

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388

IFP Energies Nouvelles /Département de Chimie et Physico-chimie appliquées

Formation, stabilité et cassage des mousses non aqueuses : Contribution à l'étude des mousses pétrolières

Par Christian BLAZQUEZ EGEA

Thèse de doctorat de Chimie-Physique et Chimie Analytique

Dirigée par Christine DALMAZZONE

Codirigé par Vance BERGERON

Présentée et soutenue publiquement le 29 septembre 2014

Devant un jury composé de :

Mme. S. COHEN-ADDAD	Professeur des Universités	Président
Mme. I. PEZRON	Professeur des Universités	Rapporteur
M. B. DOLLET	Chargé de recherche CNRS	Rapporteur
Mme. A. COLIN	Professeur des Universités	Examineur
Mme. C. DALMAZZONE	Ingénieur Recherche Expert	Directrice de thèse
Mme. S. SCHNEIDER	Directrice R&D EU	Responsable industrielle

Veritas in simplice

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Bluestar Silicones pour avoir financé cette thèse, plus particulièrement Monsieur Louis Vovelle, directeur R&D, Madame Sophie Schneider et Madame Eliane Emond, mes responsables industrielles du département des Fluides chez BSI. Grâce à votre soutien et à nos discussions constructives nous avons pu avancer sur cette recherche.

Je remercie aussi IFP Energies Nouvelles et en particulier la direction Chimie et Physico-chimie Appliquées de m'avoir accueilli et de m'avoir fourni toutes les ressources nécessaires au bon déroulement de mon travail, en particulier Monsieur Jacques Jarrin, ancien directeur, Madame Véronique Ruffier-Meray, actuelle directrice et Benjamin Herzhaft, chef du département Physico-Chimie des Matériaux et Fluides Complexes.

Je remercie sincèrement Madame Christine Dalmazzone, ma directrice de thèse. Je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté de me diriger pendant ces trois années de thèse. J'ai beaucoup apprécié sa patience et ouverture d'esprit qui m'ont permis d'évoluer dans ma démarche scientifique. Elle a su me montrer une approche de la recherche critique et enthousiaste tout en me faisant profiter de ses connaissances. La réussite de ces travaux est directement liée à son soutien et ses conseils. Je remercie également Monsieur Vance Bergeron, mon codirecteur de thèse. Grâce à nos nombreuses discussions très constructives, j'ai pu ouvrir mon esprit aux différentes possibilités offertes par cette thèse. Je lui souhaite un prompt rétablissement.

Je voudrais remercier aussi toute l'équipe du département Physico-Chimie des Matériaux et Fluides Complexes de IFPEN, les ingénieurs, les doctorants, les post-doctorants, les techniciens et les stagiaires. Je remercie plus particulièrement Aurélie Mouret, Corinne Burnichon, Christine Noïk, Laurence Podesta-Foley, Alain Rivereau, Antoine Benoît, Emeline Popov, Nicolas Pannacci, Anne Siquin pour leur aide et contribution à l'obtention des nombreux résultats. Je remercie tout particulièrement Monsieur Patrick Thorat. J'ai toujours apprécié ton support et tes conseils. Le bon déroulement de cette thèse a été possible grâce à toi.

Je voudrais exprimer mes remerciements à Madame Isabelle Pezron et Monsieur Benjamin Dollet pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse, ainsi qu'à Madame Sylvie Cohen-Addad et Madame Annie Colin, pour avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Un merci particulier à mes collègues doctorants à IFPEN, Marie, Estelle, Charlotte, Dante, Camilo, Diego, Maria, Noelia, Marine, Claire, Hadrien et Andrea, ainsi qu'aux autres doctorants et membres de l'ADIFP que j'ai rencontrés pendant ces trois ans. Merci pour tous les bons moments passés au sein comme en dehors des laboratoires.

Et pour finir, j'ai une pensée pour tous mes proches. Pour mes nouveaux amis Vincent, Laia, Marta, José Luis, Yonatan, Chloé et Bruno ainsi que pour tous mes amis qui sont restés en Espagne. Pour ma famille, mon père Alejandro, ma mère Constanza, mon frère Alejandro et le petit Silvestre. Pour ma grand-mère Maria toute ma famille. Je pense tout particulièrement à ma grand-mère Maria et à ma petite Amagoia, vous n'êtes plus ici mais j'ai toujours une pensée pour vous. Et un spécial remerciement à Cristina, merci d'être là dans les occasions les plus durs mais aussi dans les plus belles.

Sommaire

Remerciements	2
Sommaire	4
INTRODUCTION.....	7
Chapitre I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE – ETAT DE L’ART.....	9
1. Formation et stabilité des mousses.....	11
1.1. Formation des mousses.....	11
1.2. Morphologie des mousses	15
1.3. Stabilisation des mousses	17
1.4. Rupture des mousses	19
1.5. Cassage par des additifs chimiques (cas des mousses aqueuses).....	21
1.6. Méthodes pour tester les mousses	24
2. Cas des mousses non aqueuses.....	26
2.1. Stabilisation des mousses non aqueuses.....	26
2.1.1. Tensioactifs de spécialité	28
2.1.2. Systèmes condensés multiphasiques	30
2.1.3. Particules adsorbées	30
2.2. Mousses pétrolières et huiles moussantes (<i>foamy oils</i>)	31
2.2.1. Facteurs contribuant à la formation des mousses pétrolières.....	34
2.2.2. Tests spécifiques pour l'étude des mousses pétrolières.....	36
2.3. Antimousses et démoussants dans l'industrie pétrolière.....	39
3. Conclusion.....	41
Chapitre II. MATERIELS ET METHODES D’ANALYSE	43
1. Produits.....	43
1.1. Pétroles	43
1.1.1. Origine du pétrole.....	43
1.1.2. Composition du pétrole	45
1.1.3. Evolution de la vie d’un champ pétrolier.....	47
1.1.4. Echantillons de bruts pétroliers testés	49
1.1.5. Coupes pétrolières	50
1.2. Phases aqueuses.....	50
1.3. Additifs antimousses et démoussants	51
1.4. Gaz.....	53
2. Méthodes d’analyses des fluides	53
2.1. Rhéomètre Haake RS150.....	53
2.2. Densimètre Anton Paar DMA 4500M.....	54
2.3. Teneur en eau par dosage Karl-Fischer	55
2.4. Tensiomètre à goutte Krüss DSA 25	56
2.5. Tensiomètre à goutte Tracker (Teclis – IT Concept)	57
2.6. Micro-Calorimètre DSC1 Mettler Toledo	59
2.7. Analyse chimique des pétroles	60
2.7.1. Carburane	61
2.7.2. SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes)	61
2.7.3. TAN.....	61
2.7.4. TBN.....	62
Chapitre III. DEVELOPPEMENT D’UN TEST DE MOUSSAGE	63
1. Test de moussage par dépressurisation	63

2.	Essais préliminaires.....	70
2.1.	Type de gaz.....	70
2.2.	Méthodologie de test, deux décompressions par cellule.....	71
2.3.	Détermination de la source d'éclairage.....	74
2.4.	Détermination du mode d'agitation et du temps de saturation.....	75
2.5.	Effet de la décompression : Distillation Flash.....	76
3.	Essais sur les pétroles F et Z1.....	78
4.	Modélisation mathématique : démoussage des pétroles.....	82
4.1.	Ajustement des courbes expérimentales.....	82
4.2.	Expression des résultats : cinétique de démoussage.....	87
4.3.	Calcul du temps de demi-vie et calcul d'erreur.....	90
5.	Modélisation mathématique : évolution du liquide libre.....	91
6.	Modélisation mathématique : variation du volume total du système.....	95
7.	Conclusion.....	96
Chapitre IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR BRUTS PETROLIERS.....		98
1.	Application du modèle logistique et premières observations.....	99
1.1.	Validation du modèle logistique.....	99
1.2.	Cinétique de démoussage.....	101
1.3.	Moussabilité des pétroles.....	103
2.	Influence de la viscosité et de la composition : dilution des bruts pétroliers.....	104
3.	Résultats expérimentaux sur l'ensemble des bruts pétroliers.....	107
4.	Effet du type de gaz et de la pression de saturation.....	109
4.1.	Effet sur la cinétique de démoussage.....	109
4.2.	Effet sur la moussabilité.....	112
5.	Remarques sur la morphologie des bulles et l'évolution de la fraction liquide de la mousse.....	113
6.	Etude du cassage de mousse par des additifs chimiques.....	116
6.1.	Définition de l'Effet Démoussant (ED) et de l'Effet Antimousse (EA).....	116
6.1.1.	Effet Antimousse (EA).....	117
6.1.2.	Effet Démoussant (ED).....	117
6.2.	Effet des additifs chimiques dans les pétroles et 5 bar de CO ₂	118
6.2.1.	Pétrole Z1 et 5 bar CO ₂	118
6.2.2.	Pétrole M1 et 5 bar CO ₂	120
6.2.3.	Pétrole Z2 et 5 bar CO ₂	122
6.2.4.	Pétrole M2 et silicones PDMS et PDMS-OH et 5 bar de CO ₂	124
6.3.	Effet des additifs chimiques dans le pétrole M2 : effet du type de gaz.....	127
7.	Conclusion.....	129
Chapitre V. ANALYSE DES RESULTATS.....		131
1.	Moussabilité et stabilité des mousses de pétrole formées par dépressurisation.....	131
1.1.	Effet des propriétés des pétroles.....	131
1.1.1.	Analyse du temps de vie de la mousse.....	132
1.1.2.	Analyse de la moussabilité des pétroles.....	137
1.2.	Effet du type de gaz et de la pression de saturation.....	140
1.3.	Effet de la tension de surface et des propriétés interfaciales.....	144
1.3.1.	Tension superficielle.....	144
1.3.2.	Rhéologie interfaciale.....	147
2.	Le démoussage des pétroles.....	151
2.1.	Etude de la courbe de démoussage.....	151
2.2.	Vitesses de cassage.....	152
3.	Cassage de la mousse par additifs chimiques.....	162

3.1.	Mécanismes classiques de cassage des mousses par additifs chimiques.....	162
3.2.	Analyse de l'action des additifs chimiques dans les pétroles.....	165
3.2.1.	Silicones PDMS (S1 à S4)	165
3.2.2.	Silicones PDMS-OH (SOH1 à SOH3).....	168
3.2.3.	Fluorosilicone FS1 versus PDMS	169
3.2.4.	Silicone S9 (formulation PDMS).....	171
3.2.5.	Silicone S2 dans le pétrole M2 et différents gaz.....	174
4.	Modélisation mathématique du cassage des mousses	175
4.1.	Le modèle logistique	175
4.2.	Influence des paramètres du modèle sur la courbe logistique.....	177
4.3.	Analyse des paramètres du modèle de démoussage	179
5.	Conclusion.....	184
Chapitre VI. APPLICATION DU TEST DE MOUSSAGE PAR DEPRESSURISATION AUX SYSTEMES AQUEUX.....		188
1.	Essais préliminaires.....	188
2.	Etude des mousses aqueuses : Eau + SDS	190
2.1.	Formation des mousses.....	190
2.2.	Cassage des mousses : Eau + SDS et additifs	192
3.	Etude des mousses aqueuses : Eau glycinée + SDS.....	194
3.1.	Formation des mousses.....	194
3.2.	Cassage des mousses : Eau glycinée et additifs	195
4.	Mousse résiduelle	197
5.	Conclusion.....	199
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		200
REFERENCES.....		206
ANNEXE 1 : Nomenclature.....		214
ANNEXE 2 : Propriétés des produits.....		217
ANNEXE 3 : Schémas du montage expérimental		222
ANNEXE 4 : Procédure d'analyse.....		224
ANNEXE 5 : Procédure de nettoyage.....		226
ANNEXE 6 : Paramètres du modèle de démoussage		227
ANNEXE 7 : Paramètres du modèle de l'évolution du liquide libre.....		231
ANNEXE 8 : Résultats expérimentaux		233
ANNEXE 9 : Paramètres du modèle de démoussage des systèmes aqueux		249
Table des illustrations.....		253
Table des tableaux.....		259

INTRODUCTION

Les mousses non aqueuses et plus particulièrement les mousses à base d'huile jouent un rôle important dans l'industrie pétrolière. On les rencontre à presque toutes les étapes de la production, depuis le réservoir ("huiles moussantes ou foamy oils", Abivin *et al.* [2009a]), le forage, la cimentation, jusqu'à la récupération assistée du pétrole (Bergeron *et al.* [1997a]), l'exploitation et le raffinage (séparation huile/gaz et distillation du brut, Schramm [1994]), et même dans les huiles lubrifiantes (Binks *et al.* [2010]).

Même si dans quelques situations la présence de ces mousses peut être recherchée (comme dans le cas de la récupération assistée), dans la plupart des cas les mousses pétrolières sont indésirables. En particulier, lors de la production de pétrole brut, la mousse peut poser de gros problèmes dans les séparateurs huile/gaz. La formation de cette mousse dans les séparateurs peut générer rapidement des augmentations de volume considérables et provoquer des problèmes opérationnels graves (Callaghan *et al.* [1985a], Fransen *et al.* [2009], Marcano *et al.* [2009]). De plus, la présence de ces mousses complique le contrôle de niveau dans les séparateurs car les dispositifs de mesure doivent faire face à trois phases au lieu de deux. Si la séparation n'est pas bien effectuée, des quantités considérables de liquide peuvent être entraînées dans le gaz en sortie et endommager les compresseurs. Les mousses sont aussi responsables de nombreux problèmes dans les colonnes à distiller des raffineries et sont considérées comme la deuxième source d'endommagement de ces équipements (Lieberman et Golden [1989]). Contrôler et limiter la présence de ces mousses organiques est donc un véritable enjeu pour la production pétrolière, enjeu qui nécessite une meilleure connaissance sur les mécanismes et paramètres régissant les propriétés de ces systèmes complexes.

Les études et développements concernant le contrôle des mousses dans les procédés industriels sont majoritairement empiriques, particulièrement pour les mousses organiques. Le cassage des mousses peut se faire par voie mécanique, en optimisant notamment le design des équipements pour générer le minimum de mousse, mais le moyen le plus utilisé reste le contrôle par voie chimique. Ce dernier implique l'utilisation de produits qui empêchent la formation de la mousse (antimousses) ou qui la cassent une fois formée (démoussants). Dans le cas des pétroles bruts, les produits les plus utilisés sont des silicones et plus particulièrement les polydiméthylsiloxanes (PDMS). Malheureusement, il n'existe pas encore

d'optimisation possible de ces traitements majoritairement empiriques du fait du manque d'études détaillées sur le comportement de ces mousses non aqueuses.

L'objectif de cette thèse est donc de contribuer à la compréhension des mécanismes de formation, de stabilisation et de rupture des mousses non aqueuses et plus particulièrement des mousses de pétrole brut, ainsi que l'étude des mécanismes d'action des additifs chimiques utilisés comme antimousse ou démoussant. Un premier objectif sera d'abord le développement d'une nouvelle méthodologie expérimentale permettant de comparer quantitativement différents systèmes moussants ainsi que l'efficacité de différents additifs chimiques. En effet il n'existe pas à l'heure actuelle de méthodologies satisfaisantes pour les systèmes complexes que sont les mousses de pétrole brut.

Dans une première partie, nous présentons une revue bibliographique centrée sur l'état de l'art concernant la formation, la stabilité et le cassage des mousses et nous montrons notamment comment les concepts principalement développés dans le cadre des mousses aqueuses peuvent en partie être appliqués au cas des mousses non aqueuses et en particulier des mousses de pétrole brut. Après avoir décrit les matériels et méthodes utilisés dans le chapitre 2, nous exposerons dans le chapitre 3 la mise au point et le développement d'un dispositif expérimental adapté à l'étude des mousses de pétrole dans le contexte de la production. Une méthodologie mettant en œuvre des expérimentations contrôlées et reproductibles, ainsi que l'utilisation d'une modélisation mathématique adaptée est ainsi proposée, permettant de proposer une solution validée et quantitative pour cet enjeu important de la production pétrolière. Nous décrivons ensuite dans le chapitre 4 un ensemble de résultats obtenus sur différents pétroles bruts et additifs, confortant la validité de cette méthodologie. Dans le cinquième chapitre, nous tenterons de donner des premiers éléments sur les relations entre les comportements observés et les paramètres physico chimiques des systèmes complexes étudiés, ouvrant ainsi la voie à un développement de solutions prédictives basées sur la physico-chimie des systèmes. L'adaptation possible de cette méthodologie aux mousses aqueuses est présentée dans le dernier chapitre.

Chapitre I. REVUE BIBLIOGRAPHIQUE – ETAT DE L'ART

Les mousses sont un exemple de système diphasique où la phase gaz est dispersée dans une phase continue liquide ou solide. Ces systèmes se différencient des dispersions de gaz simples par leur fraction volumique de gaz, qui dans le cas de la mousse est en général supérieure à 63%. Cette valeur correspond en fait à la fraction volumique d'empilement maximum aléatoire d'objets sphériques. Une fois cette valeur dépassée, les bulles de gaz dispersées se touchent et se déforment, ce qui confère aux mousses leurs propriétés uniques. En outre, de par leur aire interfaciale spécifique très élevée, les mousses ne sont pas de systèmes en équilibre, et leur évolution dans le temps détermine leur utilisation dans différents domaines (Vignes-Adler et Weaire [2008], Weaire et Hutzler [2005], Lemlich [1972]).

Dans la plupart de nos activités quotidiennes, on trouve à la fois des mousses à phase continue liquide (shampooing, mousse de rasage, liquide vaisselle, produits alimentaires...) et des mousses à phase continue solide (mousses polyuréthane ou polystyrène ou les mousses métalliques). Bien qu'elles soient à la base bien différentes, les mousses dites solides constituent en quelque sorte un sous-ensemble des mousses liquides étant donné qu'avant solidification la phase continue est liquide. Par conséquent, on trouve des concepts généraux relatifs à la formation et à la stabilité des mousses à base liquide pertinents pour tous les types de mousse. En particulier, la tension de surface détermine l'énergie nécessaire à la création d'une bulle de gaz dans le liquide et la rhéologie contrôle le drainage et le rapprochement des bulles adjacentes. En plus de ces concepts généraux, des aspects plus spécifiques doivent être pris en compte pour la compréhension de chaque système particulier.

Parmi tous les systèmes de mousse, les mousses aqueuses sont de loin les plus étudiées et il est possible de trouver une littérature particulièrement riche et abondante sur la formation, la stabilité ainsi que le cassage des mousses aqueuses (Cantat *et al.* [2010], Exerowa et Krugkyakov [1998], Georgieva *et al.* [2009], Langevin [2000], Mittal et Kumar [2000], Prud'homme et Khan [1996], Pugh [1996], Sheludko [1967]). En général on distingue deux types de mousses : les mousses éphémères (*short-lived foam*) dont la stabilité est déterminée par la vitesse de drainage du film (par exemple la mousse du champagne) et les mousses persistantes (*long-lived foam*) dans lesquelles les barrières énergétiques empêchent la

coalescence (par exemple la mousse de la bière) (Bergeron [2003]). Dans les deux cas, le facteur déterminant est l'adsorption des agents tensioactifs à l'interface gaz/solution (Beneventi *et al.* [2001]). Pendant le drainage du film, ces tensioactifs modifient la condition limite de contrainte nulle à l'interface qui contrôle l'instabilité hydrodynamique qui provoque la coalescence des bulles dans les liquides purs. De plus, les produits adsorbés à l'interface sont également responsables des éventuels barrières énergétiques qui peuvent empêcher la coalescence et bloquer le système dans un état métastable. Dans le cas de l'eau, les liaisons hydrogène sont responsables de la tension de surface élevée à l'interface eau/air (environ 72 mN/m pour l'eau pure) et font que cette interface est hautement susceptible d'adsorber des tensioactifs et par conséquent les systèmes aqueux produisent facilement de la mousse. D'autres liquides comme les hydrocarbures ont une tension de surface plus faible (entre 15 et 30 mN/m) d'où une tendance plus faible à l'adsorption des composants tensioactifs à l'interface liquide/air et donc une moindre propension à la formation de mousses (voir la Figure I-1).

Les mousses non aqueuses ne sont pas aussi courantes que les mousses aqueuses mais elles ont un rôle très important dans l'industrie, par exemple cosmétique ou pétrolière. Ces mousses peuvent être utilisées comme démaquillants, fluides de forage ou solvants. Dans de nombreuses situations industrielles, ces mousses non aqueuses peuvent être indésirables voire nuisibles, c'est particulièrement le cas en exploitation pétrolière où la présence de mousses de pétrole brut peut remettre en cause tout le système de séparation de surface, engendrant des complications et des coûts très importants. Par conséquent, la maîtrise et la compréhension des caractéristiques particulières des mousses hydrocarbonées représente un enjeu important pour l'industrie pétrolière, et peut contribuer à améliorer ou promouvoir des solutions innovantes ainsi qu'à mieux contrôler les procédés existants.

