une étude de stabilité et de rhéologie de ces huiles serait alors pertinente pour éclairer ce point.

iii. NorthSea 1.

Autre huile de type 1', NorthSea 1 est très proche d'WestAf 3 en terme de stabilité des émulsions puisqu'à pHf 5, une seule minute de centrifugation permet la séparation totale des deux phases.

Nous avons donc procédé à l'étude rhéologique de l'interface eau/NorthSea 1 à pHf 5 (figure 21), une superposition temps-température a également été faite entre 30 °C et 40 °C (figure 22).

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

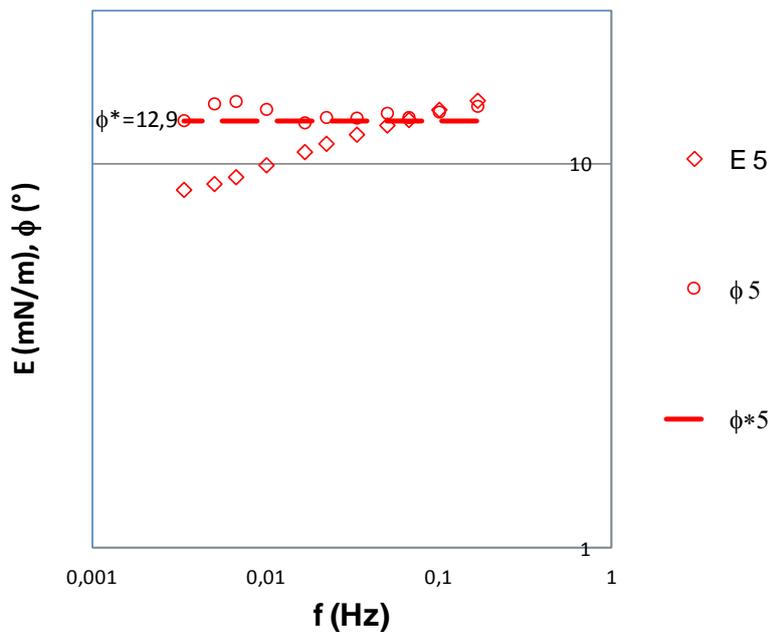


Figure 21 : Rhéologie de l'interface eau/NorthSea 1 à pHf 5.

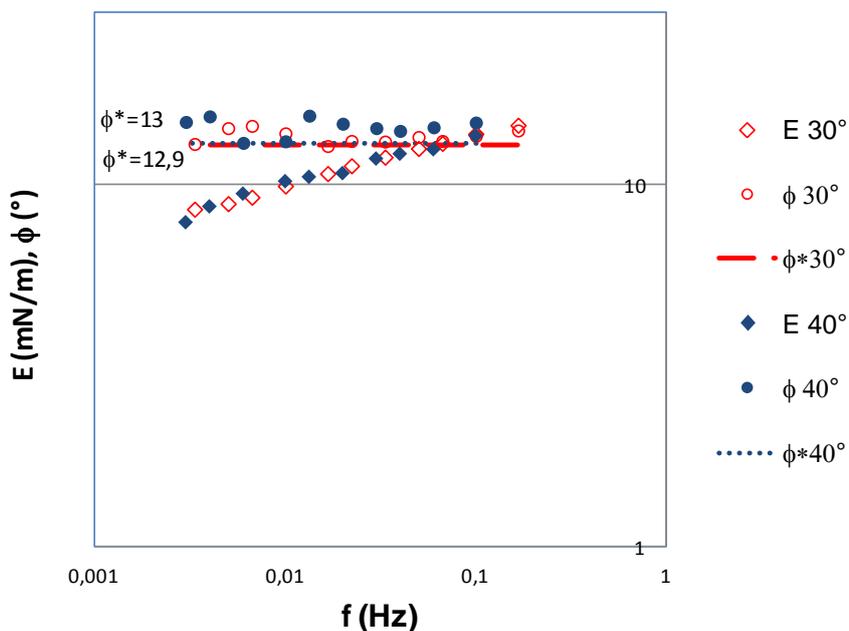


Figure 22 : Rhéologie de l'interface eau/NorthSea 1 à pHf 5 pour 30 °C et 40 °C avec facteur de glissement de 0,6.

La figure 21 montre les signes d'un gel interfacial 2D comme toutes les autres huiles de type 1'.

La figure 22 montre qu'un facteur de glissement de 0,6 est nécessaire pour superposer les courbes rhéologiques à 30 °C et 40 °C. Ce facteur de glissement est identique à ceux

Chapitre 4

d'EastEur C5 et WestAf 3 qui présentent également un gel interfacial très proche du point de gel avec une des émulsions associées peu stables.

L'ensemble de ces résultats suggère que la formation d'un gel 2D pourrait être une caractéristique des huiles de type 1 et 1'. De plus, le facteur de glissement est corrélé à la stabilité des émulsions E/H dans le cas du gel.

b. Étude d'une autre huile de type 2 : NorthSea 2.

NorthSea 2 forme des émulsions instables, les deux phases se séparant en moins d'une minute de centrifugation. Il se comporte donc comme WestAf 1 au même pHf.

La figure 23 montre les résultats obtenus pour la rhéologie interfaciale du système eau/NorthSea 2.

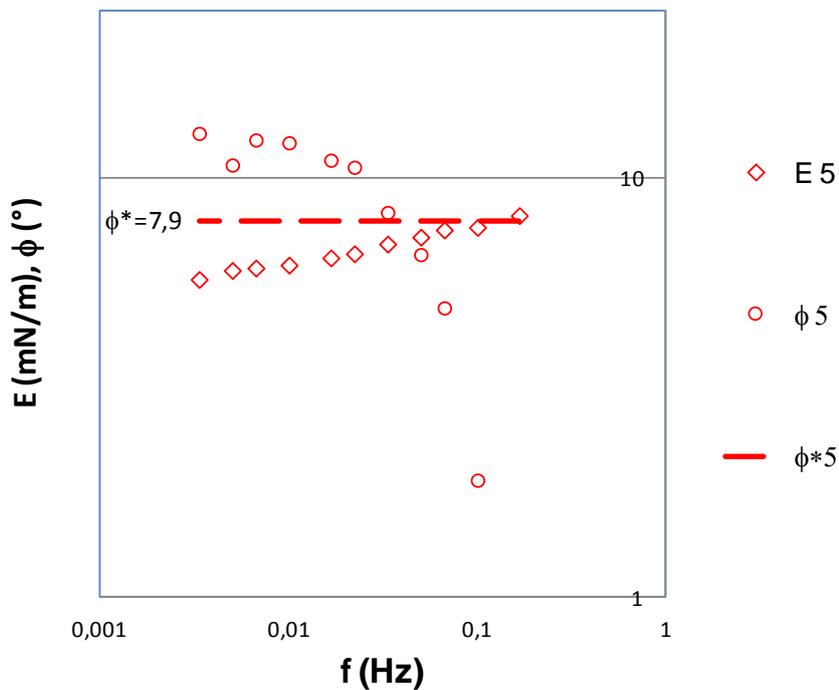


Figure 23 : Rhéologie de l'interface eau/NorthSea 2 à pHf 5.

NorthSea 2 présente un comportement interfacial similaire à celui de WestAf 1 (voir figure 23, chapitre 3). En effet, le déphasage semble constant et relativement proche du déphasage théorique pour les très faibles fréquences. De plus, la chute du déphasage pour les plus hautes fréquences est très brutale (contrairement à WestAf 1 C7 au même pH). L'interface E/H pour NorthSea 2 à pHf 5 est donc, comme pour WestAf 1 à pHf 3, de type pré-gel.

Influence des acides et des asphaltènes sur la stabilité des émulsions et sur la rhéologie des interfaces E/H

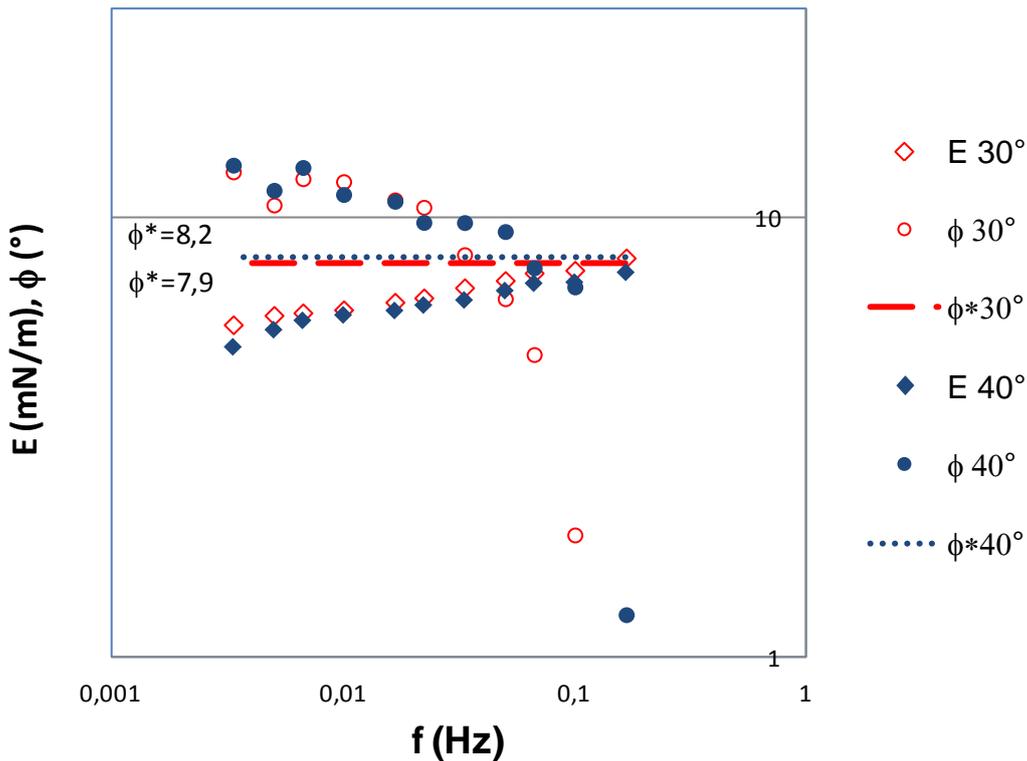


Figure 24 : Rhéologie de l'interface eau/NorthSea 2 à pHf 5 pour 30 °C et 40 °C sans facteur de glissement.

L'expérience de superposition temps-température (figure 24) confirme l'état pré-gel puisque les courbes à 30 °C et à 40 °C sont superposées avec un facteur de glissement de 1. NorthSea 2 se comporte comme WestAf 1 et il semble donc que les huiles du type 2 ont tendance à former des interfaces de type non gélifiée. Cela explique la plus faible propension de ces huiles à créer des émulsions E/H stables.

c. Tableau récapitulatif.

Le tableau7 recense pour les différents systèmes étudiés, la stabilité des émulsions, le type (1, 1' ou 2) l'état de l'interface et le facteur de glissement.

Chapitre 4

Huile	Type	pHf	$t_{1/2}$ (min)	Interface E/H	a_T
EastEur	1	5	26	Post-gel	0,3
EastEur SA	-	5	"∞"	Post-gel	0,15
EastEur C5	-	5	1	Point de gel	0,6
WestAf 2	1'	5	25	Post-gel	0,45
NorthSea 1	1'	5	1	Point de gel	0,6
WestAf 3	1'	5	1	Point de gel	0,6
WestAf 1	2	3	11	Pré-gel	-
WestAf 1	2	5	1	Gazeuse	-
WestAf 1 SA	-	5	11	Pré-gel*	-
WestAf 1 SA	-	9	1	Gazeuse	-
WestAf 1 C7	-		15	Post-gel	0,3
NorthSea 2	2	5	1	Gazeuse	-

Tableau 7 : Tableau récapitulatif pour les différents systèmes étudiés à pHf 5.

Le tableau 7 montre que lorsque l'interface est de type gazeux, la stabilité des émulsions des huiles étudiées est très limitée. Cependant, plus on se rapproche de la présence du gel (état pré-gel), plus la stabilité croît.