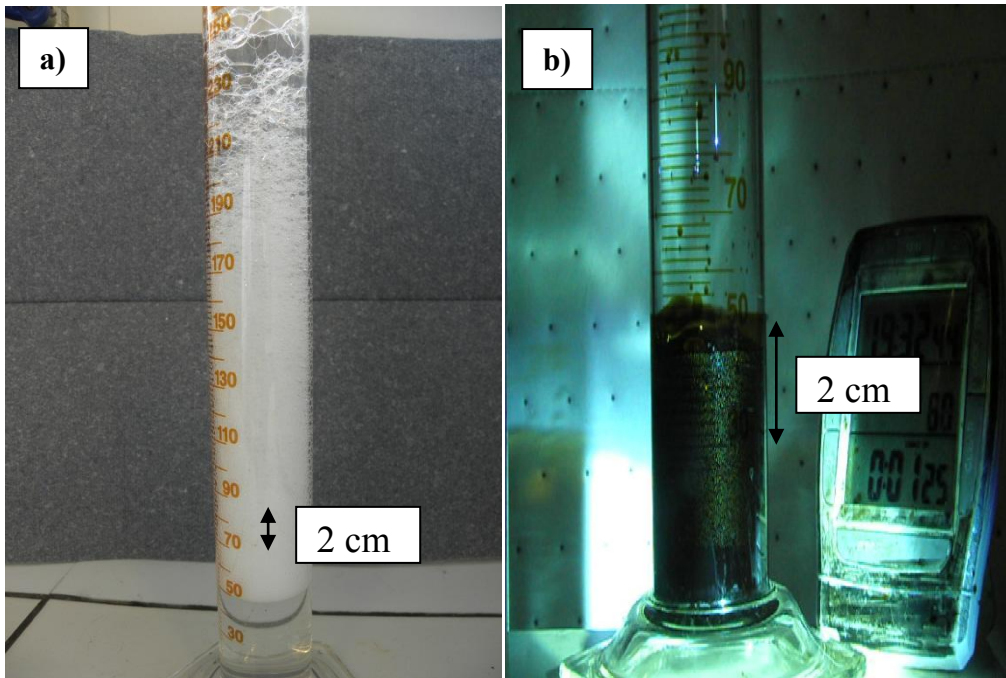


Figure I-1 Quelques systèmes moussants. a) mousse aqueuse faite par agitation manuelle (0,008M de SDS), b) mousse de pétrole « noir » faite par dépressurisation

Dans cette revue bibliographique, nous allons présenter dans une première partie les principaux concepts qui ont été développés pour expliquer la formation, la stabilité et le cassage des mousses notamment aqueuses. Dans une deuxième partie, nous nous focaliserons sur le cas particulier des mousses non aqueuses et plus particulièrement sur les mousses pétrolières.

1. Formation et stabilité des mousses

1.1. Formation des mousses

Toutes les mousses sont des dispersions instables de gaz dans un liquide (ou solide) et présentent des caractéristiques fondamentales communes avec les autres types de systèmes dispersés (émulsions ou suspensions), comme une très grande aire interfaciale (de Vries [1958a]). Pour la création d'une nouvelle surface entre deux fluides immiscibles il est nécessaire de fournir de l'énergie au système, qui peut s'exprimer selon l'équation de Laplace pour une bulle sphérique (équation 1.1) :

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} \quad (1.1)$$

Où ΔP est la différence de pression de Laplace, r est le rayon de la bulle et σ est la tension superficielle liquide/gaz.

Avec l'Equation 1.1, la Loi des Gaz Parfaits (Equation 1.2) et en supposant que les bulles dans une mousse sèche sont sphériques et rigides (Equation 1.3), quelques auteurs ont essayé d'obtenir des équations d'état (Equation 1.4) (Morrison et Ross [1983], Hollinger [1990]) :

$$PV = nRT \quad (1.2)$$

$$v/A = d/6 \quad (1.3)$$

$$PV + \frac{2}{3}\sigma A = nRT \quad (1.4)$$

Le travail nécessaire pour créer une variation de volume dans la mousse, en prenant en compte l'apport à l'expansion/contraction du volume de gaz dans la mousse en considérant le gaz comme gaz parfait, est donné par l'Equation 1.5 :

$$dW = -\sum p_i dV_i + \sigma dA \quad (1.5)$$

D'autre part, l'énergie interne du système est définie comme la somme de la chaleur (Equation 1.7) et du travail (Equation 1.5) :

$$dU = dQ + dW \quad (1.6)$$

$$dQ = TdS \quad (1.7)$$

Maintenant, si on définit l'énergie libre de Gibbs (Equation 1.8) comme l'énergie utile du système qui peut être transformée en travail :

$$G = H - TS \quad (1.8)$$

$$H = U + PV \quad (1.9)$$

$$dG = dH - d(TS) = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1.10)$$

En substituant les Equations 1.5, 1.6 et 1.7 dans l'Equation 1.10 on obtient l'expression de l'énergie libre de Gibbs pour des systèmes dispersés :

$$dG = VdP - SdT + \sigma dA \quad (1.11)$$

$$G = VP - ST + \sigma A \quad (1.12)$$

Hollinger [1990] arrive à une expression similaire à celle de 1.11 mais légèrement différente dans le terme dû à la présence des surfaces. Cette différence est due à l'utilisation de l'équation d'état décrite par Ross (Equation 1.4) :

$$dG^* = dG + 2/3\sigma dA \quad (1.13)$$

Où G^* est le nouveau potentiel thermodynamique et G est l'énergie de Gibbs dans le cas où il n'y a pas de mousse.

D'après les Equations 1.11 ou 1.12, on voit que toute augmentation de surface entraîne une augmentation d'énergie libre et donc, pour arriver à la situation d'équilibre (G ou $G^*=0$), il est nécessaire de minimiser la surface de contact gaz/liquide, ce qui se traduit par l'instabilité

thermodynamique des mousses. Donc, dans un procédé à température et pression constantes, on peut définir la tension de surface comme :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (1.14)$$

En dehors de l'énergie nécessaire pour former les nouvelles interfaces, il faut également pour former une mousse un autre composé pour stabiliser les interfaces créées, généralement appelé tensio-actif. En effet, les liquides purs ne moussent pas, puisque les bulles tendent à se casser immédiatement après leur formation quand elles entrent en contact avec d'autres bulles ou lorsqu'elles atteignent la surface libre du liquide sous l'effet de la poussée d'Archimède. Mais la présence des tensioactifs peut ralentir ce cassage en s'adsorbant à l'interface gaz/liquide et en permettant la formation des mousses. Si on introduit l'effet de la présence des composants dans l'interface (indice σ) et on dérive l'Equation 1.12 à température, pression et surface constantes, l'Equation 1.12 devient l'Equation de Gibbs-Duhem :

$$dG^\sigma = Ad\sigma + \sum n_i^\sigma d\mu_i^\sigma \quad (1.15)$$

Où σ est la tension de surface, n_i est le nombre de moles du composant i et μ_i le potentiel chimique correspondant. Si on définit l'excès de surface de chaque constituant comme :

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A} \quad (1.16)$$

A l'équilibre, l'Equation 1.15 se traduit comme :

$$-d\sigma = \sum \Gamma_i d\mu_i^\sigma \quad (1.17)$$

Si on considère un seul composant à la surface et que à l'équilibre les potentiels chimiques dans la phase liquide, dans l'interface et dans le gaz sont égaux, on peut écrire le potentiel chimique comme fonction de l'activité, qui dans un système dilué est égal à la fraction molaire de tensioactif :

$$d\mu^\sigma = RTd \ln a = RTd \ln x \quad (1.18)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, a est l'activité du tensioactif et x est la fraction molaire de l'additif. Avec les Equations 1.17 et 1.18 pour une seule espèce, on arrive à :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln x} = -\frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C} \quad (1.19)$$

Avec C la concentration de l'additif dans la phase liquide.

Donc, d'après l'Equation 1.19, si on représente la variation de la tension de surface en fonction de la concentration (Figure I-2), on voit que plus la concentration de tensioactifs

dans la phase liquide est haute, plus la tension de surface diminue jusqu'à un point où il n'existe plus de variation. Ce point est connu comme la concentration micellaire critique (CMC) et est le point où les tensioactifs forment des structures organisées appelées micelles. Ces micelles se forment pour minimiser les contacts entre les parties hydrophobes du tensioactif et l'eau (la surface air/liquide est alors saturée en molécules tensioactives).

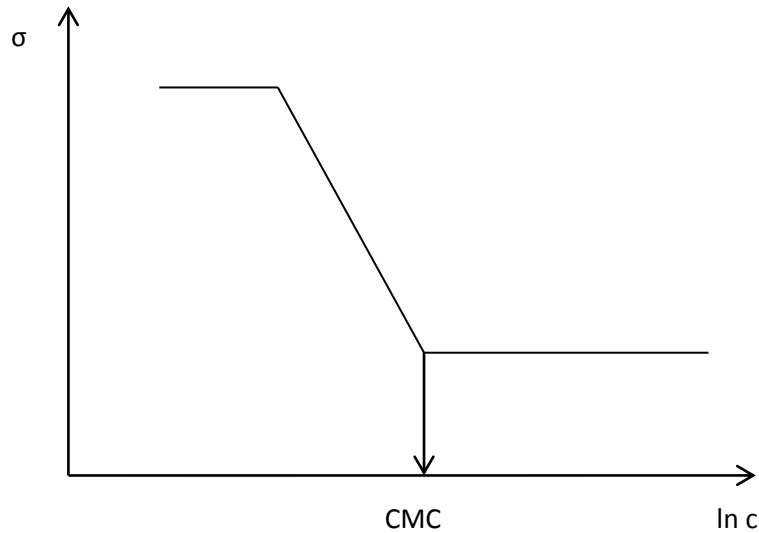


Figure I-2 Variation de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactif

Différents modèles existent pour prédire la variation de l'excès de surface avec la concentration des molécules de tensioactifs, dont le modèle de Langmuir qui est le plus utilisé (Stevenson [2012], Equation 1.20). Ce modèle est le plus simple et ne tient pas compte des interactions entre les molécules tensioactives.

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{C_b}{K_L + C_b} \quad (1.20)$$

Où Γ_{∞} est l'excès de surface maximum, C_b est la concentration de tensioactif dans la phase continue et K_L est la constante d'adsorption d'équilibre de Langmuir.

Il existe plusieurs façons de générer des bulles de gaz dans un liquide :

- Nucléation des bulles dans un liquide sursaturé : on peut produire des bulles par désorption d'un gaz dissous par diminution de pression (cavitation) ou augmentation de température (ébullition), par sollicitation mécanique ou par agitation ultrasonique, cette dernière technique permettant d'obtenir des bulles de gaz de très petite taille (<50 μm). Dans tous les cas, on peut distinguer entre deux types de nucléation : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène. La nucléation homogène est initiée par une fluctuation thermodynamique au sein d'un liquide saturé ou super-saturé en

gaz. La nucléation hétérogène se produit dans un liquide saturé en gaz en présence d'une phase solide (les parois de l'éprouvette, présence des particules solides...). D'après Shen et Debenedetti [2003], l'équation classique de la vitesse de nucléation homogène (nombre de nuclei formés par unité de temps et de volume) est la suivante :

$$J = A \exp\left(-\frac{W^*}{k_B T}\right) \quad (1.21)$$

$$W_{CNT}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(P'-P)^2} \quad (1.22)$$

Où A est un facteur de fréquence cinétique, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température et W^* est la barrière d'énergie libre nécessaire pour former un nucléus de taille critique. Cette dernière peut être estimée selon la théorie classique de la nucléation (CNT) (Equation 1.22) où P est la pression dans le liquide, P' est la pression dans la bulle de taille critique et σ la tension de surface.

- Agitation mécanique : il est également possible de produire des bulles de gaz par agitation mécanique dans un liquide, que ce soit par barbotage, par bullage au travers d'un orifice, d'un fritté, d'un empilement de billes ou d'une membrane, voire par brassage mécanique direct du liquide.
- Réaction chimique : un autre moyen consiste enfin à générer des bulles de gaz via une réaction chimique ou biologique (par fermentation par exemple).

Dans tous les cas, la formation de bulles et leur dimension vont essentiellement dépendre du ratio forces mécaniques/forces capillaires.

1.2. Morphologie des mousses

Comme nous l'avons déjà mentionné, une mousse est une dispersion de gaz dans une phase continue liquide, voire solide. Si on considère le cas des mousses liquides, il faut noter qu'il n'est pas facile de décrire simplement ce type de systèmes d'un point de vue géométrique, leur structure variant considérablement aussi bien dans le temps que dans l'espace (Salager et Choplin [2003], Lemlich [1972], de Vries [1958b]). En fait, il est possible de distinguer principalement deux types de mousse d'un point de vue structure :

- Les mousses humides (« wet foams ») : elles contiennent une fraction volumique de liquide très élevée entre 5 et 20-30%, et sont en fait des dispersions de gaz dans un liquide. Les bulles de gaz sont alors parfaitement sphériques.

- Les mousses sèches (« dry foams ») : elles contiennent moins de 5% de fraction volumique de liquide, les bulles sont déformées sous forme de polyèdres séparés par des films minces, comme montré sur la Figure I-3.

Notons que la fraction volumique de gaz dispersé est généralement nommée « qualité » de la mousse, ou foisonnement.

Une mousse est composée des parties suivantes (voir Figure I-3) :

- Les bulles de gaz séparées par des films minces liquides.
- Les bords de Plateau : dans le cas des mousses sèches, les films minces se rejoignent à 120° pour former des bords de Plateau.
- Le réseau de canaux : les bords de Plateau forment des filets liquides de section triangulaire qui se rejoignent en des nœuds formant des angles tétraédriques de 109.5° . Ces canaux interconnectés forment un réseau le long duquel le liquide s'écoule suivant les gradients de pression auquel il est soumis (c'est le drainage dont nous parlerons plus loin).

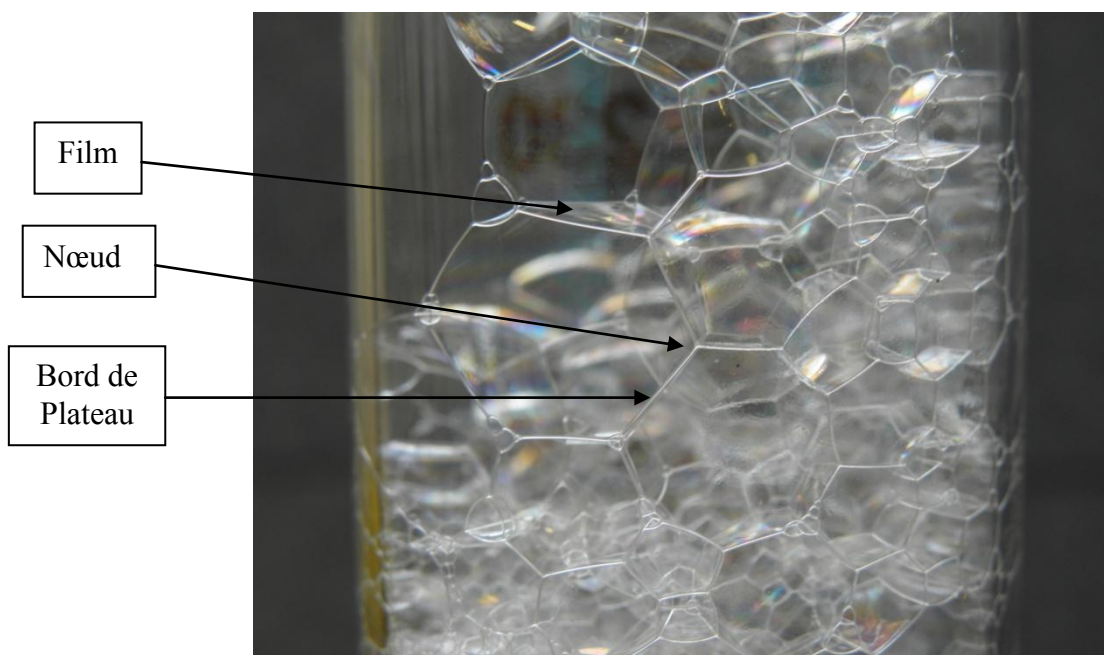


Figure I-3 Structure d'une mousse sèche

En général, il n'est pas aisé de mesurer la distribution de taille des bulles dans une mousse mais il est possible de faire une mesure sur un plan transversal (de Vries [1958b], Lemlich [1972]). Une des techniques utilisées est la congélation ou gélification de la mousse puis mesure avec un microscope. Une autre technique est la mesure de la taille des bulles en contact avec une plaque transparente plane mais les bulles seront déformées à cause de l'effet

de la paroi (de Vries [1958b]). Lambert *et al.* [2005] ont développé une nouvelle technique d'analyse qui permet d'avoir la distribution de la taille des bulles dans une petite partie de la mousse en utilisant la tomographie des rayons X. Il existe d'autres techniques pour l'étude des mousses (Cantat *et al.* [2010]) comme l'imagerie optique pour les mousses très sèches, l'imagerie par RMN, qui nous permet d'avoir une cartographie 3D de l'écoulement à l'échelle locale ou des techniques de diffusion et de transmission de la lumière entre autres.

1.3. Stabilisation des mousses

Les mousses sont des systèmes dispersés, comme les émulsions, et elles sont donc intrinsèquement instables d'un point de vue purement thermodynamique. Cependant elles peuvent s'avérer plus ou moins stables d'un point de vue cinétique, avec des durées de vie qui varient de quelques secondes ou minutes (comme dans le cas de la mousse éphémère du champagne) à quelques jours (comme c'est le cas pour la mousse stable qui peut persister jusqu'à une heure avec certaines bières). Cette stabilité dépend essentiellement de la stabilité des films de liquide qui séparent les bulles de gaz, et notamment des propriétés d'adsorption des molécules de tensioactifs à l'interface liquide/gaz.

Les phénomènes de stabilisation les plus couramment observés dans les mousses aqueuses ont été étudiés par plusieurs auteurs et on trouve des revues détaillées dans plusieurs ouvrages de base (Cantat *et al.* [2010], Pugh [1996], Prud'homme et Khan [1996], Exerowa et Kruglyakov [1998], Mittal et Kumar [2000], Langevin [2000], Schramm [1994]). Les principaux mécanismes sont décrits ci-après :

- Effet Gibbs-Marangoni (Figure I-4) : il s'agit en fait de deux effets complémentaires. L'effet **Gibbs** correspond au changement de tension superficielle avec l'adsorption du tensioactif à l'équilibre. Quand deux bulles de gaz se rapprochent, il y a étirement du film de liquide et diminution de l'adsorption du tensioactif, d'où une augmentation de la tension superficielle à l'équilibre. L'équilibre n'étant pas instantané, la tension dynamique varie dans le même sens ce qui provoque un gradient de tension entre la zone étirée du film et la zone adjacente. Par conséquent, il y a déplacement des molécules de tensioactif de la couche adsorbée vers la zone étirée du film et entraînement du liquide sous-jacent par effet dit **Marangoni**, ce qui a pour résultat d'arrêter l'amincissement du film.

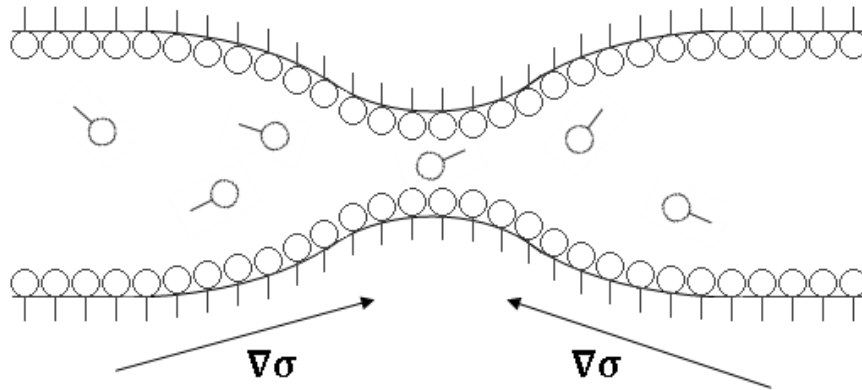


Figure I-4 Restauration du film étiré par l'effet Gibbs-Marangoni.

- Propriétés rhéologiques de surface : l'adsorption de monocouches de tensioactifs à l'interface liquide/air confère des propriétés viscoélastiques à cette interface. Ces propriétés peuvent être mesurées par différentes techniques, comme la goutte oscillante, les ondes de surface excitées ou la vidéo interférométrie de film mince (Langevin [2000]). Par exemple, la présence de molécules adsorbées présentant de fortes interactions latérales entre elles peut produire une forte viscosité interfaciale qui ralentit le déplacement de liquide, donc le drainage. Avec des tensioactifs ioniques, il peut se produire une délocalisation de charges via le mouvement du liquide qui entraîne les contre-ions associés, ce qui crée un potentiel électrocinétique dont l'effet retardateur est connu sous le nom d'électroviscosité. Notons également que lorsque de fortes concentrations de tensioactifs sont utilisées, largement supérieures à la concentration micellaire critique (CMC), il peut se former des structures moléculaires organisées qui stabilisent les films minces entre les bulles. Avec les systèmes non-ioniques, il peut également y avoir formation de cristaux liquides qui renforcent la stabilité. Enfin, les mélanges de tensioactifs peuvent produire des films mixtes très stables (Pugh [1996]).
- Pression de disjonction – barrières d'énergie : lorsque le film de liquide s'amincit sous l'effet du drainage, les interfaces vont se rapprocher et les couches adsorbées peuvent interagir de façon répulsive. C'est ce qu'on appelle la « pression de disjonction » qui est à l'origine de barrières d'énergie qui s'opposent à la coalescence des bulles. On observe une répulsion électrostatique en présence de tensioactifs ioniques et une répulsion stérique avec des tensioactifs de masse molaire élevée ou des polymères

amphiphiles comme les protéines ; ces forces de répulsion tendent à écarter les interfaces donc à ralentir le drainage du film de liquide entre les bulles (Bhakta et Ruckenstein [1997]).

1.4. Rupture des mousses

Après formation de la mousse, les bulles se déplacent sous l'action de la gravité et s'accumulent à la surface libre du liquide.

L'action de la poussée d'Archimède entraîne une ségrégation des bulles sous l'effet de leur taille, les plus grandes atteignant plus rapidement la surface du liquide. La mousse devient de plus en plus sèche dans la partie supérieure où elle est formée de grandes bulles polyédriques et de films minces alors qu'elle devient de plus en plus humide dans la partie inférieure avec des petites bulles sphériques et des films épais (voir Figure I-5). En conséquence, la mousse finit par se casser sous l'effet de différents mécanismes, aussi bien au niveau de l'interface mousse/air (d'où une réduction de la hauteur de mousse) qu'au sein de la mousse par augmentation de la taille des bulles (Szekrényesy *et al.* [1992a et 1992b]). Cependant, la mousse se casse principalement par la partie supérieure, de par la présence de films minces plus fragiles et l'évaporation que subit la surface libre.