Lorsque l'interface E/H présente les signes d'un gel 2D, les stabilités sont très diverses. Certains systèmes présentent des stabilités très faibles (EastEur C5, WestAf 3, NorthSea 1) et d'autres infinies (EastEur SA). Le facteur de glissement permet d'expliquer cette diversité. En effet, plus le facteur de glissement est proche de 1, plus les stabilités sont faibles puisque le gel est éloigné de sa transition vitreuse. Lorsque le facteur de glissement diminue, la transition vitreuse du gel se rapproche, le gel devient plus résistant et la stabilité des émulsions E/H augmente.

* l'état de pré-gel mentionné ici avait été déduit d'une comparaison entre les réponses rhéologiques des interfaces eau/WestAf 1 SA à pHf 5 et eau/WestAf 1 à pHf 3, sans effectuer les expériences de superposition temps-température (voir les commentaires de la Figure 2 du chapitre 4). Des expériences de superposition temps-température ont depuis montré que l'interface eau/WestAf 1 SA présentait en fait les propriétés d'un post-gel avec un facteur de glissement a_T égal à 0,5, ce qui ne change rien à la principale conclusion, à savoir que l'absence des acides naphthéniques favorise la formation d'un gel 2D.

IV. Conclusion.

Au vu des différents résultats présentés dans ce chapitre, plusieurs conclusions peuvent être tirées concernant les mécanismes interfaciaux responsables des différentes stabilités d'émulsion E/H observées.

Tout d'abord, les huiles de type 1 et 1' semblent former systématiquement des gels 2D qui, suivant leur composition, mènent à la formation d'émulsions E/H plus ou moins stables. Lorsque le gel formé est plus proche du point de formation du gel que de la transition vitreuse (cas de WestAf 3 de NorthSea 1 et de EastEur C5), l'interface n'est pas stable car elle peut encore relaxer. Ce phénomène est constaté pour les huiles peu acides et peu asphalténiques. Ce gel semble alors produit principalement par des molécules qui présentent une certaine solubilité en phase aqueuse, ce qui exclut de fait les asphaltènes.

En revanche, lorsque le gel interfacial se rapproche de la transition vitreuse (cas d'EastEur et WestAf 2), ce dernier devient plus dense. L'interface est alors plus stable car elle ne peut plus relaxer aussi facilement à cause d'une élasticité résiduelle à basse fréquence due aux liaisons physiques entre molécules dans le réseau constitutif du gel. Ce cas se produit pour les huiles peu acides et contenant une quantité importante d'asphaltènes. Le gel formé est renforcé par la présence des asphaltènes (quelle que soit la note ASCI de ces derniers).

Pour les bruts acides de type 2 (WestAf 1, NorthSea 2), les acides naphthéniques et les naphthénates empêchent visiblement la formation d'un gel 2D. Les émulsions correspondantes présentent une stabilité réduite. L'extraction à l'heptane des asphaltènes de WestAf 1 permet au gel de se constituer; il en résulte que les émulsions formées sont significativement plus stables. Ces résultats suggèrent que les naphthénates, et plus particulièrement les naphthénates les plus lourds (susceptibles de précipiter avec les asphaltènes), sont les principaux tensioactifs qui empêchent la formation du gel ou diminuent sa résistance.

Conclusion générale.

Conclusion générale

Les objectifs de ce travail étaient de lier la stabilité des émulsions eau/pétrole brut avec le comportement de l'interface au niveau microscopique et d'évaluer l'influence des asphaltènes et des acides naphthéniques sur ces deux points.

Après avoir introduit le contexte industriel de ce projet, nous avons caractérisé les six huiles fournies par Total. Les résultats de cette caractérisation ainsi que le classement de ces huiles fait par le pétrolier en fonction de leur capacité à former des émulsions stables a permis de choisir deux huiles d'étude principales; l'une dite de type 1, très peu acide et contenant une quantité d'asphaltènes modérée, l'autre dite de type 2, plus acide et contenant une quantité d'asphaltènes moins élevée que la première.

Pour l'étude des émulsions et de l'interface E/H, nous avons privilégié l'utilisation d'huiles réelles au détriment de systèmes modèles (huiles diluées ou solutions d'asphaltènes utilisés très fréquemment dans la littérature). L'étude de la stabilité des émulsions E/H formées à partir de ces deux huiles en fonction du pH a montré que l'augmentation du pH conduisait à la formation d'émulsions moins stables, quelle que soit la stabilité initiale (à pH neutre) de l'huile. Ce phénomène s'explique par la plus grande activité interfaciale des acides sous leur forme ionisée (naphténates) dont la concentration croît lorsque le pH augmente. L'étude par tensiométrie dynamique des différentes interfaces E/H a montré que la stabilité des émulsions formées était corrélée aux propriétés rhéologiques de l'interface. En effet, l'huile formant les émulsions les moins stables présente les signes d'une interface gazeuse voire pré-gel (c'est-à-dire constituée de molécules n'ayant pas ou peu d'interactions entre elles) au contraire de l'huile la plus problématique dont l'interface se comporte comme un gel 2D formé par un réseau de molécules interconnectées assurant une résistance à la coalescence. L'étude des propriétés interfaciales de l'eau mise en contact avec l'huile a montré que les tensioactifs transférés de l'huile vers l'eau étaient fortement impliqués dans la formation du gel interfacial. Des expériences complémentaires ont montré que la formation du gel interfacial pouvait être empêchée par des tensioactifs lipophiles de l'huile (probablement les acides naphthéniques et les naphténates) dans le cas de l'huile de type 2.

De façon à mieux appréhender l'influence des acides naphthéniques, nous avons procédé à leur extraction de l'huile complète. La stabilité des émulsions et les propriétés rhéologiques des interfaces formées à partir de l'huile désacidifiée ont été étudiées. Les résultats obtenus ont montré que les acides naphthéniques présentaient un caractère globalement déstabilisant des émulsions. En effet, dans le cas de la formation d'un gel à l'interface E/H, l'expérience de

Conclusion générale

superposition "temps-température" (qui permet d'étendre artificiellement le domaine de fréquences accessibles à la mesure) a montré qu'en l'absence des acides naphthéniques le gel se rapprochait de sa transition vitreuse, avait un comportement proche de celui d'un solide, ce qui le rend plus résistant et augmente par conséquent la stabilité de l'émulsion associée de façon importante.

L'influence des asphaltènes a été étudiée à partir des huiles désasphaltées à l'heptane et au pentane. Pour l'huile de type 2, nous avons montré que l'extraction à l'heptane des asphaltènes augmentait significativement la stabilité des émulsions formées en créant un gel interfacial. Ce résultat suggère que dans ce cas, l'extraction entraîne en plus des asphaltènes, une partie des acides naphthéniques et des naphthénates qui empêchent le gel de se former en temps normal. L'extraction au pentane quant à elle n'a pas été approfondie car la stabilité des émulsions correspondantes est proche de celle de l'huile complète.

Pour l'huile de type 1, l'extraction à l'heptane n'a pas d'influence sur la stabilité des émulsions E/H. En revanche, l'extraction au pentane des asphaltènes entraîne cette fois une nette diminution de la stabilité des émulsions E/H formées. L'absence de ces asphaltènes n'a cependant pas d'influence significative sur l'interface E/H dans le sens où l'huile désasphaltée forme toujours un gel interfacial. Ce gel est cependant plus éloigné de sa transition vitreuse, ce qui explique la baisse de la stabilité des émulsions. Ce résultat suggère que, pour l'huile complète, les asphaltènes viennent s'adsorber sur le gel interfacial déjà formé par les tensioactifs passant en phase aqueuse et augmentent sa résistance.

Des expériences complémentaires sur les autres huiles ont confirmé la corrélation entre la stabilité des émulsions et la proximité du gel formé à l'interface avec la transition vitreuse. Ces expériences ont également mis en évidence que les huiles des types 1 et 1', susceptibles de créer des émulsions stables dans le cadre industriel, forment un gel interfacial de manière systématique. Les interfaces E/H relatives aux huiles de type 2 étudiées ont montré quant à elles un comportement de type gazeux ou pré-gel. Sachant que ces huiles sont généralement plus acides que celles de type 1, cela suggère encore une fois que les acides naphthéniques et les naphthénates peuvent empêcher la formation du gel 2D à l'interface E/H, responsable de la stabilité des émulsions E/H correspondantes.

En conclusion, à partir de ces travaux il semble qu'un mécanisme général puisse être avancé pour expliquer les différences de stabilité observées entre les différents types d'huiles tels que définis par Total. Des tensioactifs transférés de l'huile vers l'eau présents naturellement dans

Conclusion générale

l'huile ont tendance à former un gel 2D à l'interface E/H. Une partie des acides naphthéniques et les naphthénates, dont l'activité interfaciale augmente avec le pH, joignent l'interface et peuvent empêcher la formation du gel 2D, s'ils sont en assez grande concentration. Les asphaltènes présents n'ont alors pas la possibilité de venir à l'interface pour augmenter la stabilité des émulsions E/H. C'est le cas de WestAf 1 qui forme des émulsions E/H peu stables. Dans le cas des huiles de type 1 et 1', les acides naphthéniques et les naphthénates semblent ne pas être suffisamment concentrés pour empêcher la formation du gel. Leur compétition à l'interface avec les asphaltènes conduit alors à la formation d'un gel plus ou moins éloigné de sa transition vitreuse; les émulsions étant plus stables lorsque le gel est proche de sa transition vitreuse.

Bibliographie.

Bibliographie

¹ Speight J. G.

The chemistry and technology of petroleum.

Marcel Dekker: Boca Raton, Fla., 2007.

² Source : Institut Français du Pétrole.

³ Fossen M.

Aggregation, interfacial properties and structural characteristics of asphaltene solubility fractions.

Thèse de doctorat, *Norwegian university of science and technology, 2007.*

⁴ Sjöblom J., Aske N., Auflem I. H., Brandal O., Havre T. E., Saether O., Westvik A., Johnsen E. E., Kallevik H.

Our current understanding of water in crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance.

Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 100-102, p. 399-473.

⁵ Groenzin H., Mullins O.C.

Molecular size and structure of asphaltènes from various sources.

Energy & Fuels, 2000, 14, p. 677-684.

⁶ Hannisdal A., Ese M.H., Hemmingsen P.V., Sjoblom J.

Particle-stabilized emulsions: Effect of heavy crude oil components pre-adsorbed onto stabilizing solids.

Journal of colloids and surfaces: A-physicochemical and engineering aspects, 2006, 276, p. 45-58.

⁷ Pina A., Mougin P., Béhar E.

Characterization of asphaltènes and modeling of flocculation – State of the art.

Oil & Gas science and technology, 2006, 61, p. 319-343.

- ⁸ Mullins O. C.
Asphaltenes, Heavy Oils, and petroleomics,
Springer Science Business Media, LLC : New York, 2007.
- ⁹ Source : Baker Hughes.
- ¹⁰ Smith C., SPE applied technology workshop, France, Pau, **2008.**
- ¹¹ McLeod N., SPE applied technology workshop, France, Pau, **2008.**
- ¹² Albinet B., SPE applied technology workshop, , France, Pau, **2008.**
- ¹³ Clint J.H.
Surfactant aggregation.
Blackie & Son Ltd., 1992.
- ¹⁴ Becher P.
Encyclopedia of emulsion technology.
Marcel Dekker, 1983.
- ¹⁵ Bancroft W.D.
The theory of emulsification.
J. Phys. Chem., 1913, 17, p. 501-519.
- ¹⁶ Arla D.
Acides naphthéniques-Hydrates de gaz : Influence de l'interface Eau/huile sur les propriétés dispersantes d'un brut acide.
Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'adour, 2006.
- ¹⁷ Speight J.G., Moschopedis S.E.
On the molecular nature of petroleum asphaltène.
American chemical society, Division petroleum chemistry, 1979, 195, p 2-15.