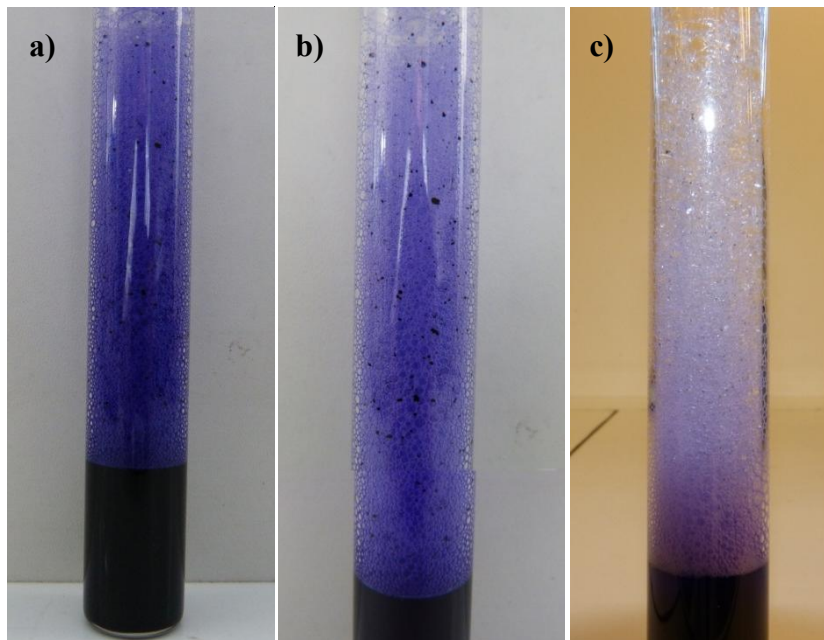


Figure I-5 Evolution d'une mousse aqueuse colorée avec du violet de gentiane. La décoloration de la mousse montre le drainage du liquide vers le bas de la mousse.

Les principaux mécanismes mis en jeu sont les suivants (Bhakta et Ruckenstein [1997]) :

- Drainage par succion capillaire : le liquide est drainé vers le bas sous l'action de la gravité, ce qui a comme conséquence l'assèchement de la mousse dans la partie supérieure et la formation de bulles polyédriques et de films minces résistants (Kruglyakov *et al.* [2008], Koehler *et al.* [2000]). Le drainage du liquide dans le réseau de canaux est alors contrôlé par le déplacement du liquide des films vers les bords de Plateau suivant le phénomène de succion ou pression capillaire. Ce phénomène est dû à la concavité de la surface dans les bords de Plateau qui, selon la loi de Laplace, résulte en un déficit de pression P_2 par rapport à celle P_1 du liquide dans les films adjacents.

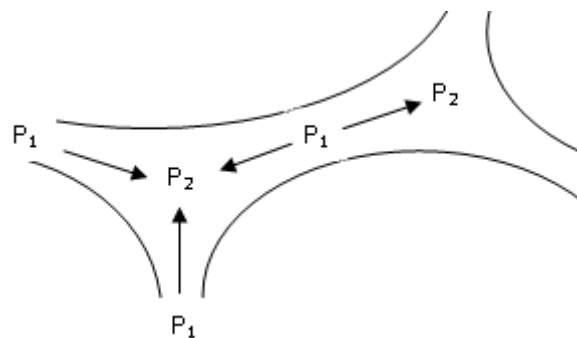


Figure I-6 Drainage par succion capillaire.

- Mûrissement d'Ostwald et diffusion du gaz : le mûrissement d'Ostwald est une conséquence de la différence de pression qui existe entre les petites et les grosses bulles (comme pour les émulsions) du fait de la loi de Laplace. Ce phénomène entraîne une diffusion du gaz des petites vers les grosses bulles, les grosses bulles continuant à croître au détriment des petites. Pour les bulles les plus proches de l'interface mousse/air, un effet de diffusion de gaz depuis la mousse vers l'atmosphère a également lieu (Dutta *et al.* [2004]).
- Coalescence : en dessous d'une certaine épaisseur critique, le film mince entre deux bulles n'est plus stable vis-à-vis des différentes perturbations hydrodynamiques qui le sollicitent et un trou peut se former. La forte courbure de part et d'autre de ce trou rend le film très instable par la pression de Laplace et le film collapse, entraînant la coalescence entre les bulles et une diminution du nombre de bulles dans la mousse. Selon Bhakta et Ruckenstein [1997], la coalescence observée dans les mousses est principalement la conséquence de l'asymétrie des bulles polyédriques.

Des modèles mathématiques plus détaillés peuvent être trouvés dans les ouvrages de Cantat *et al.* [2010], Pugh [1996], de Vries [1958c, 1958d et 1958e] et dans Bhakta et Ruckestein [1997], Lemlich [1972].

1.5. Cassage par des additifs chimiques (cas des mousses aqueuses)

Dans de nombreux procédés industriels, la formation de mousse est rédhibitoire et doit absolument être évitée. Il y a plusieurs méthodes qui peuvent être utilisées dans le contrôle des mousses, comme le cassage mécanique, l'élimination des agents moussants, l'utilisation d'unités spécialement conçues pour éviter la formation des mousses ou l'aspersion d'eau sur la mousse (Barigou [2001], Chin *et al.* [1999]). Cependant, la méthode de loin la plus utilisée dans l'industrie est l'ajout d'agents antimousses ou démoussants (Bergeron *et al.* [2003 et 1997b], Colbert [1981], Karakashev et Grozdanova [2012], Rezende *et al.* [2011], Stevenson [2012], Wylde [2010]).

Un antimousse est un additif utilisé pour empêcher la formation des mousses ou pour réduire la quantité de mousse qui peut se former, alors qu'un agent démoussant est un additif utilisé pour casser une mousse déjà formée. Il est important de noter que certaines substances peuvent agir comme antimousse mais non comme démoussant et vice-versa. Cependant, dans la pratique industrielle, ces produits sont formulés et utilisés indistinctement. La grande majorité de la littérature traitant de la destruction des mousses par des agents chimiques concerne les mousses aqueuses (Denkov [2004], Garret [1992]).

Les principaux agents démoussants ou antimousses sont à base de carboxylates, d'amides (des monoamides de préférence), d'esters d'acide phosphorique, de mélanges d'huiles minérales, d'alcools à chaîne courte, de tensioactifs fluorés, de mélanges de silice hydrophobée et d'huiles silicones (Bergeron [2003]). Ce sont toujours des composés fluides, dits « huiles » et l'on distingue les huiles chargées des huiles non chargées. Les **antimousses chargés** contiennent en général de faibles concentrations de particules minérales finement divisées, en général de la silice calcinée traitée hydrophobe pour améliorer sa dispersion dans l'huile. L'huile est une huile minérale ou une huile polydiméthylsiloxane (PDMS) non modifiée. Les **antimousses non chargés** sont moins courants et moins efficaces pour les mousses aqueuses. Dans ce cas, la dispersion de l'huile dans la formulation est améliorée par l'utilisation de tensioactifs ou de polymères, ou bien la molécule d'huile est directement modifiée par l'incorporation de fonctions hydrophiles, comme pour les huiles silicones modifiées par des

groupements oxyde d'éthylène. Pour les mousses aqueuses, les formulations d'antimousse sont donc vendues sous forme d'émulsions (chargées ou non) ou sous forme concentrée (autodispersable ou formulée) mise en émulsion par l'utilisateur.

Le modèle utilisé pour expliquer le mécanisme de cassage des mousses aqueuses avec des huiles insolubles se fait par évaluation de trois paramètres basés sur des critères thermodynamiques de la stabilité des films de mousse : le coefficient d'entrée E, le coefficient d'étalement S et le coefficient de pontage B (Bergeron *et al.* [2003 et 1997b]) (Equations 1.23, 1.24 et 1.25) :

$$E_{a/i} = \sigma_{i/g} + \sigma_{i/a} - \sigma_{a/g} \quad (1.23)$$

$$S_{a/i} = \sigma_{i/g} - \sigma_{i/a} - \sigma_{a/g} \quad (1.24)$$

$$\square \quad B_{a/i} = \sigma_{i/g}^2 + \sigma_{i/a}^2 - \sigma_{a/g}^2 \quad (1.25)$$

Où σ est la tension superficielle et les indices a, g et i se réfèrent à la phase antimousse, la phase gaz et la phase continue respectivement.

Cependant, l'entrée ou l'étalement du globule d'antimousse peut être empêché ou limité par des barrières d'énergie (forces des films minces). Pour cette raison, Bergeron *et al.* [1997b] ont incorporé ces effets dans les expressions classiques des coefficients d'entrée (Equation 1.23) et d'étalement (Equation 1.24) pour obtenir des expressions généralisées :

$$E_{a/i}^g = - \int_{\Pi(h\infty)=0}^{\Pi(h)} h_i d\Pi_{g/i/a} \quad (1.26)$$

$$S_{a/i}^g = \int_{\Pi(h\infty)=0}^{\Pi(h)} h_a d\Pi_{g/a/i} \quad (1.27)$$

Où h est l'épaisseur du film (i pour la phase continue et a pour l'antimousse), $\Pi_{g/i/a}$ est l'isotherme de la pression de disjonction pour le film asymétrique gaz-phase continue-antimousse et $\Pi_{g/a/i}$ pour l'isotherme gaz-antimousse-phase continue.

Cependant, dans les cas où les effets des barrières énergétiques sont négligeables, les coefficients classiques (Equations 1.23, 1.24 et 1.25) sont valables pour prédire le comportement du système.

La première condition nécessaire pour la rupture du film est l'entrée des gouttes d'antimousse à l'interface gaz/liquide (Bergeron *et al.* [2003 et 1997b]). Le coefficient d'entrée E doit donc être positif ($E_{a/i} > 0$). Dès que la goutte pénètre l'interface, deux mécanismes peuvent conduire à la rupture du film (Figure I-7) :

- Entrainement du fluide : la goutte d'antimousse s'étale sur la surface gaz/liquide ($S_{a/i} > 0$), et entraîne avec elle le fluide sous-jacent causant un amincissement local du

film et sa rupture. Le phénomène d'étalement est un exemple classique de flux créés par des gradients de tensions superficielles (flux induits par effet Marangoni). C'est pourquoi une valeur positive du coefficient d'étalement est la condition nécessaire pour provoquer ce flux, et c'est aussi pourquoi les huiles à tension superficielle faible sont souvent plus efficaces [voir équation (1.24)].

- Pincement ou pontage du film (Pinch-off) : après la pénétration de la goutte d'antimousse, celle-ci forme une lentille qui peut ponter ou pincer l'interface et créer une instabilité capillaire qui détruit le film. Pour cela, le coefficient de pontage doit être positif ($B_{a/i} > 0$). Ce mécanisme est un phénomène de démouillage qui a d'abord été vérifié pour des particules solides d'antimousses. Cependant, toute phase non mouillante peut satisfaire aux conditions nécessaires à son apparition. Comme pour tout phénomène de démouillage, les angles de contact déterminent les performances. Pour des antimousses à base d'huiles, il faut donc que $\theta_{a/i} < 90^\circ$ (huile non mouillante). Etant donné que l'angle de contact huile/eau est déterminé par les tensions interfaciales, cette condition peut être exprimée en termes de tensions interfaciales, comme dans l'équation (1.25) qui donne le coefficient de pontage B . Si $\theta_{a/i} < 90^\circ$, le coefficient de pontage est positif et chaque gouttelette d'huile qui touche les deux interfaces du film de mousse (c'est-à-dire pont le film) démouillera et conduira le film à se rompre. Notons que d'après les équations (1.23) et (1.25), un coefficient de pontage positif garantit à coup sûr un coefficient d'entrée positif mais l'inverse n'est pas forcément vrai.

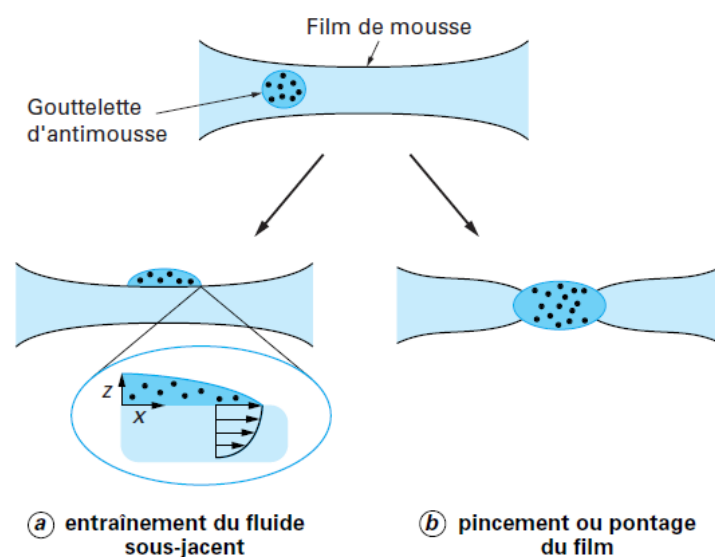


Figure I-7 Mécanismes de destruction des films par une formulation d'antimousse à base d'huile (d'après Bergeron [2003])

Notons que d'autre part, Denkov [2004] différencie deux types d'additifs antimousse selon leur mode d'action : les antimousses « rapides » et les antimousses « lents ». Les premiers cassent la mousse en quelques secondes (moins d'une minute) en fonction de leur concentration. La rupture se fait via le pontage des films (typiquement ils contiennent des particules solides). Par contre, les antimousses « lents » cassent la mousse en plusieurs minutes voire heures, en laissant une couche de mousse résiduelle. Ces antimousses n'arrivent pas à entrainer les films et ils sont accumulés dans les bords de Plateau. Par conséquence, Denkov conclut qu'il n'existe pas de liaison entre les coefficients E, S et B et l'effet antimousse d'un additif car les barrières énergétiques jouent aussi un rôle important dans la plupart des cas d'intérêt.

1.6. Méthodes pour tester les mousses

Les mousses constituent des systèmes très complexes où de nombreux phénomènes entrent en compétition que ce soit lors de la formation comme lors de la déstabilisation. De nombreuses méthodes d'étude des mousses existent et permettent d'étudier un phénomène en particulier, comme les méthodes d'étude de film mince isolé ou les méthodes de mesures d'interface ou de rhéologie interfaciale. Nous allons décrire dans cette section les méthodes qui permettent d'étudier le comportement d'une mousse d'un point de vue global et macroscopique, aussi bien du point de vue de sa formation (moussabilité) que de sa stabilité. Ces tests sont principalement utilisés pour les mousses aqueuses (Salager et Choplin [2003], Bergeron [2003]) :

Mélange : il suffit d'agiter la solution moussante à l'aide d'un mixer. Les critères à surveiller sont la vitesse d'agitation, le type de mixer, le volume de la solution et la taille du récipient.

Test d'agitation ou test de battage : ce test simple consiste uniquement à agiter la solution, de référence à l'aide d'un dispositif mécanique pour opérer dans des conditions les plus reproductibles possible. En complément de l'amplitude et de la vitesse d'agitation, on peut utiliser différents récipients et volumes de solution pour faire varier les conditions de moussage.

Co-injection : le gaz et la solution moussante sont co-injectés à travers un milieu poreux. Les débits absolus et relatifs de gaz et de solution sont importants à contrôler. Le type et

l'empilement ou la taille des pores jouent un rôle essentiel et conditionnent le type de mousse formée.

Méthode de Ross-Miles (Figure I-8) : les conditions du test de Ross-Miles sont définies selon la norme ASTM D1173. Il s'agit d'une méthode très simple dite « statique ». Elle consiste à verser 200 ml de liquide depuis une hauteur de 90 cm dans un cylindre gradué contenant 50 ml de liquide. La moussabilité est donnée par la hauteur de mousse formée et la stabilité par le suivi de la hauteur de la mousse en fonction du temps.

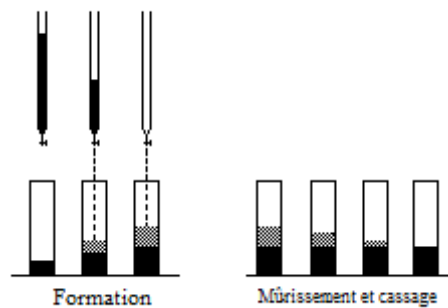


Figure I-8 Principe de la méthode de Ross-Miles

Méthode de Bikerman (Figure I-9) : il s'agit d'une méthode « dynamique » qui consiste à injecter un débit constant de gaz à travers un fritté dans une certaine quantité de liquide. La mousse formée s'accumule dans la colonne et son volume augmente avec le temps jusqu'à atteindre un plateau caractéristique de l'équilibre dynamique entre la formation et le cassage de la mousse.

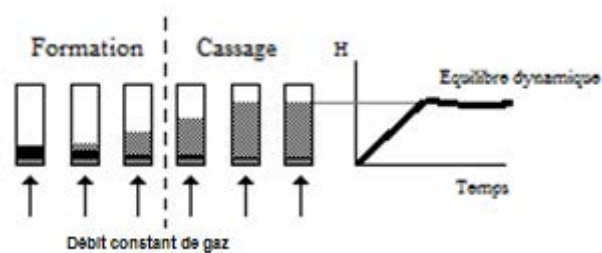


Figure I-9 Principe de la méthode de Bikerman

Méthode mixte : cette méthode consiste à combiner la méthode de Bikerman avec celle de Ross-Miles en arrêtant tout simplement l'injection de gaz après l'atteinte de l'équilibre dynamique.

2. Cas des mousses non aqueuses

Dans cette deuxième partie, qui a fait l'objet d'une publication dans le journal OGST (Blázquez *et al.* [2014]), nous allons nous focaliser sur le cas des mousses non aqueuses, et plus particulièrement les mousses pétrolières.

2.1. Stabilisation des mousses non aqueuses

Comme nous l'avons déjà mentionné, il existe une littérature particulièrement abondante sur les mousses aqueuses mais on peut remarquer qu'elle est beaucoup plus rare sur les systèmes non aqueux. Notons que si la plupart des concepts généraux utilisés pour décrire la stabilité des mousses aqueuses sont utiles pour comprendre les mousses non aqueuses, il faut cependant prendre en compte certaines considérations spécifiques aux phases continues non aqueuses. La principale différence entre les deux types de systèmes concerne la tension superficielle. Les fluides non aqueux ont généralement une valeur de tension superficielle (entre 15 et 30 mN/m) significativement plus basse que l'eau (autour de 72 mN/m). Pour cette raison, Friberg [2010] conclut que, pour les mousses non aqueuses, la tension de surface n'est pas un outil très utile pour la compréhension du comportement moussant. De plus, l'importance des forces de répulsion électrostatique dans la double couche, qui peut être une force de stabilisation prépondérante dans les systèmes aqueux, s'avère insignifiante dans le cas des hydrocarbures de par la faible valeur de leur constante diélectrique. Par conséquent, il est important de considérer quels mécanismes permettent d'empêcher la coalescence des bulles dans ces systèmes particuliers.

Bien que les études sur ces systèmes soient peu nombreuses, il est possible d'identifier trois moyens de stabilisation : les tensioactifs de spécialité, les systèmes condensés multiphasiques et les particules qui peuvent s'adsorber à l'interface gaz/liquide. Les différents mécanismes impliqués incluent la modification de la rhéologie de surface, la stabilisation stérique et la formation de couches de particules. Un résumé des différents travaux sur les mousses non aqueuses est donné dans le Tableau I-1 :

Tableau I-1 Résumé des travaux sur les mousses non aqueuses

Auteur	Système non aqueux	Additif	Mécanisme de stabilisation	Référence
Sanders	Huile minérale, glycol	Alcool éthoxylée - PEG surfactant	Précipitation du surfactant (stabilisation solide)	[1970]
Friberg et Greene	p-xylène	Triethylammonium oléate	Cristaux liquides	[1984]
Friberg <i>et al.</i>	Glycérol/Décanol	Sodium dodécyl sulfate	Cristaux liquides	[1989]
Shrestha <i>et al.</i>	Paraffine liquide, squalane, squalène, hexadécane, huile d'olive	Esters d'acides gras	Stabilisation solide, cristaux liquides	[2006, 2007, 2008, 2010]
Mellema and Benjamins	Huile de tournesol	Phospholipides	Effet Marangoni	[2004]
Bergeron <i>et al.</i>	Dodécane	Surfactants fluorocarbonés	Couche type gel dans la surface et forces stériques	[1997a]
Binks <i>et al.</i>	26 huiles différents incluant huiles polaires et non polaires (pentane, squalane, toluène, formamide, huiles végétales, PDMS, perfluorohexane...)	Particules PTFE et OTFE	Stabilisation par particules avec angles de contact entre 40 et 90°	[2011]
Binks <i>et al.</i>	Huiles lubrifiants	Additifs lubrifiants ou particules produites lors de l'abrasion	Mousses humides de transition	[2010]
Callaghan <i>et al.</i>	Pétrole	Surfactants naturels du pétrole	Acides carboxyliques à courte chaîne et phénols, comportement dilatationnel	[1985b]
Callaghan et Neustadter				[1981]
Adil and Maini	Pétrole	Surfactants naturels du pétrole	asphaltènes	[2007]
Zaki <i>et al.</i>	Pétrole et pétrole synthétique	Surfactants naturels du pétrole, asphaltènes, résines	Viscosité, état d'agrégation des asphaltènes	[2002]
Poindexter <i>et al.</i>				[2002]
Bauget <i>et al.</i>	Pétrole synthétique (toluène)	Asphaltènes, résines	Clusters d'asphaltènes	[2001]

2.1.1. Tensioactifs de spécialité

Même si la tension de surface est faible pour les liquides non aqueux, en particulier les hydrocarbures, quelques tensioactifs peuvent cependant s'adsorber à l'interface et modifier la rhéologie de surface. Ce sont des molécules très complexes qui généralement ont des masses molaires élevées. On peut les classer selon leur structure chimique :

Tensioactifs type hydrocarbures : certains hydrocarbures peuvent se comporter comme des tensioactifs (Prud'homme et Khan [1996]). Ce sont typiquement des hydrocarbures avec une longueur de chaîne élevée et des groupes fonctionnels particuliers (acides, amines ou alcools). Sanders [1970] a reporté le cas de mousses à base d'huile minérale et de glycol stabilisées par des tensioactifs à base d'alcool stéarylique éthoxylé et de polyéthylène glycol. La stabilité de ces mousses semble directement liée à la solubilité du tensio-actif, les produits très solubles dans l'huile ne produisant pas de mousse stable. Ce travail suggère que les tensio-actifs précipitent à l'interface et agissent comme des stabilisants solides. Shrestha *et al.* [2010, 2007 et 2006] ont quant à eux montré que les esters d'acides gras agissent comme tensio-actifs avec différentes huiles végétales et que les particules d'ester peuvent stabiliser la mousse d'autant mieux que leur concentration est élevée. Ils rapportent notamment que la taille des particules joue un rôle important sur la stabilité, les plus petites étant les plus efficaces. Pour comprendre les propriétés moussantes de différents pétroles bruts, Callaghan *et al.* [1985b] ont étudié l'effet des acides carboxyliques à courte chaîne. Ces acides ainsi que les phénols de masse molaire inférieure à 400 stabilisent les mousses dites éphémères (*short-lived foams*), probablement par la création de gradients de tension de surface et/ou par une viscosité de surface qui modifie la condition limite de non-glissement pendant le drainage du film de mousse. Mellema et Benjamins [2004] ont quant à eux étudié l'effet Marangoni dans des huiles de tournesol à haute température en utilisant des phospholipides. Ils ont montré que la stabilité de ces mousses à température élevée est déterminée par la vitesse de drainage, elle-même influencée par les modèles de convection Bénard-Marangoni.