Bibliographie

- ¹⁸ Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S.
Investigation of the structure of petroleum asphaltènes by X-ray diffraction.
Analytical chemistry, **1961**, 33, p. 1587-1594.
- ¹⁹ Koots A., Speight, J.G.
Relation of petroleum resins to asphaltènes.
Fuel, **1975**, 54, p. 179-184.
- ²⁰ Moschopedis, S.E., Fryer J.F., Speight J.G.
Investigation of asphaltènes molecular weights.
Fuel, **1976**, 55, p. 227-232.
- ²¹ Cimino R., Corraera S., Del Bianco A., Lochart T.P.
Solubility and phase behavior of asphaltenes in hydrocarbon media. In *Asphaltenes: Fundamentals and applications*.
Edited by Sheu E.Y. and Mullins O.C. plenum press: New York, **1995**, p. 97-130.
- ²² McLean J.D., Kilpatrick P.K.
Comparaison of precipitation and extrography in the fractionation of crude oil residua.
Energy & Fuel, **1997**, 11, p. 570-585.
- ²³ Guille V.
Etude de la structure des solutions d'asphaltènes d'un résidu sous vide safania.
Thèse de doctorat, Université de Nancy I, **1996**.
- ²⁴ Griffin R.L., Simpson W.C., Miles T.K.
Influence of composition of paving asphalt on viscosity-temperature susceptibility and durability.
Journal of chemical engineering data, **1968**, 36, p. 2901-2914.

- ²⁵ Ray B.R., Witherspoon P.A., Grim R.E.
A study of the colloidal characteristics of petroleum using ultracentrifuge.
Journal of Phys. Chem, **1957**, 61, p. 1296-1302.
- ²⁶ Winniford R.S.
The evidence of association of asphaltenes in dilute solution.
American Chemical Society, **1963**, 49, p. 215-221.
- ²⁷ Speight J.G., Wernick D.L., Gould K.A., Overfield R.E., Rao B.M., Savage D.W.
Molecular weight and association of asphaltènes: A critical review.
Revue de l'Institut Français du Pétrole, **1985**, 13, p. 37-44.
- ²⁸ Dabir B., Nematy M., Mehrabi A.R., Rassamdana H., Sahimi M.
Asphalt flocculation and deposition: III. The molecular weight distribution.
Fuel, **1996**, 75, p. 1633-1645.
- ²⁹ Peramanu S., Pruden B.B., Rahimi P.
Molecular weight and specific gravity distributions for Athabasca and Cold Lake bitumens and their saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions.
Ind. Eng. Chem. Res., **1999**, 38, p. 3121-3130.
- ³⁰ Nielsen B.B., Svrceck W.Y., Mehrotra A.K.
Effects of temperature and pressure on asphaltène particle size distribution in crude oils diluted with n-heptane.
Industrial & Engineering Chemistry Research, **1994**, 33, p. 1324-1330.
- ³¹ Thiyagarajan P., Hunt J., Winans R., Anderson K.B., Miller J.T.
Temperature dependant structural changes of asphaltènes in 1-methylnaphtalene.
Energy & Fuels, **1995**, 9, p. 829-833.

Bibliographie

- ³² Andersen S.I., Speight J.G.
Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum.
Pet. Sci. Technol., **2001**, 19, p. 1-34.
- ³³ Mullins, O.C.
The modified Yen model.
Energy & Fuels, **2010**, 24, p. 2179-2207.
- ³⁴ Yen T.F., Erdman J.G., Hanson W.E.
Reinvestigation of densimetric methods of ring analysis.
Journal of chemistry and Engineering data, **1961**, 6, p. 443-448.
- ³⁵ Dickie J.P., Yen T.F.
Macrostructure of the asphaltic fractions by various instrumental methods.
Analytical Chemistry, **1967**, 39, p. 1874-1882.
- ³⁶ Yen T.F., Wen S.C., Kwan J.T., Chow E.
The role of asphaltènes in shale oil.
American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, **1977**, 22, p. 118-125.
- ³⁷ Spiecker, P.M. Gawrys, K.L. Kilpatrick, P.K.
Aggregation and solubility behavior of asphaltènes and their subfractions.
Journal of colloid and interface science, **2003**, 267, p. 178-193.
- ³⁸ Chang C.L., Fogler S.H.
Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltène stabilization.
Langmuir, **1994**, 10, p. 1758-1766.

- ³⁹ Verruto, V.J. Kilpatrick, K.
Preferential solvent partitioning within asphaltenic aggregates dissolved in binary solvent mixtures.
Energy & Fuels, **2007**, 21, p. 1217-1225.
- ⁴⁰ Hammami A., Phelps C.H., Monger-McClure T., Little T.M.
Asphaltene precipitation from live oils: An experimental investigation of onset conditions and reversibility.
Energy & Fuels, **2000**, 14, p. 14-18.
- ⁴¹ Peramanu S., Singh C., Agrawala M., Yarranton H.W.
Investigation on the reversibility of asphaltène precipitation.
Energy & Fuels, **2001**, 15, p. 910-917.
- ⁴² Briant J.
Sur quelques facteurs influençant la formation de certains dépôts.
Revue de l'institut Français du Pétrole, **1963**, N° Hors série, p. 1-15.
- ⁴³ Rogel E., Leon O., Torres G., Espidel J.
Aggregation of asphaltènes in organic solvents using surface tension measurements.
Fuel, **2000**, 79, p. 1389-1394.
- ⁴⁴ Carbognani K., Espidel J., Izquierdo A.
Asphaltenes and asphalts: Developments in petroleum science.
Edited by Yen T.F., Chilingarian G.V. Elsevier: Amsterdam, **1997**.
- ⁴⁵ Ostlund J.A., Nyden M., Fogler H.S., Holmberg K.
Functional groups in fractionated asphaltènes and the adsorption of amphiphilic molecules.
Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **2004**, 234, p. 95-102.

Bibliographie

- ⁴⁶ Kloet J.V., Schramm L.L., Shelfantook B.
Application of the hydrophile–lipophile balance concept to the classification of demulsifiers and bituminous froth and its components.
Fuel processing technology, **2002**, 75, p. 9-26.
- ⁴⁷ McLean J.D., Kilpatrick P.K.
Effects of asphaltène solvency on stability of water-in-crude-oil emulsions.
J. Colloid Interface Sci., **1997**, 189, p. 242-253.
- ⁴⁸ McLean J.D., Kilpatrick P.K.
Effects of asphaltène aggregation in model heptanes-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions.
J. Colloid Interface Sci., **1997**, 196, p. 23-34.
- ⁴⁹ Jestin J., Simon S., Zupancic L., Barré L.
A small angle neutron scattering study of the adsorbed asphaltene layer in water-in-hydrocarbon emulsions: structural description related to stability.
Langmuir, **2007**, 23, p. 10471-10478.
- ⁵⁰ Alvarez G., Jestin J., Argillier J.F., Langevin D.
Small-angle neutron scattering study of crude oil emulsions: structure of the oil-water interfaces.
Langmuir, **2009**, 25, p. 3985-3990.
- ⁵¹ Zhang L.Y., Lopetinsky R., Xu Z., Masliyah J.H.
Asphaltene monolayers at a toluene/water interface.
Energy & Fuels, **2005**, 19, p. 1330-1336.
- ⁵² Gafonova O.V., Yarranton, H.W.
The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltènes and resins.
Journal of colloid and interface science, **2001**, 241, p. 469-478.