Tensioactifs à base de Polydiméthylsiloxane (PDMS) : l'activité de surface du PDMS dans les systèmes non aqueux peut être utilisée pour créer des tensioactifs stabilisant les mousses non aqueuses. Une combinaison de PDMS et polyols est classiquement utilisée dans la fabrication des polyuréthanes (Robb [1997]). Le PDMS de faible masse molaire est soluble dans plusieurs solvants organiques et si on augmente la masse molaire, la solubilité diminue. Cette gamme de solubilité où le polymère est légèrement soluble donne l'activité de surface la plus

élevée et permet d'obtenir des tensioactifs qui stabilisent la mousse. Cependant quand la masse molaire dépasse cette limite de solubilité, ces produits peuvent agir comme casseur de mousse (Prud'homme et Khan [1996]).

Tensioactifs fluoroalkyl : grâce à leur groupement fluorocarboné, ces produits peuvent réduire la tension de surface des liquides jusqu'à valeurs très basses ($<20\text{mN/m}$) (Prud'homme et Khan [1996]). Bergeron *et al.* [1997a] ont étudié la stabilité de mousses de dodécane en utilisant deux types de tensioactifs fluoroalkyl pour la formulation d'huiles moussantes utilisables en récupération assistée du pétrole. Ils ont trouvé que l'utilisation de ces tensioactifs réduit significativement la tension de surface du dodécane et permet la création des mousses stables. Dans un cas, des films minces et stables de 20 nm sont formés, alors que l'autre système produit une couche type gel à l'interface et dans le film de mousse. Dans les deux cas, cette stabilité a été attribuée aux forces stériques dues à la superposition des couches de tensioactifs adsorbés.

Asphaltènes et résines : ces composés amphiphiles sont des constituants des pétroles bruts principalement composés de groupements polyaromatiques contenant des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote et le soufre. Ils se caractérisent par leur solubilité dans différents solvants organiques et sont reconnus comme responsables de la formation de certaines mousses pétrolières (Zaki *et al.* [2002]). Adil et Maini [2007] suggèrent que la présence des asphaltènes facilite la nucléation des bulles et les protège de la coalescence. Claridge et Prats [1995] ont proposé un modèle où les asphaltènes s'adsorbent sur les bulles et forment une couche semi-rigide autour d'elles et, en conséquence, augmentent la stabilité de la mousse. Cassani *et al.* [1992] ont étudié différents bruts vénézuéliens et ils ont montré que la stabilité de la mousse est proportionnelle à la concentration des asphaltènes, qui agissent comme des tensioactifs qui réduisent la tension de surface du fluide et donc stabilisent les bulles. Delgado *et al.* [2008] ont travaillé avec différentes dilutions de bruts vénézuéliens avec lesquelles ils ont trouvé que l'aromaticité du diluant réduit la « moussabilité » du brut en modifiant l'état d'agrégation des asphaltènes et des résines. Bauget *et al.* [2001] ont testé l'effet des asphaltènes et des résines sur le temps de vie de mousses formées à partir de solutions de toluène. Ils ont noté qu'il existe une concentration critique en asphaltènes (autour de 10% dans le toluène) qui correspond à un changement significatif de la moussabilité, du temps de vie du film de mousse, de la tension de surface et des propriétés viscoélastiques de l'interface. Ces effets ont été attribués à la formation de clusters ou d'agrégats d'asphaltènes. Ils ont aussi

observé que les résines peuvent solubiliser ces agrégats asphalténiques et, que l'augmentation du ratio résines/asphaltènes conduit à une diminution du temps de vie de la mousse.

2.1.2. Systèmes condensés multiphasiques

Dans un article de revue récent, Friberg [2010] met l'accent sur l'importance de ces systèmes dans la formation et la stabilité des mousses non aqueuses. Sanders [1970] avait déjà discuté cette approche en exposant l'importance des surfactifs insolubles et des cristaux liquides pour la stabilité des mousses non aqueuses. Comme mentionné par Friberg, le travail de Ross et Nishioka [1975] sur la moussabilité des solutions binaires et ternaires a contribué à mettre en lumière le moussage non aqueux dans ces conditions particulières. Il a notamment démontré que dans un système binaire liquide, le système mousse si le composé minoritaire a la tension la plus faible. Il s'agit vraisemblablement d'un phénomène hydrodynamique dans lequel une séparation de phase à l'interface crée des forces viscoélastiques qui stabilisent le drainage du film mince et permettent une formation de mousse transitoire. Des développements ultérieurs ont amené à combiner ce phénomène avec une transition de phase du composé minoritaire à l'interface qui forme des phases cristaux liquides ou solides entraînant une stabilité à long terme de la mousse. Plus récemment, ce type de mousses a été étudié par Shrestha *et al.* [2008] dans le cas des huiles végétales. Les cristaux liquides sont adsorbés à la surface et changent les propriétés rhéologiques des films et la stabilité de la mousse augmente avec la concentration en cristaux liquides. Ils ont aussi démontré que la stabilité est liée à la taille des particules, les plus petites tailles augmentant la stabilité. Plus précisément, Friberg et Greene [1984] ont étudié le système triéthanolammonium oléate / p-xylène, montrant que si la concentration en p-xylène est inférieure à 3% en poids, il se comporte comme des cristaux liquides lamellaires et si elle est supérieure à 13%, le système est un liquide isotrope. Aucune mousse ne peut être obtenue avec le liquide isotrope, mais en présence de cristaux liquides, les mousses formées présentent une grande stabilité. Dans une étude ultérieure [1989], les systèmes glycérol / décanol / dodécyl sulfate de sodium et glycérol / décanol / octanoate de sodium ont été étudiés, montrant que le premier crée une mousse stable, avec des temps de vie de quelques semaines, stabilisée par des cristaux liquides tandis que le système avec octanoate de sodium produit des mousses instables.

2.1.3. Particules adsorbées

Les éléments essentiels pour la compréhension des mousses stabilisées par des particules ont été développés il y a longtemps lors d'études sur les mousses générées dans les procédés de

flottation. Bikerman [1973] parle de ces systèmes comme de mousses triphasiques et discute de l'importance des propriétés de mouillage des particules et de leur taille. Dans de telles mousses, la coalescence des bulles est empêchée ou retardée par des substances solides partiellement immergés dans la phase liquide. Le solide doit posséder un degré de mouillabilité correct par la phase liquide, de sorte qu'il reste à l'interface gaz-liquide plutôt qu'au sein du liquide. Plusieurs revues récentes concernent les mousses et émulsions stabilisées par les particules (Binks [2002] et Binks et Horozov [2006]). Binks *et al.* [2011] ont revisité l'effet de l'utilisation de particules solides pour stabiliser les mousses à base d'huile. Dans le cas des interfaces huile/air, les particules doivent être partiellement oléophobes (angles de contact entre 0° et 180°) et des mousses stables se forment pour des angles de contact entre 40 et 90°. En outre, les particules de petite taille stabilisent beaucoup plus efficacement que celles de grande taille (Prud'homme et Khan [1996]). Stevenson [2012] a abordé la façon dont les particules stabilisent la mousse en utilisant le concept de pression capillaire maximum pour expliquer la stabilisation et la dépendance observée quant à la taille des particules. Enfin notons que dans le cas particulier de l'industrie pétrolière, les nano agrégats insolubles d'asphaltènes semblent avoir un effet important sur la stabilité de la mousse de pétrole brut (Bauget *et al.* [2001]).

2.2. Mousses pétrolières et huiles moussantes (*foamy oils*)

Les mousses pétrolières font partie des mousses non aqueuses les plus courantes. De plus, la complexité de la phase continue (pétrole) est très supérieure à celle de la plupart des autres mousses non aqueuses. Cela est essentiellement dû au fait que la composition des huiles pétrolières est très variable suivant la localisation géographique du puits et la nature du réservoir. Le pétrole est un liquide d'origine naturelle, une huile minérale composée d'une multitude de composés organiques, essentiellement des hydrocarbures saturés et aromatiques, mais aussi des composés plus complexes comme les résines et les asphaltènes, qui comme nous l'avons vu précédemment présentent des propriétés amphiphiles. L'industrie pétrolière caractérise la qualité d'un pétrole à l'aide de sa densité API :

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho^{60^{\circ}F}} - 131,5 \quad (1.28)$$

Où $\rho^{60^{\circ}F}$ est la densité du pétrole à 60°F. Cette valeur correspond en fait à la « légèreté » : du brut : un brut de moins de 10 °API est plus dense que l'eau et correspond à un bitume, tandis qu'une huile de plus de 31°API correspond à un brut léger. Les pétroles compris entre 20 et 45 °API sont dits conventionnels et les bruts de degré API<20° sont dits lourds.

Les mousses pétrolières sont rencontrées dans presque toutes les étapes de la récupération ou du traitement du pétrole brut. Ces mousses peuvent être souhaitées lorsqu'on les utilise comme fluides de forage ou pour le contrôle de mobilité dans les milieux poreux (Bergeron *et al.* [1997a]) mais elles sont la plupart du temps indésirables notamment pendant les opérations de séparation gaz/huile ou eau/huile ou pendant la distillation et le raffinage (Callaghan *et al.* [1985a], Chin *et al.* [1999], Shaban [1995]).

Un autre problème lié à la composition du pétrole brut est qu'il contient très souvent d'autres composés comme l'eau, des particules diverses (sable, argile, dépôts de corrosion, cristaux de paraffine, asphaltènes précipités...) et des additifs ajoutés pendant l'exploitation (produits généralement tensioactifs utilisés comme bactéricides, anti-corrosion, anti-oxygène, casseur d'émulsion, dispersant d'asphaltènes, anti-dépôt...). Tous ces facteurs font que les mousses pétrolières peuvent présenter différents types de comportements.

Dans le vocabulaire pétrolier, on distingue les définitions suivantes :

- L'huile vivante (*Live oil*) est la phase pétrole saturée en gaz
- L'huile morte (*Dead oil*) est la phase pétrole dégazée
- L'huile moussante (*Foamy oil*) est un pétrole généralement lourd qui produit des dispersions stables de bulles de gaz sous dépressurisation modérée et des mousses stables sous dépressurisation sévère

En fait, dans un réservoir pétrolier, il existe un équilibre thermodynamique naturel entre la fraction la plus volatile des hydrocarbures (méthane, éthane...) dissous dans l'huile et les autres composants plus lourds. La quantité de gaz dissous dans l'huile vivante est fonction de la pression et de la température du réservoir et est donnée par la loi de Henry. Lors de l'extraction du pétrole, une dépressurisation se produit entre le réservoir et le puits. En conséquence, l'huile devient sursaturée en gaz et le système expulse le gaz en excès, ce qui induit la nucléation et la croissance de bulles dans la phase huile liquide, modifiant sa composition ainsi que ses propriétés d'écoulement. Dans le cas des huiles dites légères, les bulles vont coalescer rapidement en entraînant un flux diphasique dans le puits. En revanche, dans le cas des huiles lourdes (rencontrées notamment au Venezuela ou au Canada), les bulles restent dispersées dans l'huile conduisant à un système qui ressemble à une «mousse au chocolat» et généralement appelé «phénomène d'huile moussante», même si un terme plus approprié devrait être « dispersion gaz/huile », étant donné que la fraction volumique de gaz se situe généralement entre 5 et 40%. Ce phénomène semble lié à des cadences de production plus élevées que prévu par la modélisation de réservoirs (Abivin *et al.* [2009a et 2009b], Arora and Kovscek [2001], Bondino *et al.* [2009], Huerta *et al.* [1996], Joseph *et al.* [2002,

2003], Maini and Busahmin [2010], Peng *et al.* [2009], Wang *et al.* [2009]). En revanche, la formation de ces mousses s'avère ensuite poser problème lors des opérations ultérieures de séparation ou de raffinage (Marcano *et al.* [2009], Adil and Maini [2007], Callaghan et Neustadter [1981], Sheng *et al.* [1997 et 1999])

La commercialisation du pétrole brut nécessite évidemment l'installation de différents procédés de traitement en surface pour atteindre les spécifications requises pour l'exportation, tout en optimisant la production, et en éliminant les déchets contaminants avec un impact minimum sur l'environnement, dans un objectif de développement durable. Ces traitements consistent en trois opérations principales, incluant la stabilisation (séparation gaz / huile), la déshydratation et le dessalage (séparation liquide / liquide, élimination de l'eau et des sels) et l'adoucissement (élimination des gaz acides, notamment H₂S), comme on peut le voir schématiquement sur la Figure I-10.

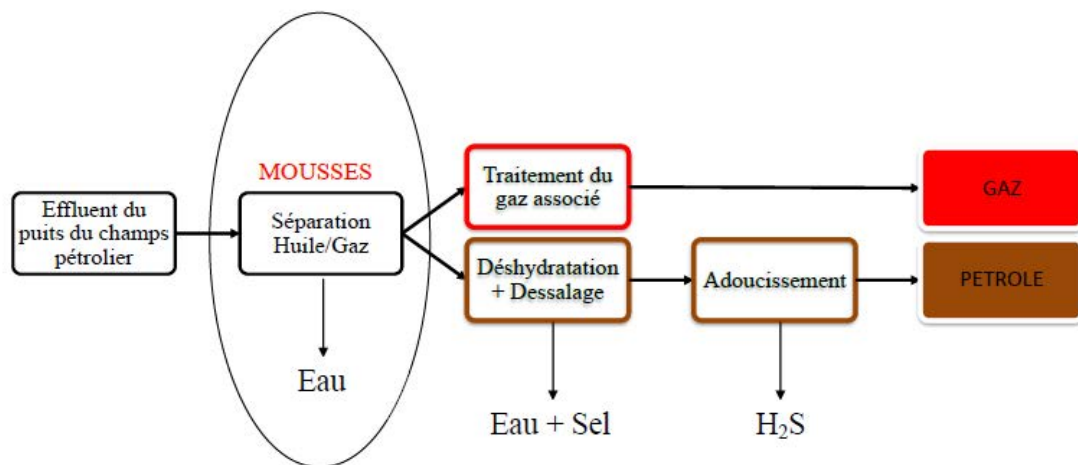


Figure I-10 Traitements de surface en production pétrolière

Il est reconnu que les mélanges très complexes qui composent les effluents de tête de puits vont favoriser la formation et la stabilisation de mousses mais également d'émulsions (dispersions eau-dans-huile ou huile-dans-eau, voire émulsions multiples). Les mousses sont traitées dans l'étape de stabilisation (séparation gaz-liquide), tandis que les émulsions sont traitées dans l'étape de déshydratation / dessalage afin de permettre une séparation complète de l'huile brute et de la phase eau (Manning et Thompson [1995]). Il faut noter que la formation de mousses de pétrole brut est un problème majeur pour les opérateurs dans les opérations de séparation gaz /huile d'abord en raison de la perte économique due à l'entraînement de gouttelettes de pétrole brut dans le courant de gaz séparé et ensuite en raison des dommages possibles aux équipements (Fransen *et al.* [2009]). En fait, la première conséquence majeure de la formation de mousse est liée à la réduction de la capacité du

séparateur, ceci en raison de la durée de rétention accrue nécessaire pour casser la mousse. La perte de contrôle de niveau dans le séparateur est également un problème important : la formation de mousse empêche la mesure précise du niveau de l'interface, ce qui complique ou empêche un contrôle satisfaisant du procédé. Enfin, les risques d'endommagement des équipements en aval des séparateurs concernent à la fois les lignes de gaz et de pétrole. L'entraînement de gouttelettes de liquide dans la ligne de gaz provoque l'entraînement de liquide à la torchère (fumées), la contamination des solvants utilisés pour le traitement de gaz (amines...), et bien sûr des dégâts au niveau des épurateurs et des compresseurs. L'entraînement de bulles de gaz dans la conduite d'huile peut provoquer un mauvais dégazage de l'huile, d'où une libération de gaz tardive et dangereuse et des problèmes de cavitation dans les pompes.

2.2.1. Facteurs contribuant à la formation des mousses pétrolières

La quantité de mousse qu'un système peut former, la stabilité de cette mousse ainsi que la capacité du système à créer des films gaz/liquide dépendent fortement des caractéristiques du gaz dissous. Les gaz qui n'ont pas d'affinité pour le liquide (des gaz non solubles) tendent à former des mousses instables. Par contre, si le gaz est soluble dans le liquide, la quantité de mousse dépendra de la pression et température du système (Morrison [1996] et Morrison et Ross [1983]). Callaghan [1989] mentionne cependant les travaux de Sharovarnikov (1981) qui conclut que plus le gaz est soluble dans le milieu moussant, moins stable est la mousse produite.

La composition du brut est également un facteur important pour ses propriétés moussantes. Par exemple, la présence d'acides carboxyliques à courte chaîne et de phénols de masse moléculaire <400 semble favoriser la formation de mousse (Callaghan *et al.* [1985b]). D'autres auteurs ont montré le rôle des asphaltènes et des résines sur la formation et la stabilisation des mousses (voir section 2.1). Poindexter *et al.* [2002] ont identifié plusieurs paramètres qui contrôlent le comportement moussant des huiles pétrolières, parmi lesquels la viscosité, la masse volumique, la tension de surface huile/gaz, la teneur en résines et en asphaltènes et leur masse moléculaire.

La viscosité joue évidemment un rôle très important dans tous les types de mousses (aqueuse comme non aqueuse) car elle est directement liée au drainage du fluide interstitiel dans la mousse (Stevenson [2012], Gillermic *et al.* [2009], Goyon *et al.* [2010], George *et al.* [2005], Sheng *et al.* [1997], Wang *et al.* [2009]). En outre, une valeur de viscosité élevée réduit la diffusion de gaz entre les bulles (mûrissement d'Ostwald) les deux effets renforcent la stabilité

de la mousse. En fait Poindexter *et al.* [2002] soulignent que les huiles brutes de viscosité inférieure à 150 mPa.s à 37.8°C produisent peu voire pas de mousse. Par contre, Fraga *et al.* [2011] ont trouvé que certaines huiles pétrolières très visqueuses ne formaient pas de mousses même si elles étaient riches en espèces stabilisantes (comme les asphaltènes et les résines).

Comme pour les mousses aqueuses, les propriétés rhéologiques de surface jouent un rôle dans la stabilisation des films minces liquides dans la mousse (Callaghan *et al.* [1983], Prud'homme et Khan [1996], Schramm [1994], Langevin [2000], Bauget *et al.* [2001]). La présence d'autres phases, en dehors de l'huile et du gaz, comme l'eau (Marcano *et al.* [2009]) ou les particules solides (Sheng *et al.* [1997 et 1999b]), peut également changer le comportement de la mousse. Marcano *et al.* [2009] ont étudié la stabilité des mousses formées à partir d'huile de type gazole et d'acides gras tensioactifs (pour simuler les huiles lourdes vénézuéliennes) avec de l'eau dispersée en émulsion. Ils ont constaté qu'il est possible de créer une mousse stable par addition d'eau à des concentrations supérieures à 2%. Ils suggèrent que lorsque l'eau est présente dans le système, les bulles formées sont entourées par cette eau et dispersées dans l'huile, ce qui crée un système dispersé air / eau / huile stabilisé par le mélange de tensio-actifs, ceux de faible masse moléculaire étant adsorbés à l'interface air / eau, et ceux de haute masse moléculaire à l'interface eau / huile. Dans leur article de revue sur l'écoulement des « huiles moussantes », Sheng *et al.* [1999a] indiquent que la présence d'eau n'a aucun effet mesurable sur la nucléation de bulles, donc sur la fréquence d'apparition de bulles, mais qu'elle a une influence sur le comportement rhéologique du système. Abivin *et al.* [2009b] ont comparé le comportement rhéologique d'un système dispersé multiphasique, à savoir des bulles de gaz et des gouttelettes d'eau dispersées dans un pétrole brut lourd, à celui d'un système contenant uniquement des bulles. Ils ont constaté que l'émulsion moussante est moins visqueuse que l'émulsion originale sans bulle de gaz. Ce phénomène a été attribué à l'élongation des bulles de gaz, qui est facilitée par la viscosité élevée de l'émulsion eau-dans-huile.

Comme déjà mentionné, la présence de particules solides à l'interface (sable, agrégats, sels, etc.) peut stabiliser la mousse (Bauget *et al.* [2001], Binks *et al.* [2011], Sheng *et al.* [1997]). En outre, la création et la stabilité de la mousse peuvent également être renforcées dans les milieux poreux solides. Sheng *et al.* [1997] notent qu'une plus grande stabilité peut être atteinte dans un milieu poreux par rapport à ce qu'on observe en volumique dans un récipient. Cet effet est une conséquence du comportement mouillant du milieu poreux.

2.2.2. Tests spécifiques pour l'étude des mousses pétrolières

Les tests classiques pour l'étude de la mousse, comme le test d'agitation, de Ross-Miles ou le test de Bikerman que nous avons décrits précédemment (Section 1.6) sont normalement utilisés pour l'étude des mousses aqueuses. La plupart des pétroles étant très visqueux, il est très difficile d'adapter ces tests pour leur étude. Ils peuvent être seulement utilisés dans le cas des pétroles très fluides (Callaghan [1989]) ou avec des systèmes dilués (Delgado *et al.* [2008]).

Au début des années 80, Callaghan *et al.* [1985b] ont étudié la stabilité des mousses de pétrole brut à l'aide d'un tube de verre gradué équipé de deux disques en verre fritté placés à la base du tube, juste au-dessus de l'entrée de gaz. Les mesures sont initiées en versant une petite quantité de pétrole brut, juste suffisante pour recouvrir le disque supérieur, dans le tube. Le gaz est ensuite admis à un débit constant par le disque fritté et l'alimentation est coupée quand une mousse homogène est obtenue. Enfin, la hauteur de l'interface mousse / air est enregistrée en fonction du temps. Plus tard, Poindexter *et al.* [2002] ont étudié les facteurs qui contribuent à la formation de mousse du pétrole brut à l'aide d'un test de mousse dynamique similaire où le disque fritté est remplacé par un tube de dispersion de porosité moyenne (10-20 μm).

Cependant, ces types de tests ne reproduisent pas les conditions de formation des mousses pétrolières sur champ et ne sont donc pas les plus représentatifs.

Pour toutes ces raisons, des tests alternatifs ont été développés pour reproduire les conditions rencontrées avec les mousses pétrolières (Fraga *et al.* [2011] et Sheng *et al.* [1997]). En effet, la formation de mousse lors des opérations d'extraction du pétrole ou de séparation liquide/gaz est due à la dépressurisation rapide du fluide pétrolier qui provoque la nucléation massive de bulles de gaz dissous, comme celle observée dans le cas d'une bouteille de champagne que l'on secoue puis que l'on ouvre brutalement. Par conséquent les tests de laboratoire avec du pétrole brut nécessitent la prise en compte de ces conditions particulières. Ces tests consistent d'abord à saturer le pétrole brut sous pression avec le gaz choisi, puis à dépressuriser le système dans les conditions d'application requises. La saturation en gaz peut être accélérée par une agitation mécanique et la température contrôlée de façon à respecter les conditions de champ. A titre d'exemple, la Figure I-11 représente un schéma du dispositif expérimental de Sheng *et al.* [1997]. Dans ce test, un échantillon de pétrole brut (20 cm^3) est saturé avec du gaz à une pression élevée (typiquement méthane à 700 psig), puis transféré dans une cellule haute pression, équipée d'une fenêtre en verre et de graduations. Ensuite, la pression est soit réduite soudainement en libérant le gaz dans la cellule, ou réduite de façon linéaire à une pression inférieure en utilisant un contrôleur de pression. Les volumes d'huile

moussante et de gaz dispersés sont estimés par la mesure de la hauteur de mousse de pétrole brut en fonction du temps.

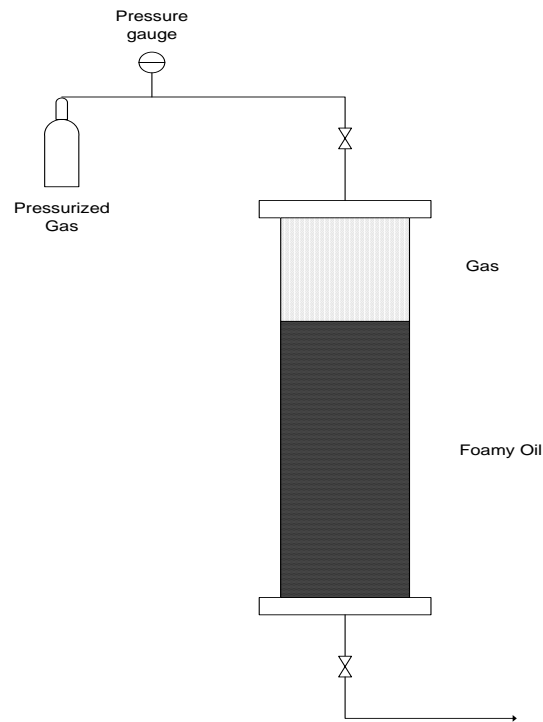


Figure I-11 Schéma du test de moussage de Sheng *et al.* [1997]

Très récemment, Rezende et ses collaborateurs (Rezende *et al.* [2011], Fraga *et al.* [2011]) ont évalué le démoussage de pétroles bruts brésiliens en présence d'additifs chimiques en utilisant ce type de test représentatif des conditions de fonctionnement rencontrées dans les séparateurs gaz / pétrole : 150 ml d'échantillon d'huile sont versés dans une cellule mise sous pression avec du gaz à la pression souhaitée et agitée dans une étuve à rouleau chauffée. Cette cellule est ensuite dépressurisée et la mousse résultante est recueillie dans un cylindre gradué placé à la sortie, ceci jusqu'à un volume fixé de mousse. L'évolution de la hauteur de l'interface mousse / air est enfin enregistrée en fonction du temps.

Notons qu'après la génération de la mousse, la plupart des méthodes expérimentales étudient l'évolution de la hauteur des interfaces gaz/mousse et mousse/huile par des mesures optiques. Pour les systèmes aqueux et non aqueux transparents, ces interfaces sont facilement mesurables mais dans le cas des huiles pétrolières qui sont des systèmes opaques voire totalement noirs, ces mesures peuvent s'avérer difficiles. C'est pourquoi certains auteurs ont développé d'autres techniques telles que des capteurs de mesure de la capacitance électrique pour la détection et le suivi de l'évolution des mousses huileuses (Pacho et Davies [2003]).

Comme pour les systèmes aqueux, l'importance de la détermination des propriétés rhéologiques interfaciales est bien reconnue. (Langevin [2000], Bauget *et al.* [2001], Cohen-

Addad *et al.* [2013]). Les molécules tensioactives sont adsorbées à l'interface gaz-liquide et réduisent la tension superficielle. La dilatation de ces surfaces crée des gradients de concentration en agent tensio-actifs et donc des gradients de tension qui s'équilibrent avec les contraintes visqueuses volumiques à la surface. Ceci conduit à un entraînement du fluide (effet Marangoni) pour rétablir l'équilibre de concentration en agent tensio-actif. La résistance à la déformation de l'interface peut être très forte, jusqu'à se comporter comme une interface déformable mais rigide incompressible. A l'inverse, un écoulement significatif de la surface sous l'application d'une contrainte indique une mobilité interfaciale. Pour les interfaces de type liquide ayant un comportement newtonien, la loi de Boussinesq-Scriven relie la contrainte au taux de déformation de la surface par la viscosité dilatationnelle de surface et la viscosité de cisaillement de surface. Pour les interfaces de type élastique, cette relation est décrite par une loi de Hooke généralisée avec un module élastique dilatationnel de surface et un module de cisaillement de surface (Cohen-Addad *et al.* [2013]). Il est également intéressant de noter que la mobilité / rigidité de surface dépend de la nature des tensioactifs. Callaghan *et al.* [1983] ont montré que la rhéologie dilatationnelle de surface des pétroles est en lien avec la stabilité des mousses. Ils ont également démontré que l'addition de tensioactifs antimousses affecte la rhéologie de surface du système gaz/huile. Bauget *et al.* [2001] ont étudié l'effet de la concentration en résines et asphaltènes sur les propriétés rhéologiques interfaciales de solutions de toluène. Pour des concentrations en poids de l'ordre de 10% en asphaltènes, ils ont observé un changement dans les propriétés de la mousse corrélé avec une augmentation du module élastique (mesuré par la technique de la goutte oscillante) et la floculation des asphaltènes. Ils suggèrent que l'apparition des clusters d'asphaltènes crée une interface rigide qui limite le cassage des bulles et renforce la stabilité des mousses.

En dehors de ces caractérisations sur la formation et la stabilité des mousses pétrolières, on peut citer des études spécifiquement menées sur le comportement rhéologique des huiles moussantes. Abivin *et al.* [2009a] ont étudié les propriétés rhéologiques d'une huile brute moussante à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée sous pression. Des échantillons d'huile vivante ont été obtenus par recombinaison d'une huile morte avec du méthane à l'intérieur de la cellule sous pression du rhéomètre. Des mesures rhéologiques ont été réalisées sur l'huile moussante après dépressurisation. Deux régimes différents ont été signalés : dans le premier, sous faible taux de cisaillement, les bulles restent sphériques et induisent une augmentation de la viscosité relative de la mousse; dans le second, sous taux de cisaillement élevé, la présence de bulles allongées conduit à une diminution de la viscosité apparente de la mousse dans le sens de l'écoulement, ce qui facilite la production de pétrole et son transport. Les auteurs

suggèrent que l'huile moussante se comporte comme un matériau anisotrope, sa viscosité étant réduite dans le sens de l'écoulement, ce qui facilite son transport, et augmentée dans la direction normale, ce qui contribue à maintenir les bulles dispersées dans l'huile. Dans un article ultérieur (Abivin *et al.* [2009b]), le même type de comportement a été démontré en présence de gouttelettes d'eau (émulsion eau dans huile).

2.3. Antimousses et démoussants dans l'industrie pétrolière

Le traitement des mousses non désirées dans l'industrie n'est pas simple et de très grands efforts ont été faits pour la prévention et le cassage des mousses dans l'industrie pétrolière. Les mousses pétrolières peuvent en effet réduire de façon catastrophique la capacité de production, endommager les équipements et générer de gros problèmes de séparation gaz/huile. Fransen *et al.* [2009] ont exposé les problèmes les plus couramment rencontrés dans l'industrie pétrolière, notamment au niveau des séparateurs en production (traitement du pétrole brut), de l'adoucissement du gaz (procédé aux amines) et de la déshydratation du gaz (procédé au glycol). Si on se réfère à la problématique spécifique au pétrole brut, on note que (Shaban [1995]) :

- Le volume de la mousse peut être plus grand que le volume du liquide, ce qui se traduit par un surdimensionnement des équipements,
- Les contrôles mécaniques de niveau liquide sont rendus difficiles par la présence de trois phases au lieu de deux,
- Les séparateurs non contrôlés provoquent l'entraînement de gaz dans le liquide et/ou de liquide dans la sortie gaz.

Il y a plusieurs méthodes utilisées dans le contrôle des mousses, comme le cassage mécanique, l'élimination des agents moussants, l'utilisation d'unités spécialement conçues pour éviter la formation de mousses ou la pulvérisation d'eau sur la mousse (Barigou [2001], Chin *et al.* [1999]). Cependant, la méthode la plus utilisée dans l'industrie est l'ajout d'agents antimousses et démoussants (Bergeron [2003 et 1997b], Colbert [1981], Karakashev et Grozdanova [2012], Rezende *et al.* [2011], Stevenson [2012], Wylde [2010]). Dans le cas des huiles moussantes, ce sont généralement des huiles silicones, et en particulier les PDMS qui sont utilisés, ou des fluorosilicones pour les cas les plus sévères.

Comme nous l'avons déjà mentionné dans la section précédente sur les mousses aqueuses, la littérature sur les antimousses utilisés en milieu non aqueux est très pauvre. Il est donc légitime de se poser la question suivante : est-ce que les additifs les plus couramment utilisés dans les mousses aqueuses peuvent être également utilisés dans les systèmes non aqueux ? On

peut tenter de répondre à cette question en considérant les mécanismes et les critères physico-chimiques de base impliqués dans le cassage des mousses et décrits dans la section 1.5.

Si on considère les valeurs de tension superficielle dans les fluides non aqueux, il n'est pas évident que les additifs traditionnels puissent répondre aux critères pour ces mécanismes. Pour évaluer cela, les valeurs typiques de tension superficielle pour l'eau, les huiles et les antimousses type PDMS sont regroupées dans le Tableau I-2, associées aux valeurs des coefficients d'entrée, d'étalement et de pontage, E, S et B respectivement (Tableau I-3) :

Tableau I-2 Valeurs typiques de tension superficielle, où g désigne la phase gaz, h la phase huile, s l'huile silicone et e la phase aqueuse

Tension superficielle	Gamme de valeurs (mN/m)
$\sigma_{e/g}$	72 à 30
$\sigma_{e/s}$	4 à 39
$\sigma_{h/g}$	23 à 36
$\sigma_{h/s}$	1,5 à 5
$\sigma_{s/g}$	20

Tableau I-3 Valeurs pour les coefficients d'entrée E, étalement S et pontage B

Système aqueux		Système huileux	
$E_{s/e}$ (mN/m)	14 à 91	$E_{s/h}$ (mN/m)	4,5 à 21
$S_{s/e}$ (mN/m)	-29 à 48	$S_{s/h}$ (mN/m)	-2 à 14
$B_{s/e}$ (mN/m) ²	516 à 6350	$B_{s/h}$ (mN/m) ²	131 à 921

Comme on peut le voir dans le Tableau I-3, il existe une très grosse différence entre les coefficients pour les systèmes aqueux et non aqueux, mais les critères fondamentaux pour le cassage des films peuvent être cependant respectés dans le cas des mousses pétrolières, montrant que les antimousses à base de silicone peuvent être efficaces pour casser les mousses pétrolières. Comme dans le cas des mousses aqueuses, cela ne garantit pas un cassage de la mousse mais fournit une base pour l'utilisation de ce type d'antimousse avec le pétrole. Il faut noter que d'autres considérations doivent être prises en compte, comme la solubilité de l'antimousse dans l'huile, la présence de gels et de particules à l'interface gaz/huile ainsi que les effets que l'additif peut avoir dans le post-traitement du pétrole, notamment en raffinage.

L'expérience industrielle confirme que les huiles silicones sont efficaces dans le contrôle des mousses pétrolières et sont de loin les produits les plus utilisés (Colbert [1981], Prud'homme et Khan [1996], Schramm [1994]). Dans certains cas cependant, quand des mousses très

stables se forment, il est préférable d'utiliser des fluorosilicones, qui sont plus efficaces mais également beaucoup plus coûteux. D'autres molécules peuvent agir comme antimousses, notamment les esters de phosphate, les savons métalliques d'acides gras, les composés sulfonés, les amides, polyglycols, éthers de glycol et alcools (Colbert [1981]). L'avantage principal est environnemental car ils sont plus biodégradables que les silicones et de plus, leur impact sur les catalyseurs de raffinage est moindre. Par contre, ils s'avèrent en général moins efficaces que les silicones et sont plus solubles dans l'huile. Dans une étude récente, Wylde [2010] a étudié une dizaine d'antimousses non siliconés dans une huile lourde du North Alberta dilué avec 10% d'heptane. D'après ses essais, seuls le sulfosuccinate de sodium et une dispersion d'alcools gras à longue chaîne dans l'eau ont montré un effet significatif sur site.

Il est important de noter que jusqu'à présent tous ces additifs ont été testés selon une approche essais/erreurs sans ligne directrice claire. L'optimisation ainsi que les stratégies plus efficaces d'utilisation de ces produits nécessitent donc des études systématiques approfondies des mousses pétrolières.

3. Conclusion

Bien que moins fréquentes que les mousses aqueuses, les mousses non aqueuses sont rencontrées dans de nombreuses applications industrielles. La majeure partie des travaux sur la compréhension des mousses a été conduite sur les systèmes aqueux mais de nombreux concepts sous-jacents concernant la formation et la stabilité des mousses peuvent s'appliquer aux systèmes non aqueux. Dans les deux types de systèmes, une viscoélasticité de surface élevée, et les obstacles qui empêchent le cassage des films de mousse favorisent la stabilité de la mousse. Cependant, la faible tension de surface gaz/liquide des systèmes non aqueux limite l'adsorption à l'interface gaz / liquide et réduit la possibilité de générer des films de mousse stables. Certains tensioactifs de spécialité peuvent néanmoins garantir la stabilité d'une mousse à base d'huile et certaines particules présentant des propriétés de mouillage adéquates peuvent s'adsorber à l'interface et bloquer la rupture du film de mousse. En outre, les systèmes liquides binaires et condensés multiphasiques se sont avérés efficaces dans la stabilisation des mousses non aqueuses. L'extension de ces principes aux différents types de fluides non aqueux devrait conduire à de nouveaux systèmes moussants et à de nouvelles applications.

C'est dans l'industrie pétrolière que l'on rencontre des systèmes moussants non aqueux parmi les plus complexes et problématiques. Les huiles lourdes bitumineuses ou asphalténiques peuvent facilement mousser lors de la dépressurisation observée dans les opérations de séparation de gaz. Sans traitement, ces mousses peuvent persister pendant plusieurs heures ou jours et causer des dommages aux différents équipements (corrosion, cavitation, perte d'efficacité...). Pour cette raison, il est essentiel d'utiliser des additifs qui empêchent la formation de mousse (agents antimousse) ou qui détruisent les mousses déjà créées (agents démoussants). À ce jour, la plupart des additifs disponibles ont été optimisés pour les systèmes à base aqueuse et alors qu'ils peuvent être efficaces sur certaines mousses de pétrole brut, certaines particularités du pétrole brut doivent être prises en compte pour développer de nouvelles formulations plus robustes pour le contrôle de la mousse. Le premier obstacle à une telle démarche est le manque de méthodologies expérimentales validées pour l'étude de la moussabilité des pétroles bruts dans des conditions représentatives de leur exploitation. C'est pourquoi on se propose dans cette thèse de développer un test de moussage des pétroles par dépressurisation représentatif de ce que l'on observe industriellement, ceci afin de comparer les propriétés de moussage /démoussage des pétroles et de pouvoir étudier l'action des additifs antimousse et démoussant. L'objectif est d'avoir une méthodologie rigoureuse d'étude de ces systèmes complexes, afin d'optimiser les méthodes de développement et de sélection des additifs antimousses et démoussants.

Chapitre II. MATERIELS ET METHODES D'ANALYSE

1. Produits

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

1.1. Pétroles

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

1.1.1. Origine du pétrole

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

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

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

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

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

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

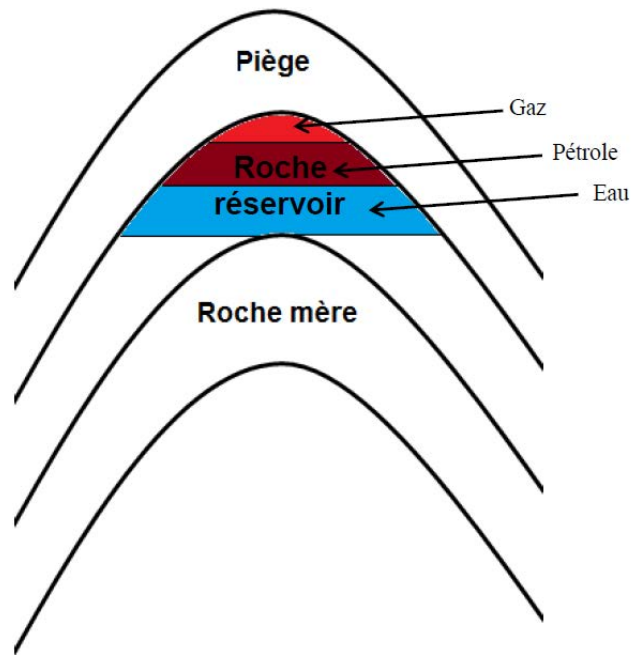


Figure II-1 Schéma simplifié de l'accumulation du pétrole dans la roche réservoir