- ⁵³ Sztukowski D.M., Jafari M., Alboudwarej H., Yarranton, H.W.
Asphaltene self-association and water-in-hydrocarbon emulsions.
Journal of colloid and interface science, **2003**, 265, p. 179-186.
- ⁵⁴ Zhang L.Y., Breen P., Xu Z., Masliyah J.H.
Asphaltene films at a toluene/water interface.
Energy & Fuels, **2007**, 21, p. 274-285.
- ⁵⁵ Freer E.M., Radke C. J.
Relaxation of asphaltènes at the toluene/water interface: Diffusion exchange and surface rearrangement.
The journal of adhesion, **2004**, 80, p.481-496.
- ⁵⁶ Kilpatrick P.K., Spiecker M.
Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology.
(*Dekker, M.*), **2001**, 30, p.707-730.
- ⁵⁷ Mouraille O., Skodvin T., Sjöblom J., Peytavy J.L.
Stability of water-in-crude oil emulsions: role played by the state of solvation of asphaltenes and by waxes.
Journal of Dispersion Science and Technology, **1998**, 19, p. 339-367.
- ⁵⁸ Spiecker P.M., Killpatrick P.K.
Interfacial rheology of petroleum asphaltènes at the oil-water interface.
Langmuir, **2004**, 20, p.4022-4032.
- ⁵⁹ Yang X., Hamza H., Czarnecki J.
Investigation of subfractions of Athabasca asphaltènes and their role in emulsion stability.
Energy & Fuels, **2004**, 18, p. 770-777.

Bibliographie

- ⁶⁰ Speicker P.M., Gawrys K.L., Trail C.B., Kilpatrick P.K.
Effects of petroleum resins on asphaltène aggregation and water-in-oil emulsion formation.
Colloids and surfaces A: Pysicochem. Eng. Aspects, **2003**, 220, p. 9-27.
- ⁶¹ Poteau S., Argillier J.F.
Influence of pH on stability and dynamic properties of asphaltènes and other amphiphilic molecules at the oil-water interface.
Energy & Fuels, **2005**, 19, p. 1337-1341.
- ⁶² Speight J.G.
Petroleum Asphaltenes *Part I* Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum.
Oil & Gas science and tehnology. Revue de l'institut français du pétrole, **2004**, 59, p. 467-477.
- ⁶³ Golovko A., Golovko Y., Gorbunova L., Kamyayov V., Pevneva G., Filimonova T.
Principal regularities in compositions and structures of high-molecular compounds from crude oils and natural bitumens.
Oil & Gas science and tehnology. Revue de l'institut français du pétrole, **2008**, 63, p. 95-114.
- ⁶⁴ Koots J.A, Speight J.G.
Relation of petroleum resins to asphaltènes.
Fuel, **1975**, 54, p. 179-184.
- ⁶⁵ Murgich J., Rodrigues J., Aray Y.,
Molecular recognition and mechanics of micelles of some model asphaltènes and resins.
Energy & Fuels, **1996**, 10, p. 68-76.
- ⁶⁶ Rogel E.
Studies of asphaltènes aggregation via computational chemistry.
Journal of colloids and surfaces, **1995**, 104, 85-93.

- ⁶⁷ Leontaritis K.J., Mansoori G.A.
SPE International Symposium on Oilfield Chem., Richardson, Texas, 1987.
- ⁶⁸ Leontaritis K.J.
SPE Production Operations Symposium, Oklahoma City, Oklahoma, 1989.
- ⁶⁹ Nellensteyn F.J.
Chem. Weekblad, 1939, 36, p. 362.
- ⁷⁰ Swanson J.
A contribution to the physical chemistry of the asphalts.
J. Phys. Chem, 1942, 46, p. 141-150.
- ⁷¹ Pfeiffer J.P., Saal R.N.
Asphaltic bitumen as colloid system.
J. Phys. Chem., 1940, 44, p. 139-149.
- ⁷² Sedghi M., Goual, L.
Role of resins on asphaltene stability.
Energy & Fuels, 2010, 24, p. 2275-2280.
- ⁷³ Rogel E.
Molecular thermodynamic approach to the formation of mixed asphaltene-resin aggregates.
Energy & Fuels 2008, 22, p. 3922-3929.
- ⁷⁴ Strassner J.E.
Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil-water emulsions.
Journal of Petroleum and Technology, 1968, 30, p. 303-312.
- ⁷⁵ Camargo R.
Propriétés rhéologiques de suspensions d'hydrate dans des bruts asphalténiques.
Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 2001.

Bibliographie

- ⁷⁶ Fingas M., Fieldhouse B.
Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology.
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2009**, 333, p. 67-81.
- ⁷⁷ Speight G.
The Chemistry and Technology of Petroleum.
Marcel Dekker, New York, **1999**.
- ⁷⁸ Sheu E.Y., Mullins O.C.
Asphaltenes: Fundamentals and Applications.
Plenum Press, New York, **1995**.
- ⁷⁹ Seifert W.K., Howells W.G.
Interfacially active acids in a California crude oil. Isolation of carboxylic acids and phenols.
Analytical Chemistry, **1969**, 41, p. 554-562.
- ⁸⁰ Green J.B., Stierwalt B.K., Thomson J.S., Treese C.A.
Rapid isolation of carboxylic acids from petroleum using high-performance liquid chromatography.
Analytical Chemistry, **1985**, 57, p. 2207-2211.
- ⁸¹ Brient J.A.
Commercial utility of naphthenic acids recovered from petroleum distillates.
Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem., **1998**, 43, p. 131-133.
- ⁸² Meredith W., Kelland S.J., Jones D.M.
Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition.
Org. Geochem., **2000**, 31, p. 1059-1073.