1.1.2. Composition du pétrole

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

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

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

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

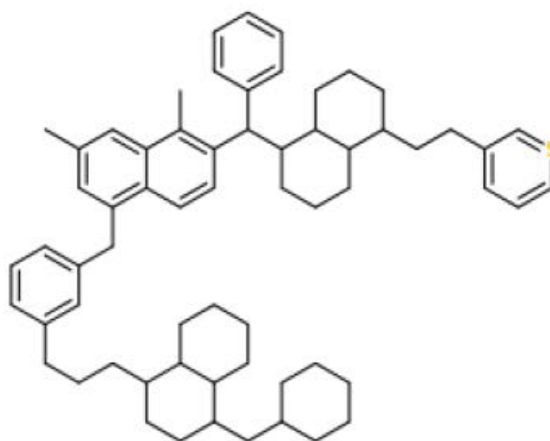


Figure II-2 Exemple de la structure d'une résine

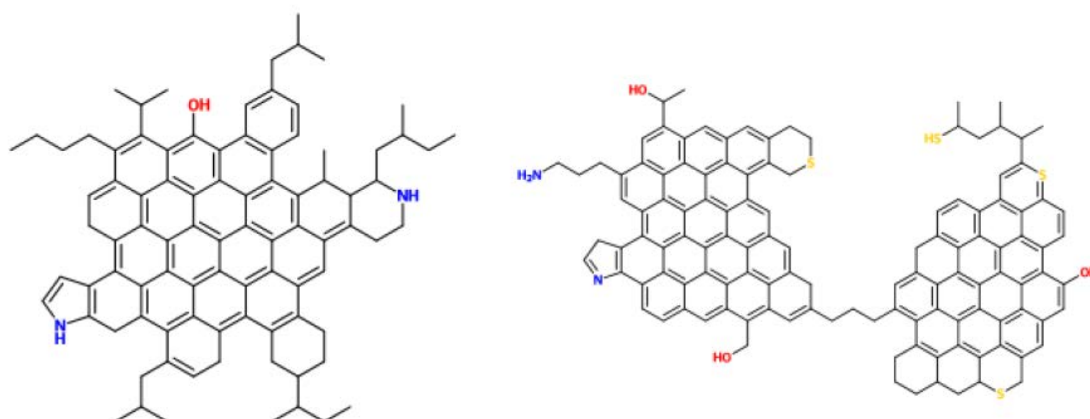


Figure II-3 Exemple de la structure des molécules d'asphaltènes

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

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

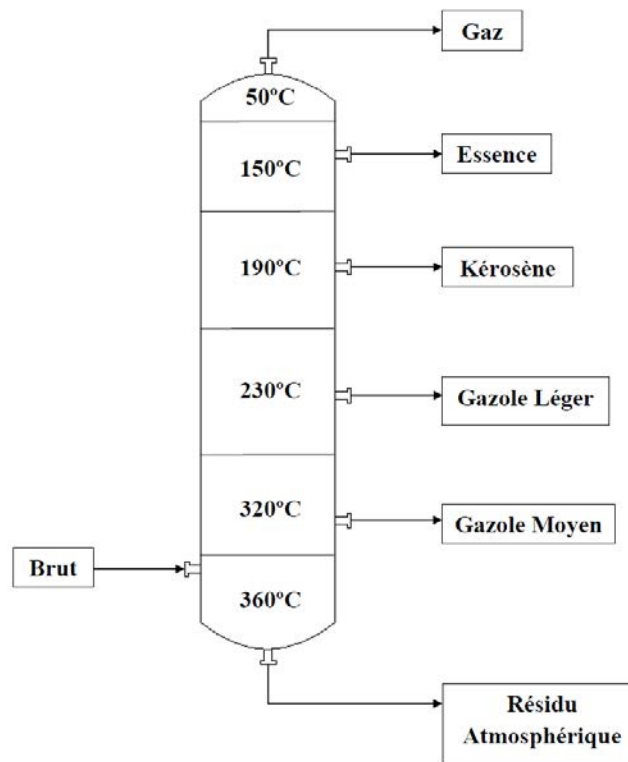


Figure II-4 Schéma simplifié de la distillation atmosphérique

1.1.3. Evolution de la vie d'un champ pétrolier

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

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

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

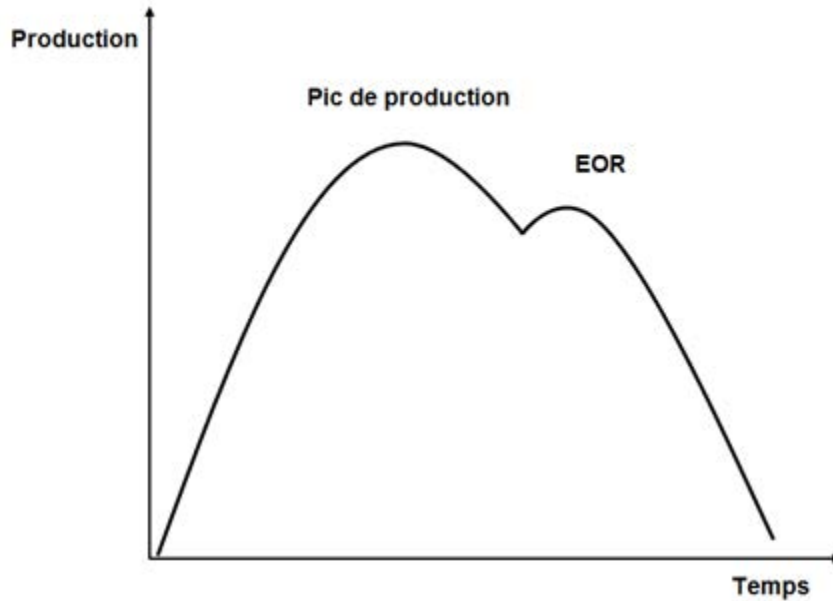


Figure II-5 Evolution type de la production d'un champ pétrolier

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

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

1.1.4. Echantillons de bruts pétroliers testés

Nous avons utilisé des pétroles présentant des propriétés différentes en termes de viscosité, de densité ($^{\circ}$ API), mais également de teneur en asphaltènes, d'acidité ou de basicité). On a vérifié avec une mesure de teneur en eau que toutes les huiles utilisées étaient déshydratées ($<0,5\%$ H₂O). Des analyses systématiques (décrites ci-après dans le chapitre méthodes) de masse volumique, viscosité, teneur en eau, point d'apparition des paraffines et de tension

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

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

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

1.1.5. Coupes pétrolières

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

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

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

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

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

1.2. Phases aqueuses

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

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

1.3. Additifs antimousses et dé moussants

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

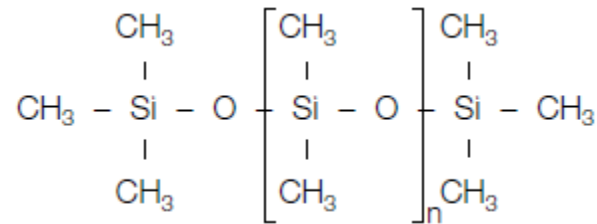
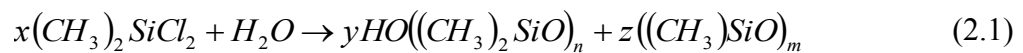


Figure II-6 Structure générale des PDMS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- Fluoroalkyl silicones : ce sont des silicones halogénées.

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

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

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

Tableau II-5 Autres additifs

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

1.4. Gaz

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

Tableau II-6 Propriétés des gaz fournis par Air Liquide

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

2. Méthodes d'analyses des fluides

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

2.1. Rhéomètre Haake RS150

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

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

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

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

2.2. Densimètre Anton Paar DMA 4500M

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

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



Figure II-7 Densimètre Anton Paar DMA 4500M

2.3. Teneur en eau par dosage Karl-Fischer

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

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



Où RN désigne la base utilisée.

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

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

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



Figure II-8 Dosage Karl-Fischer Metrohm 787 Titrino

2.4. Tensiomètre à goutte Krüss DSA 25

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

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

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

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

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

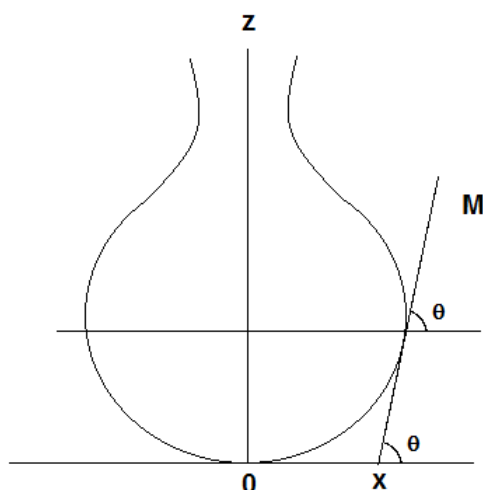


Figure II-9 Schéma d'une goutte pour la mesure de la tension de surface.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

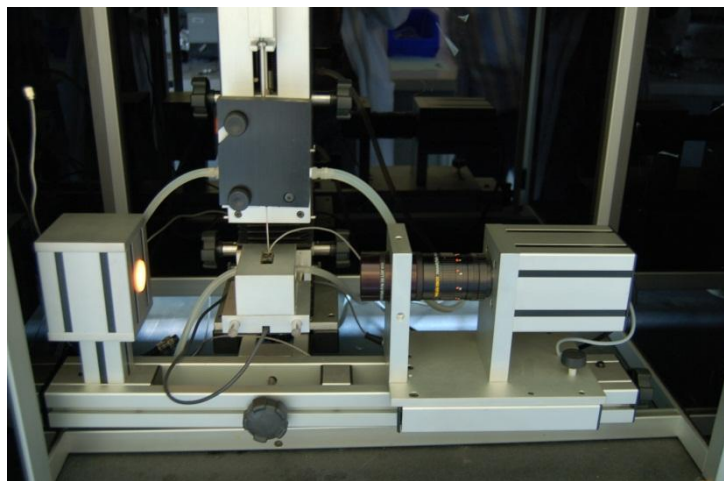


Figure II-10 Tensiomètre à goutte Tracker IT Concept

2.6. Micro-Calorimètre DSC1 Mettler Toledo

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

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

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

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



Figure II-11 DSC Mettler Toledo

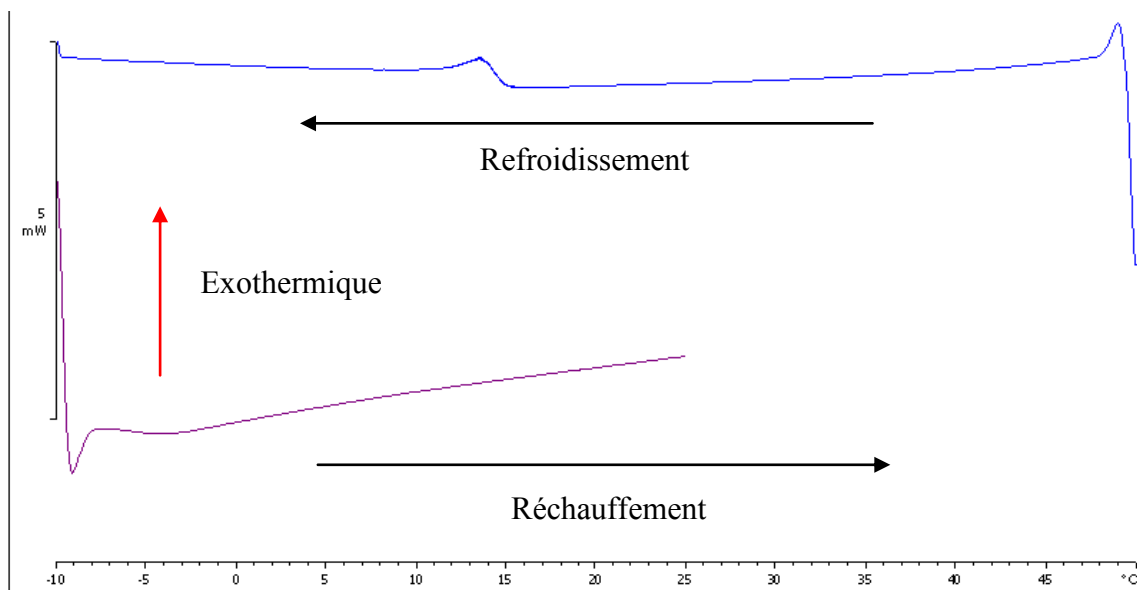


Figure II-12 Exemple de thermogramme obtenu pour le pétrole Z1

2.7. Analyse chimique des pétroles

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

2.7.1. Carburane

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

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

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

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

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

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

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

2.7.3. TAN

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

2.7.4. TBN

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

Chapitre III. DEVELOPPEMENT D'UN TEST DE MOUSSAGE

1. Test de moussage par dépressurisation

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

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

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

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

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

- Préparation des fluides :

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

- Formation de la mousse :

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

- Mesure sur la mousse formée :

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

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

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

- Traitement des données :

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

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

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

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

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

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

- Nettoyage :

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

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

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

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

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

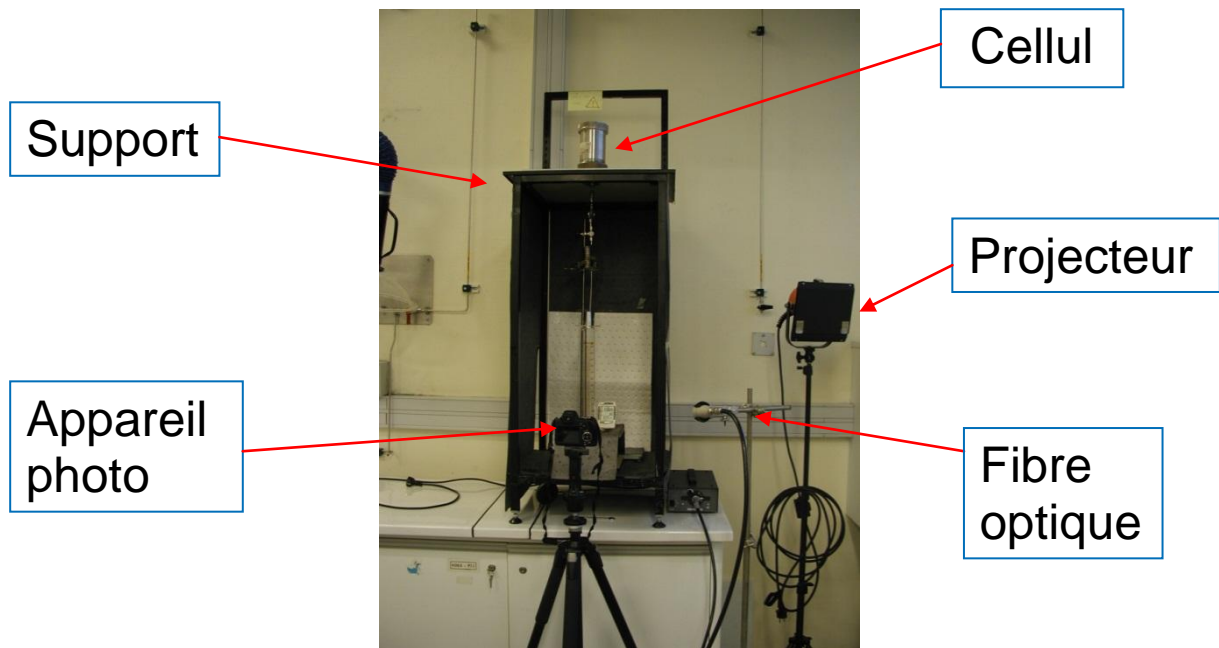


Figure III-1 Test de moussage par dépressurisation (vue d'ensemble)

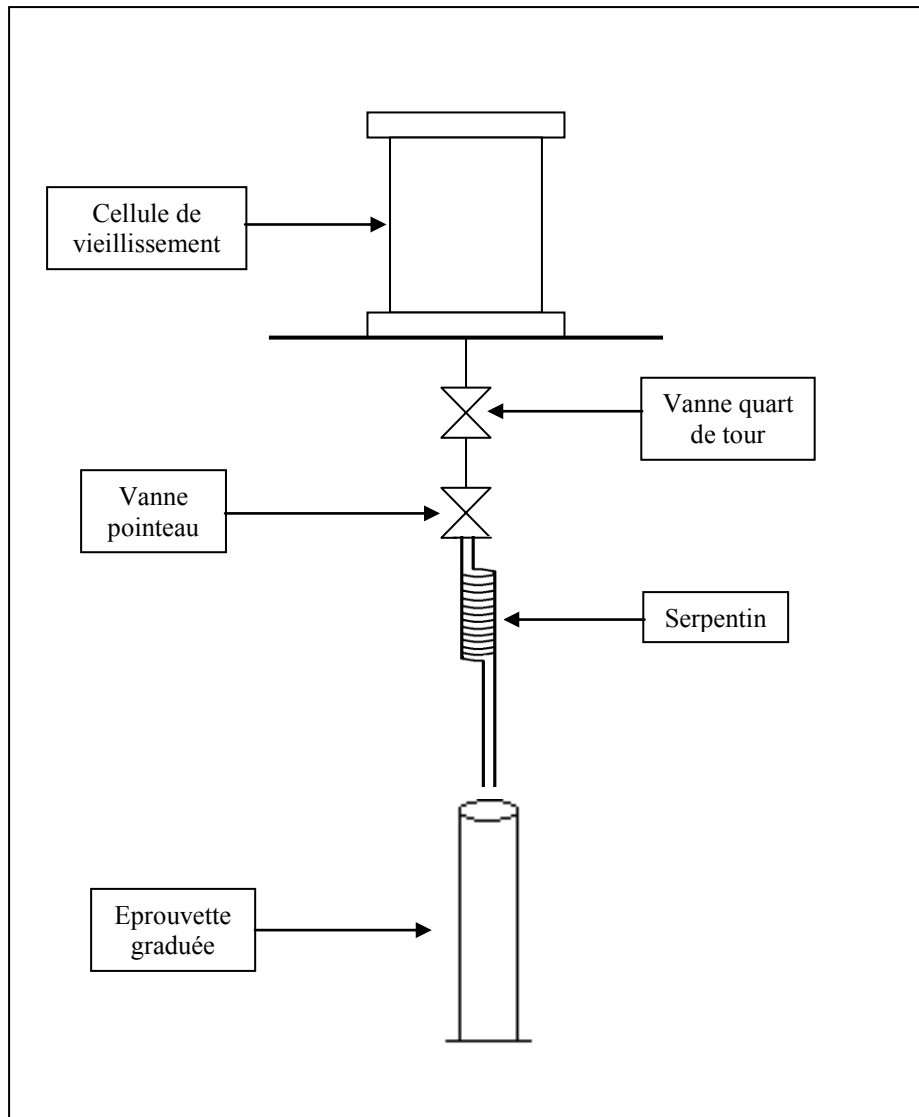


Figure III-2 Schéma simplifié du test de moussage par dépressurisation

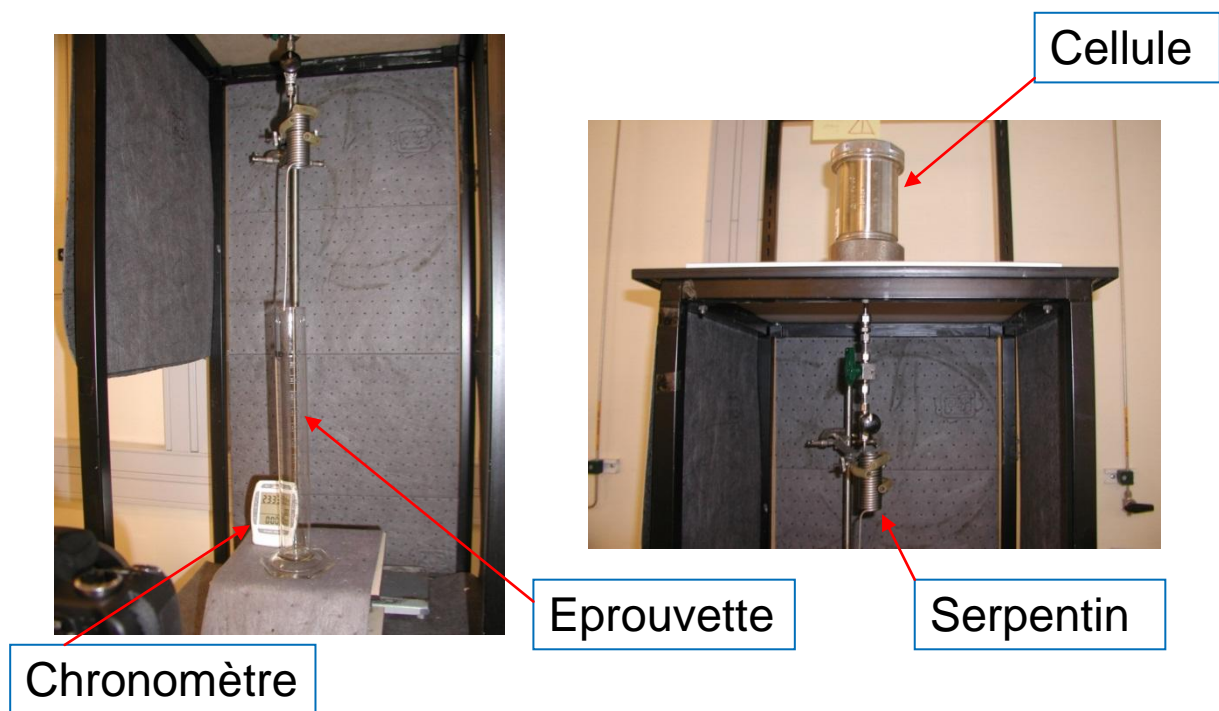


Figure III-3 Test de moussage par dépressurisation (détails 1)

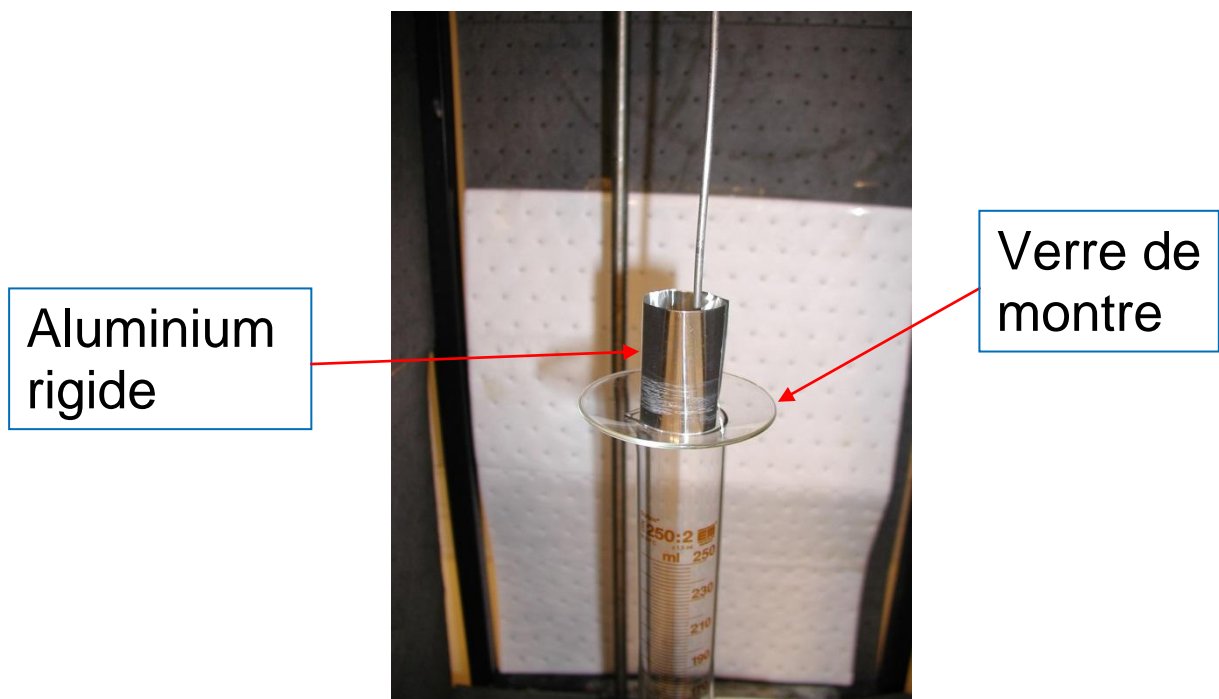


Figure III-4 Test de moussage par dépressurisation (détails 2)