- ⁸³ G. Rousseau G., H. Zhou H., C. Hurtevent C.
Calcium carbonate and naphthenate mixed scale in deep offshore fields.
SPE Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, UK, 2001.
- ⁸⁴ Goldszal A., Hurtevent C., Rousseau G.
Scale and Naphthenate Inhibition in Deep-Offshore Fields.
SPE 74661-Oilfield Scale Symposium held in Aberdeen, UK, 2002.
- ⁸⁵ Varadaraj R., Brons C.
Molecular origins of heavy crude oil interfacial activity part 2: Fundamental interfacial properties of model naphthenic acids and naphthenic acids separated by heavy crude oils.
Energy & Fuels, 2007, 21, p.199-204.
- ⁸⁶ Pauchard V., Sjöblom J., Kokal S., Bouriat P., Dicharry C., Müller H., al-Hajji A.
Role of naphthenic acids in emulsion tightness for a low-total-acid-number (TAN)/High-asphaltenes oil.
Energy & Fuels, 2009, 23, p. 1269-1279.
- ⁸⁷ Rudin J., Wasan D.T.
Mechanisms of lowering of interfacial tension in alkali/acidic oil system, 1
Experimental studies.
Colloids and Surfaces, 1992, 68, p.67-79.
- ⁸⁸ Anton R.E.
Surfactant-oil-water systems near the affinity inversion. Part XI. pH sensitive emulsions containing carboxylic acids.
Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1992.

Bibliographie

- ⁸⁹ Ovalles C., Garcia M.D., Lujano E., Aular W., Bermudez R., Cotte E.
Structure interfacial activity relationships and thermal stability studies of Cerro Negro crude oil and its acid, basic and neutral fractions.
Fuel, **1998**, **77**, p.121-126.
- ⁹⁰ Horvath-Szabo G., Masliyah J.H., Czarnecki J.
Phase behavior of sodium naphthenates, toluene, and water.
Journal of colloid and interface science, **2001**, 242, p. 247-254.
- ⁹¹ Taylor S.D., Czarnecki J., Masliyah J.
Aqueous foam films stabilized by sodium naphthantes.
Journal of colloid and interface science, **2006**, 299, p. 283-290.
- ⁹² Gao S., Moran K., Xu Z., Masliyah J.
Role of naphthenic acids in stabilizing water-in-diluted model oil emulsions.
J. Phys. Chem. B, **2010**, 114, p. 7710-7718.
- ⁹³ Moran K., Czarnecki J.
Competitive adsorption of sodium naphthenates and naturally occurring species at water-in-crude oil emulsion droplet surfaces.
Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **2007**, 292, p. 87-98.
- ⁹⁴ Ostlund J.A., Nyden M., Auflem I.H., Sjöblom J.
Interactions between Asphaltenes and Naphthenic acids.
Energy & Fuels, **2003**, 17, p.113-119.
- ⁹⁵ Passade-Boupat N., Rondon-Gonzalez M., C. Hurtevent C.
pH controlled interfacial mechanisms and macroscopic O/W separation.
Petrophase XI, New-York, USA, **2010**.

- ⁹⁶ Fan Y., Simon S., Sjoblom J.
Influence of nonionic surfactants on the surface and interfacial film properties of asphaltènes investigated by Langmuir balance and Brewster angle microscopy.
Langmuir, **2010**, 26, p. 10497-10505.
- ⁹⁷ Yang X., Verruto V.J., Kilpatrick P.K.
Dynamic Asphaltene-Resin Exchange at the Oil/Water Interface: Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oils.
Energy & Fuels, **2007**, 21, p. 1343-1349.
- ⁹⁸ Czarnecki J., Moran K.
On the stabilization mechanism of water-in-oil emulsions in petroleum systems.
Energy & fuels, **2005**, 19, p. 2074-2079.
- ⁹⁹ Hurtevent C., Bourrel M., Rousseau G., Brocart B.
Emulsions and Emulsion stability.
Edited by Johann Sjoblom, CRC Press, 2006, p. 477-516.
- ¹⁰⁰ Storm D.A., Sheu, E.Y.
Characterization of colloidal asphaltenic particles in heavy oil.
Fuel, **2005**, 74, p. 1140-1145.
- ¹⁰¹ Ese M.H., Kilpatrick P.K.
Stabilization of water-in-oil emulsions by naphthenic acids and their salts: model compounds, role of pH, and soap: acid ratio.
Journal of Dispersion Science and Technology, **2004**, 25, p.253-261.
- ¹⁰² Winter H. H., Chambon F.
Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point.
Journal of rheology, **1986**, 30, p. 367-382.

Bibliographie

- ¹⁰³ Chambon F., Winter H. H.
Linear viscoelasticity at the gel point of crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry.
Journal of rheology, **1987**, 31, p. 683-697.
- ¹⁰⁴ Cohen J.P.
Physical properties of polymeric gels
John Wiley & Sons Addad Editor, **1996**.
- ¹⁰⁵ Bouriat, P., Kerri, N.E., Graciaa, A., Lachaise, J.
Properties of a two-dimensional asphaltene network at the water-cyclohexane interface deduced from dynamic tensiometry.
Langmuir, **2004**, 20, pp. 7459-7464.
- ¹⁰⁶ Dicharry, C., Arla, D., Siquin, A., Graciaa, A., Bouriat, P.
Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology.
Journal of Colloid and Interface Science, **2006**, 297, pp. 785-791.
- ¹⁰⁷ Lucassen J, Van Den Tempel M.
Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface.
Chemical Engineering Science, **1972**, 27, pp. 1283-1291.
- ¹⁰⁸ Sawyer W. M., Ferry J. D.
Mechanical properties of substances of high molecular weight. VII. Rigidities of polyvinyl acetate solutions in various solvents.
Journal American Chemical Society, **1950**, 72, p. 5030-5034.
- ¹⁰⁹ Williams, M. L.; Landel, R. F.; Ferry, J. D.
The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids.
J. Am. Chem. Soc. **1955**, 77, p. 3701-3707.

- ¹¹⁰ Winter H.H., Mours M.
Rheology of polymers near liquid-solid transition.
Advances in Polymer Science, **1997**, 134, p. 167-230.
- ¹¹¹ Eastoe J., Dalton J. S.
Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface.
Advances in colloid and interface science, **2000**, 85, p. 103-144.
- ¹¹² Lin S. Y., Lu T. L., Hwang W. B.
Adsorption kinetics of decanol at the air-water interface.
Langmuir, **1995**, 11, p. 555-562.
- ¹¹³ Mediaas H., Grande K.V., Hustad B.M., Rasch A., Hakon G., Rueslatten G., Vindstad J.E.
The Acid-IER Method - a Method for Selective Isolation of Carboxylic Acids from Crude Oils and Other Organic Solvents.
International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, United Kingdom, **2003**.
- ¹¹⁴ Branco V. A. M., Mansoori G. A., Xavier L. C. D. A., Park S. J., Manafi H.
Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids.
Journal of Petroleum Science and engineering, **2001**, 32, p. 217-230.
- ¹¹⁵ Wang J., Buckley J.
Effect of dilution ratio on amount of asphaltènes separated from stock tank oil.
Journal of dispersion science and technology, **2007**, 28, p. 425-430.
- ¹¹⁶ Rajagopal K., Silva S. M. C.
An experimental study of asphaltene particle size in n-heptane-toluene mixtures by light scattering.
Brazilian Journal of chemical engineering, **2004**, 21,601-609.

Bibliographie

¹¹⁷ Alboudwarej H., Beck J., Svrcek W. Y., Yarranton H. W.

Sensitivity of asphaltenes properties to separation techniques.

Energy & fuels, **2002**, 16, 462-469.

¹¹⁸ Speight J.

The chemical and physical structure of petroleum: Effects on recovery operations.

Journal of Petroleum Science and Engineering, **1999**, 22, p. 3-15.

ÉTUDE DE LA STABILITÉ DES ÉMULSIONS ET DE LA RHÉOLOGIE INTERFACIALE DES SYSTÈMES PÉTROLE BRUT/EAU : INFLUENCE DES ASPHALTÈNES ET DES ACIDES NAPHTÉNIQUES

La formation d'émulsions eau-dans-huile stables est un problème majeur rencontré par les pétroliers au niveau de la production mais aussi du raffinage. Afin d'essayer de prévoir ce phénomène, Total a développé une méthode de classement des huiles qui permet, à partir de leurs propriétés physico-chimiques, de déterminer a priori leur capacité à former ou non des émulsions stables. Cependant, les mécanismes interfaciaux sous-jacents ainsi que l'influence des molécules tensioactives du brut sur la stabilité des émulsions n'est pas très clair. Notre travail a consisté à étudier la contribution des acides naphthéniques et des asphaltènes dans les phénomènes observés.

L'étude d'huiles réelles a permis d'établir un lien entre la stabilité des émulsions et la formation à l'interface d'un gel 2D. Les études menées sur les huiles réelles dont les acides naphthéniques ont été extraits ont permis de montrer que ces derniers, en compagnie de leurs formes ionisées, les naphthénates, ont la capacité de réduire la stabilité des émulsions en diminuant la résistance du gel interfacial, ou même en empêchant sa formation.

Les expériences réalisées sur les huiles réelles dépourvues d'asphaltènes ont permis de confirmer le rôle stabilisant des asphaltènes. Les résultats obtenus suggèrent que les asphaltènes s'adsorbent sur le gel 2D déjà formé par des tensioactifs passés de l'huile vers l'eau et le rapprochent ainsi de sa transition vitreuse. La résistance du gel interfacial s'en trouve alors augmentée, ce qui conduit à la formation d'émulsions plus stables.

En croisant le classement industriel des bruts opéré par Total et les résultats de l'étude, un mécanisme global, régi par la compétition entre les acides naphthéniques, les naphthénates et les asphaltènes à l'interface E/H est proposé pour expliquer les différences de stabilité observées avec les différentes huiles. Lorsque les acides et les naphthénates sont suffisamment concentrés, ils empêchent la formation du gel interfacial et les émulsions sont peu stables. Lorsqu'ils sont moins concentrés le rôle des asphaltènes peut alors devenir prépondérant en donnant une cohésion plus importante au gel qui se rapproche de sa transition vitreuse, ce qui conduit en général au renforcement de la stabilité des émulsions formées.

Mots Clés : Émulsion, Pétrole, Rhéologie interfaciale, Gel 2D, Point de gel, Acides naphthéniques, Asphaltènes.

STUDY OF THE WATER IN OIL EMULSIONS AND INTERFACIAL RHEOLOGY FOR CRUDE OIL/WATER SYSTEMS: INFLUENCE OF ASPHALTENES AND NAPHTHENIC ACIDS

Water-in-crude oil emulsions are a major issue for oil companies in both production and refining facilities. Thanks to physical and chemical characterizations, Total set a classification which allows the decision of a crude oil ability to create stable emulsions. However the interfacial mechanisms implied and the influence of the indigenous surfactants of crude oil remain unclear. Our work consists in studying the naphthenic acids and asphaltenes contribution to the w/o emulsion stability.

The study of realistic crude oils enabled the discovery of a link between the emulsion stability with the formation of a very particular interfacial behavior: a two-dimensional gel. Experiments with desacidified oils have proven the destabilizing ability of naphthenic acids and their ionized form, naphthenates. They actually decrease the interfacial gel strength and can even prevent the gel formation.

Asphaltene-free crude oils have permitted to confirm the stabilizing role of asphaltenes. Rather than adsorbing directly on the interface, asphaltenes seem to adsorb on the interfacial gel already formed. The gel strength is thus increased and lead to higher emulsion stability.

Thanks to these results and the industrial classification of crude oil developed by Total, a global mechanism explaining the emulsion stability process has been proposed. This mechanism is governed by the competition between asphaltenes, naphthenates and naphthenic acids at the water/oil interface. If the concentration of naphthenic acids and naphthenates is high enough, the interfacial gel cannot be formed and the emulsions are unstable. If the crude oil is not acidic enough, the asphaltenes influence increases dramatically and implies the strengthening of the gel which becomes closer to his glass transition. This generally leads to the formation of more stable emulsions.

Keywords: Emulsion, Crude oil, Interfacial rheology, 2D gel, Gel point, Naphthenic acids, Asphaltenes.