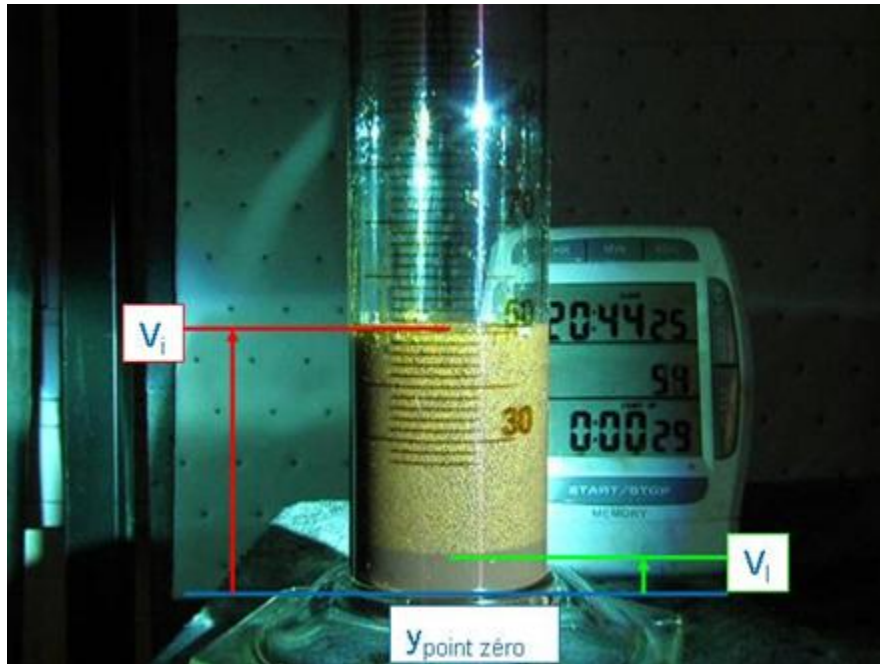


Figure III-5 Définition des paramètres pour le traitement des données

2. Essais préliminaires

2.1. Type de gaz

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

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

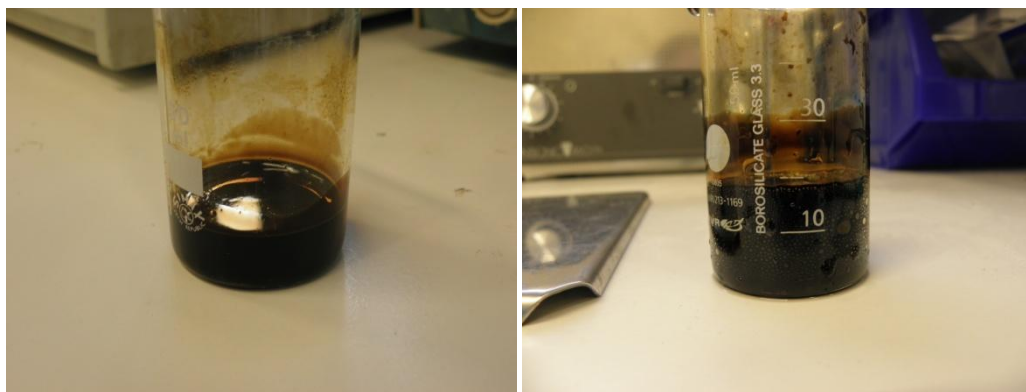


Figure III-6 Essais de moussage avec N₂ (à gauche) et CO₂ (à droite) dans le pétrole Z1

2.2. Méthodologie de test, deux décompressions par cellule

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

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

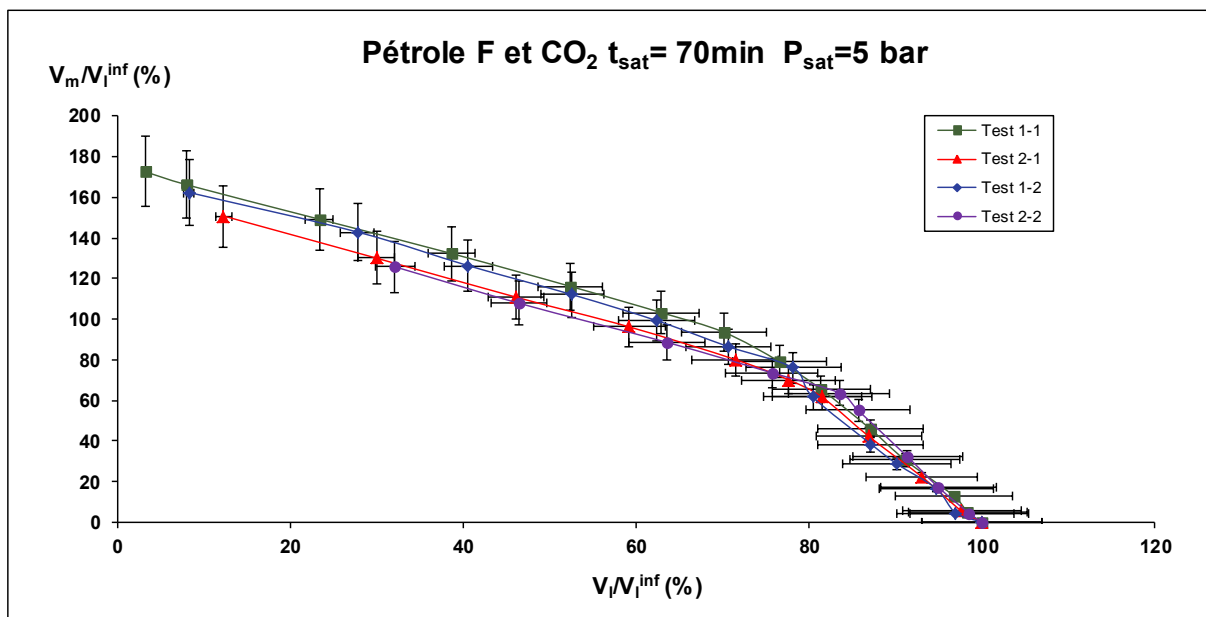


Figure III-7 Evolution du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec F et 5 bar de CO₂- 2 décompressions sur chaque essai

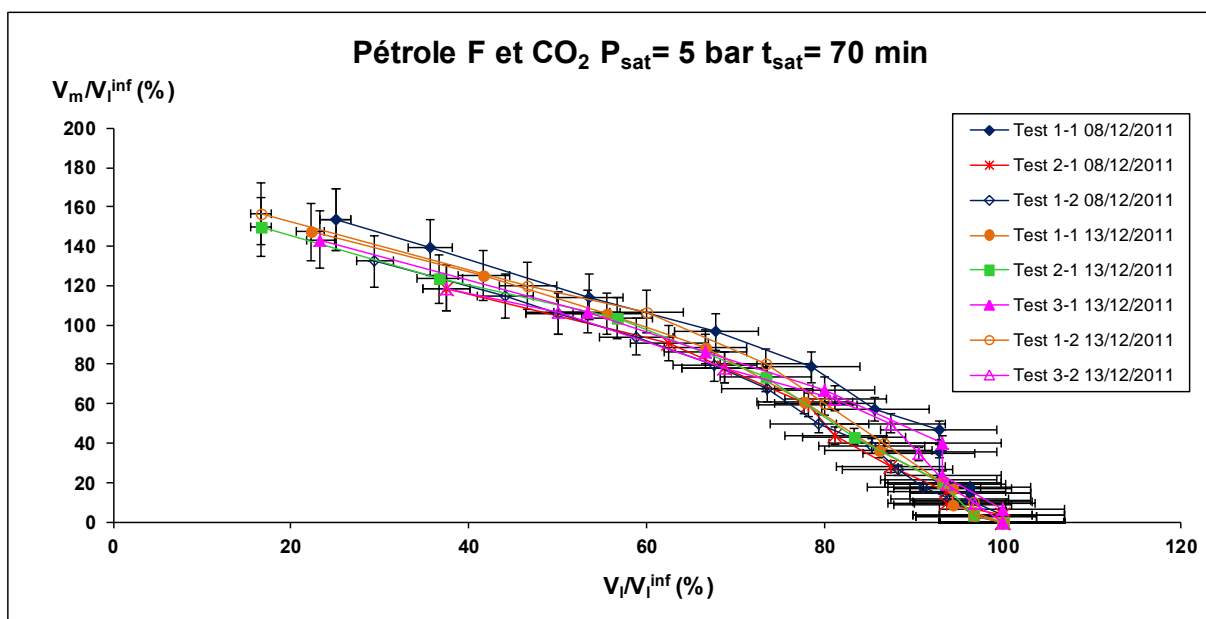


Figure III-8 Evolution du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec F et 5 bar de CO₂. Essais réalisés sur différents jours avec deux décompressions par essai

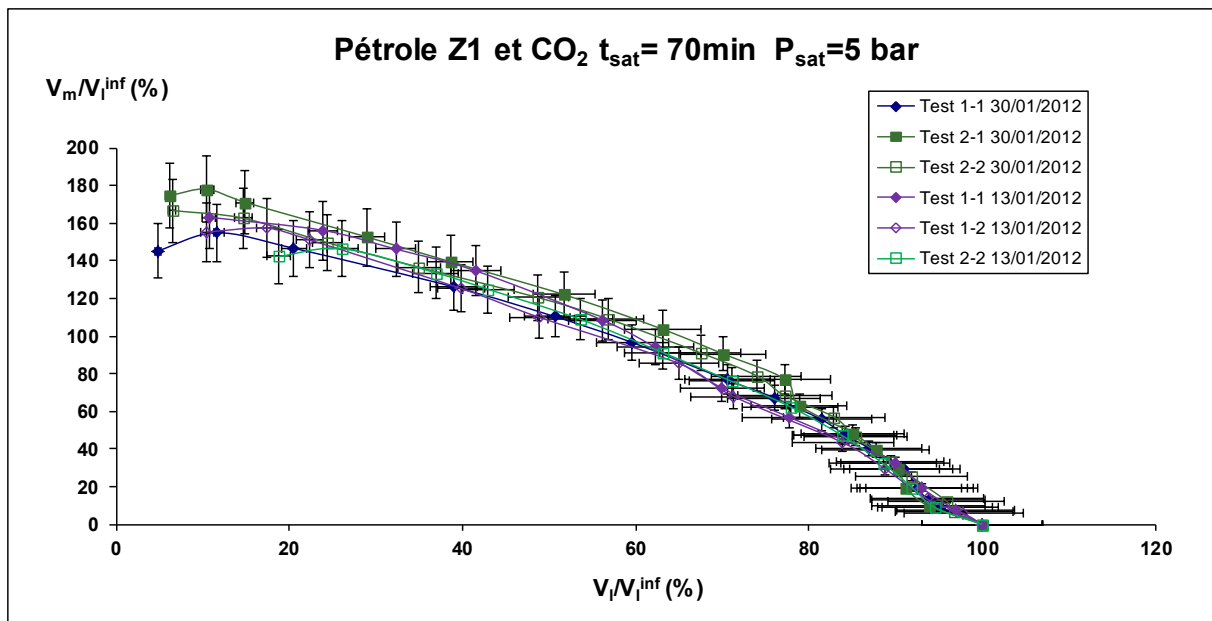


Figure III-9 Evolution du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Essais réalisés sur différents jours avec deux décompressions par essai

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

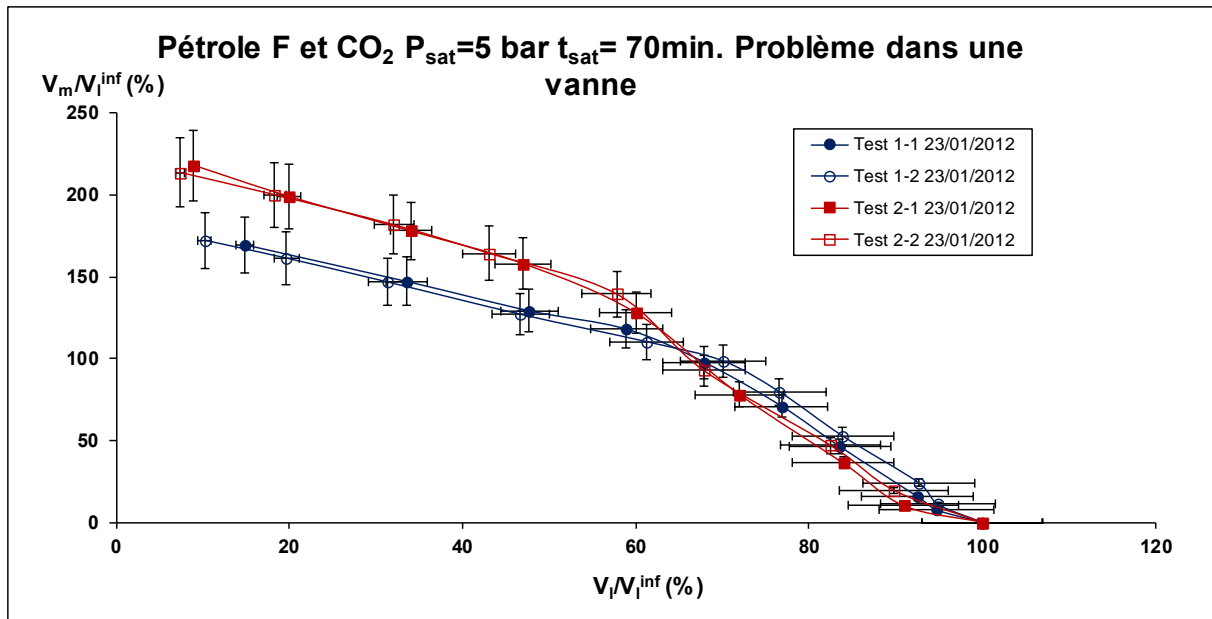


Figure III-10 Variation du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole F et 5 bar de CO₂. Problème sur la vanne de quart de tour dans une des cellules

2.3. Détermination de la source d'éclairage

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

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

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

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

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

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

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

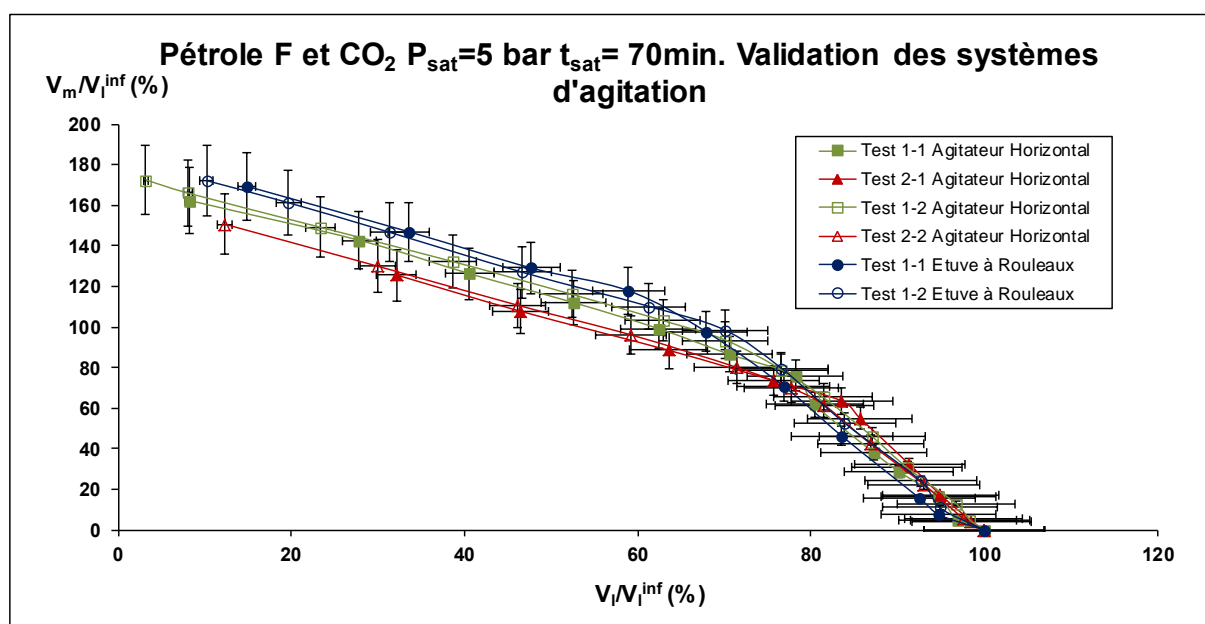


Figure III-11 Variation du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole F et 5 bar de CO₂. Validation des systèmes d'agitation

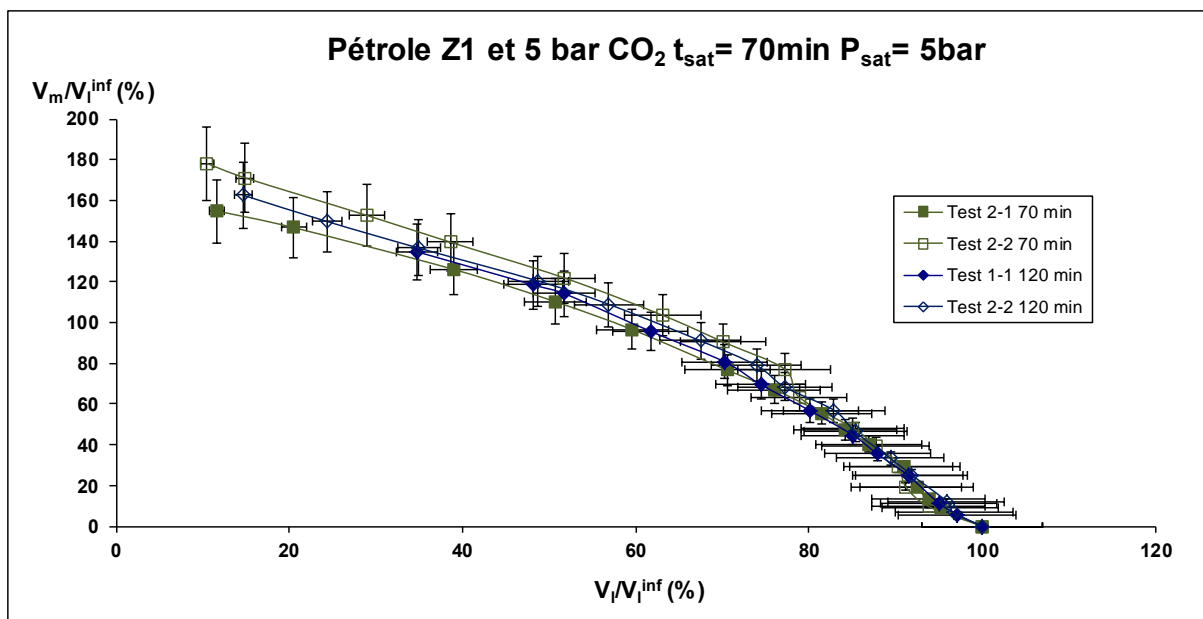


Figure III-12 Variation du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Validation du temps de saturation

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

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

2.5. Effet de la décompression : Distillation Flash

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

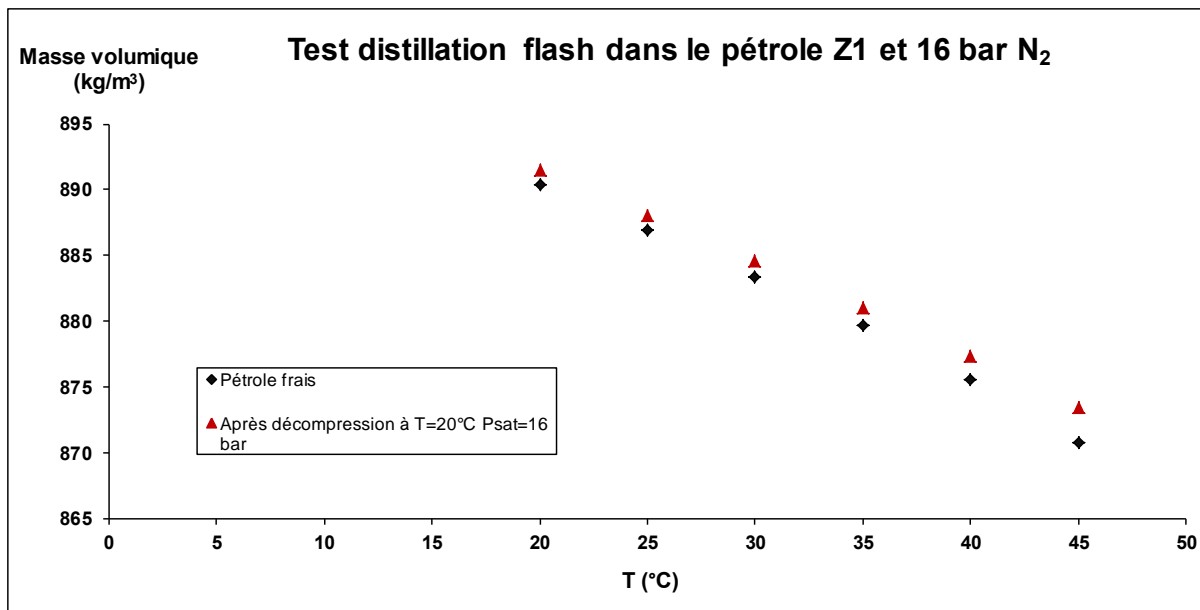


Figure III-13 Variation de la masse volumique du pétrole Z1 avant et après la dépressurisation avec 16 bar de N₂

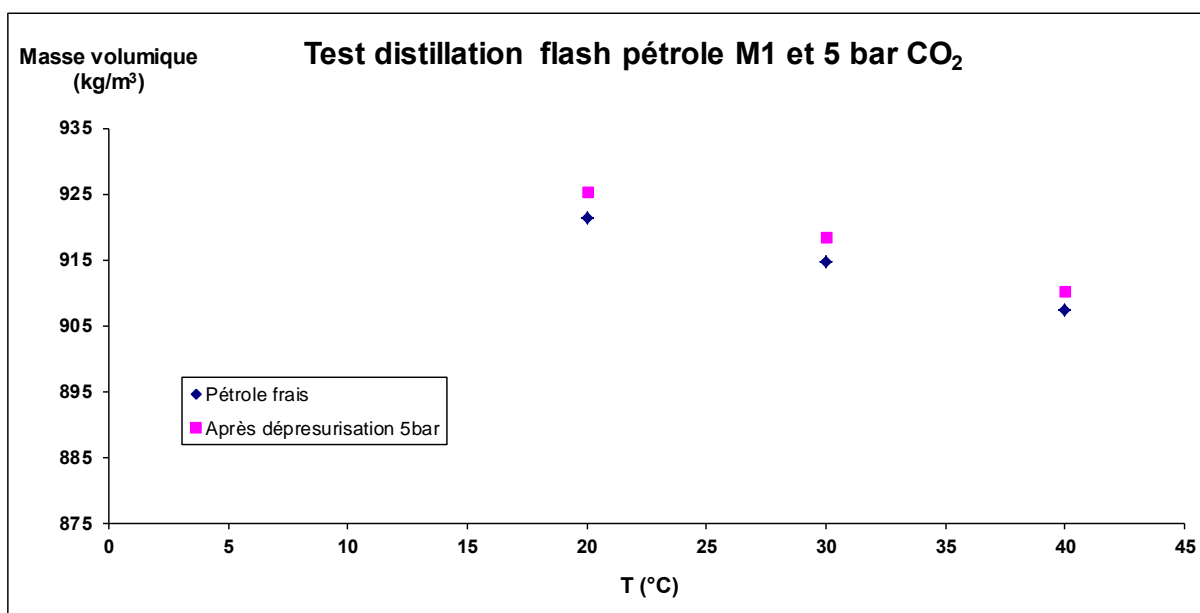


Figure III-14 Variation de la masse volumique du pétrole M1 avant et après la dépressurisation avec 5 bar CO₂

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

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

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

3. Essais sur les pétroles F et Z1

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

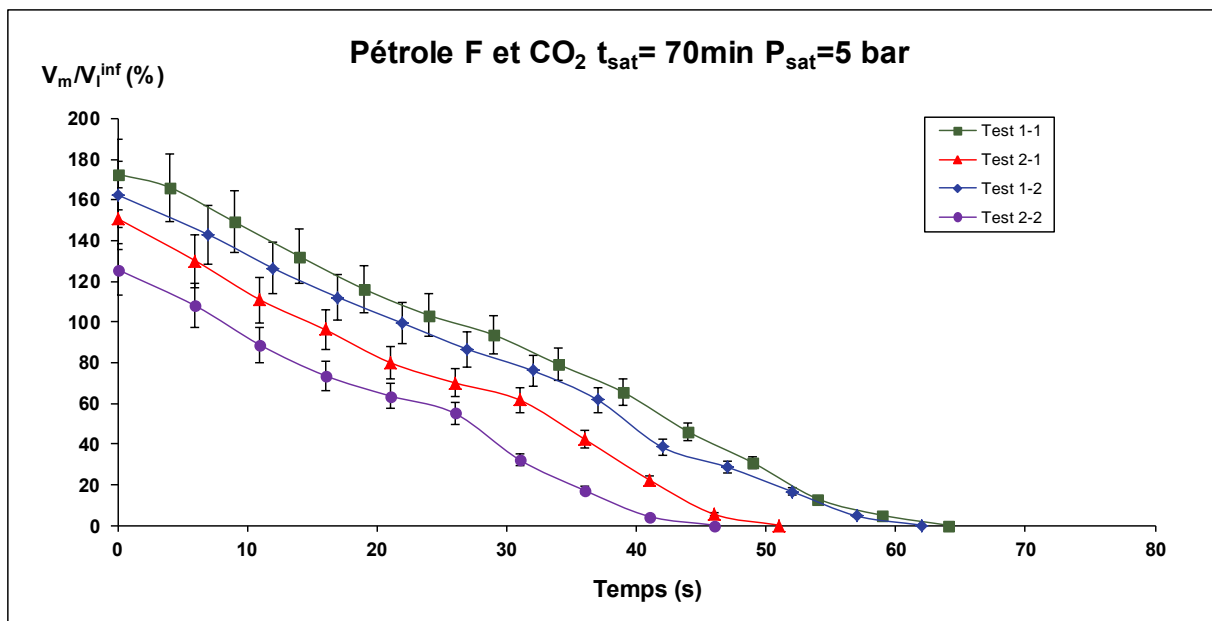


Figure III-15 Cinétique de cassage du pétrole F1 et 5 bar de CO_2

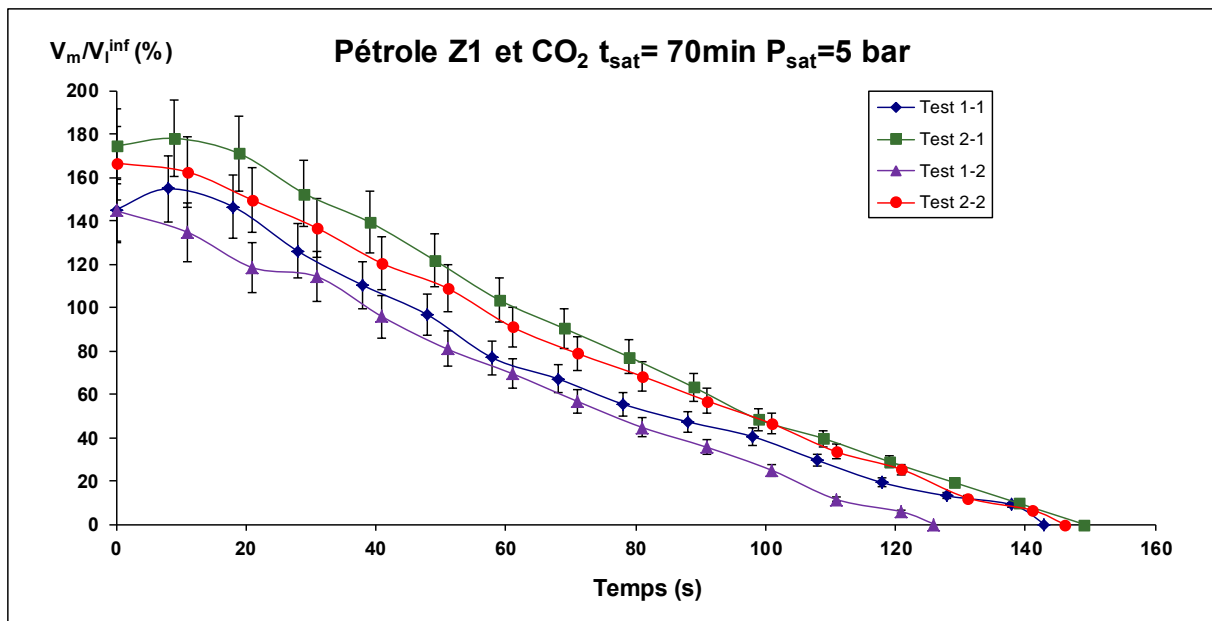


Figure III-16 Cinétique de cassage du pétrole Z1 et 5 bar de CO₂

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

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

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

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

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

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

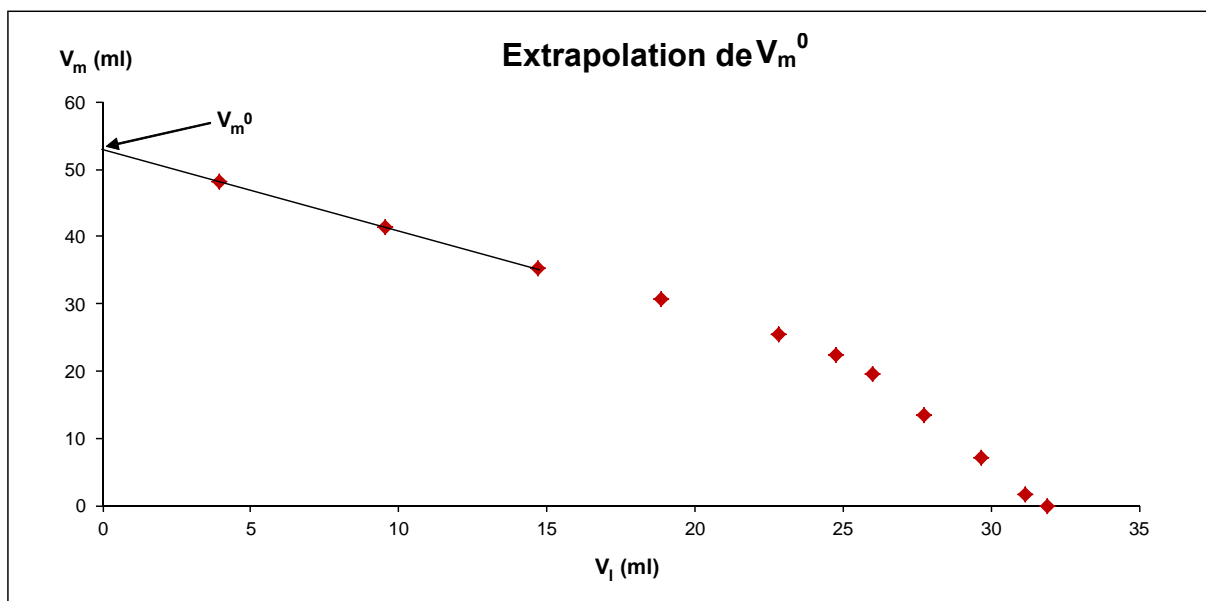


Figure III-17 Exemple d'extrapolation du volume de mousse "initial" sur un essai du pétrole F

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

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

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

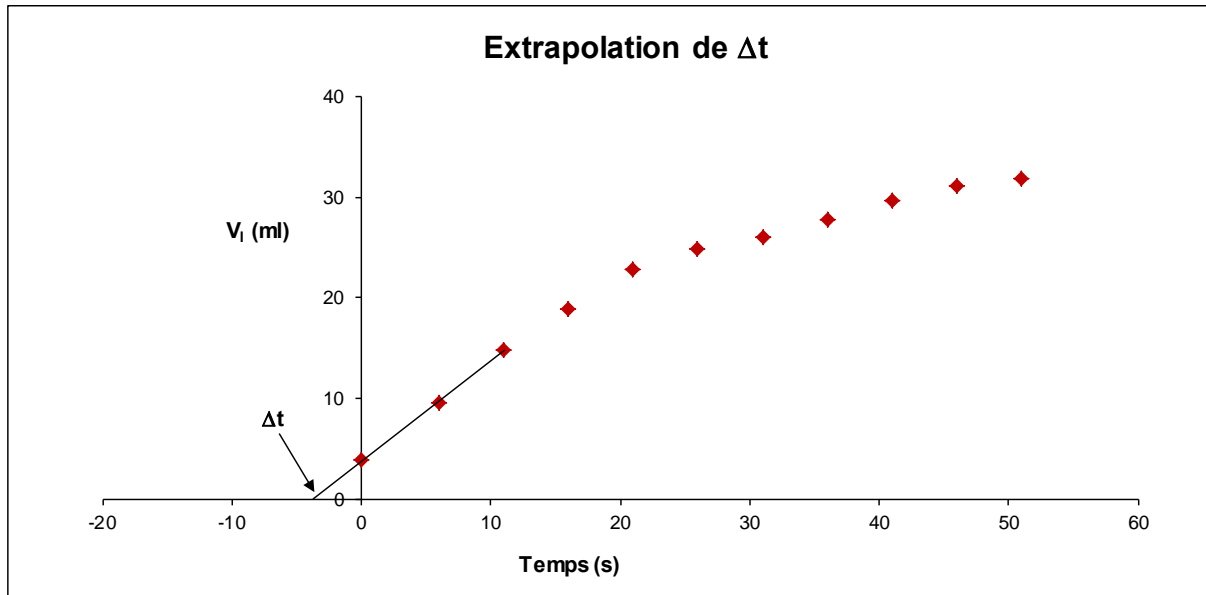


Figure III-18 Exemple d'extrapolation de Δt sur un essai du pétrole F

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

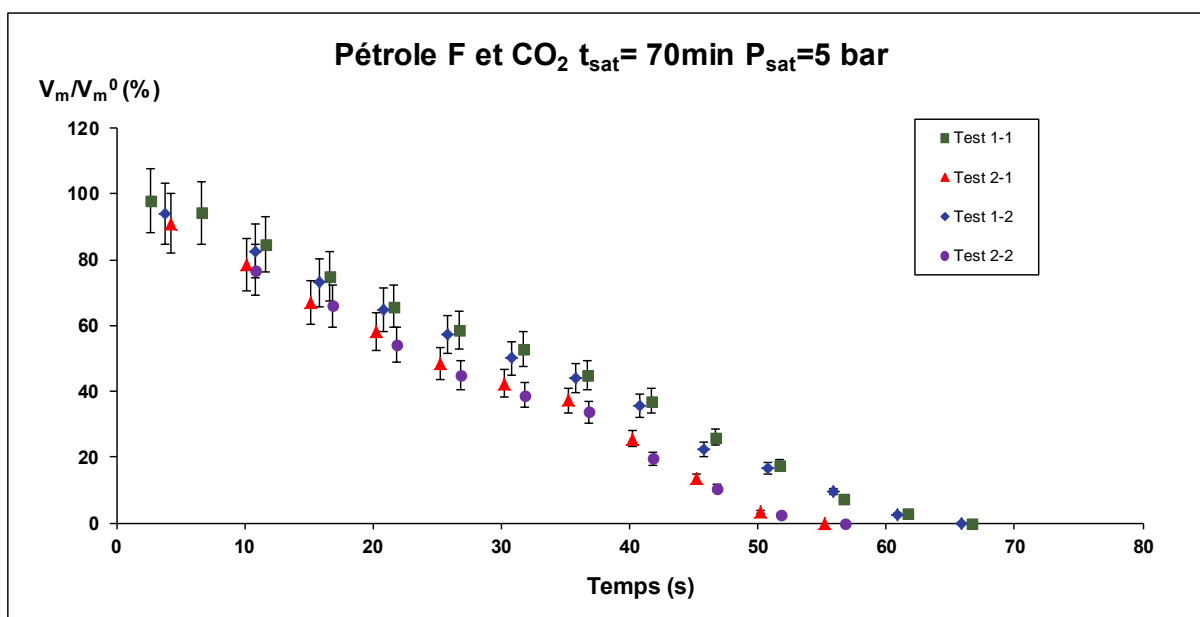


Figure III-19 Cinétique de cassage du pétrole F et 5 bar de CO₂. Courbes normalisées par rapport à V_m^0 et corrigées avec Δt

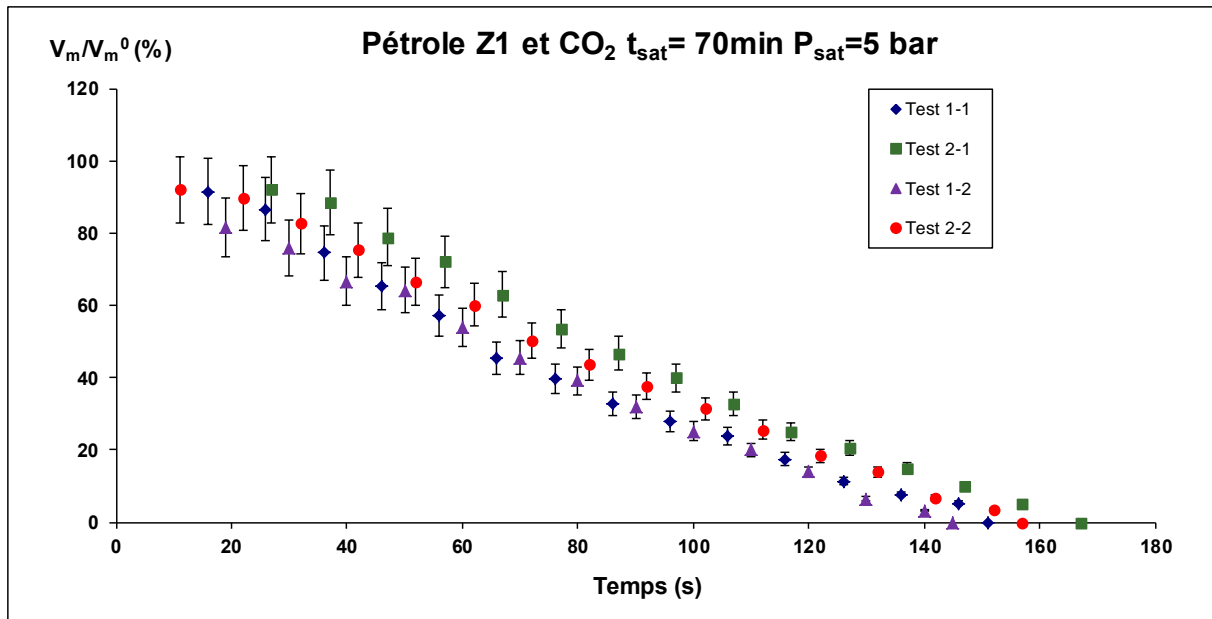


Figure III-20 Cinétique de cassage du pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Courbes normalisées par rapport à V_m^0 et corrigées avec Δt

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

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

4. Modélisation mathématique : démoussage des pétroles

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

4.1. Ajustement des courbes expérimentales

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

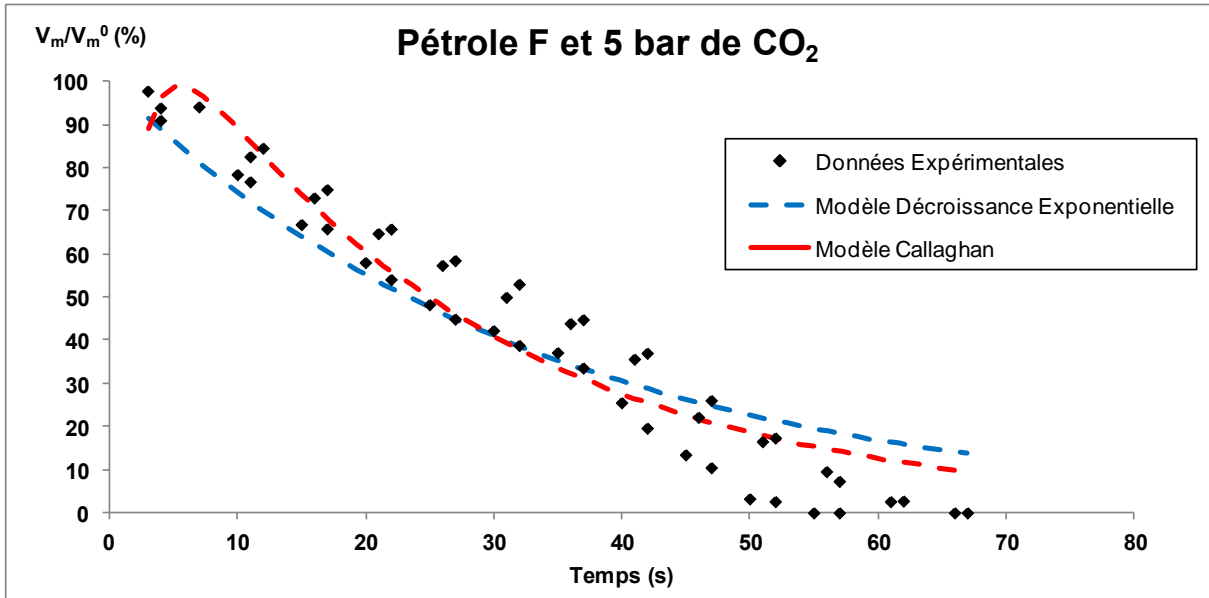


Figure III-21 Cinétique de cassage du pétrole F et 5 bar de CO₂. Modélisation de la cinétique de cassage

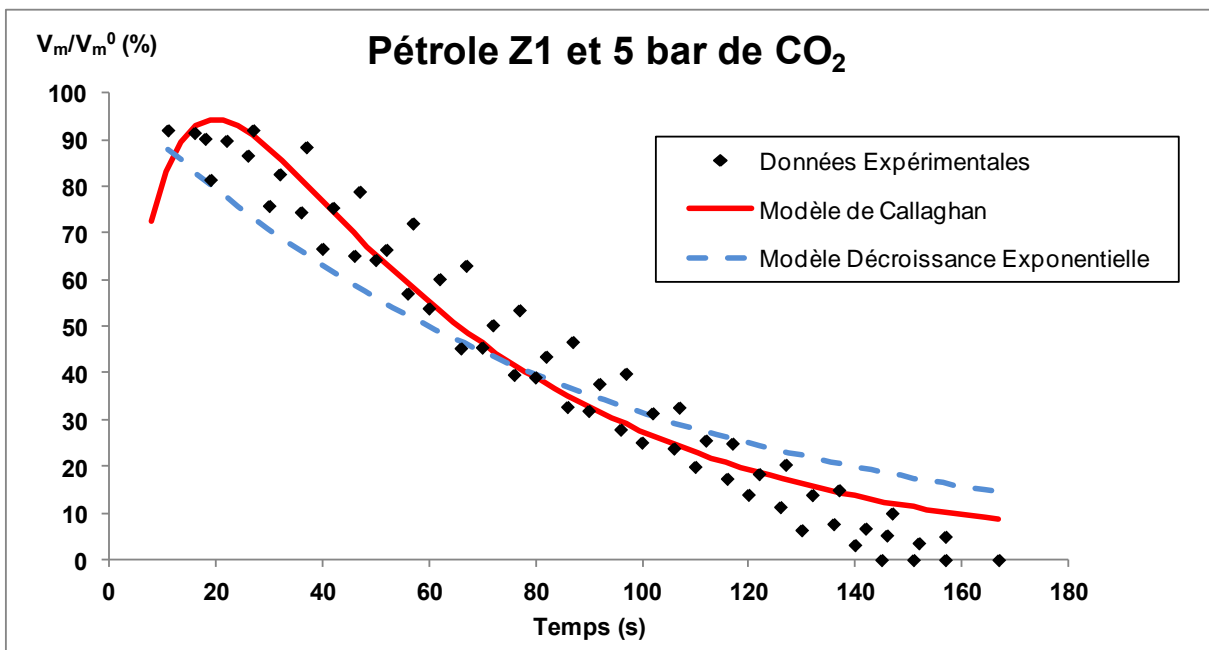


Figure III-22 Cinétique de cassage du pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Modélisation de la cinétique de cassage

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

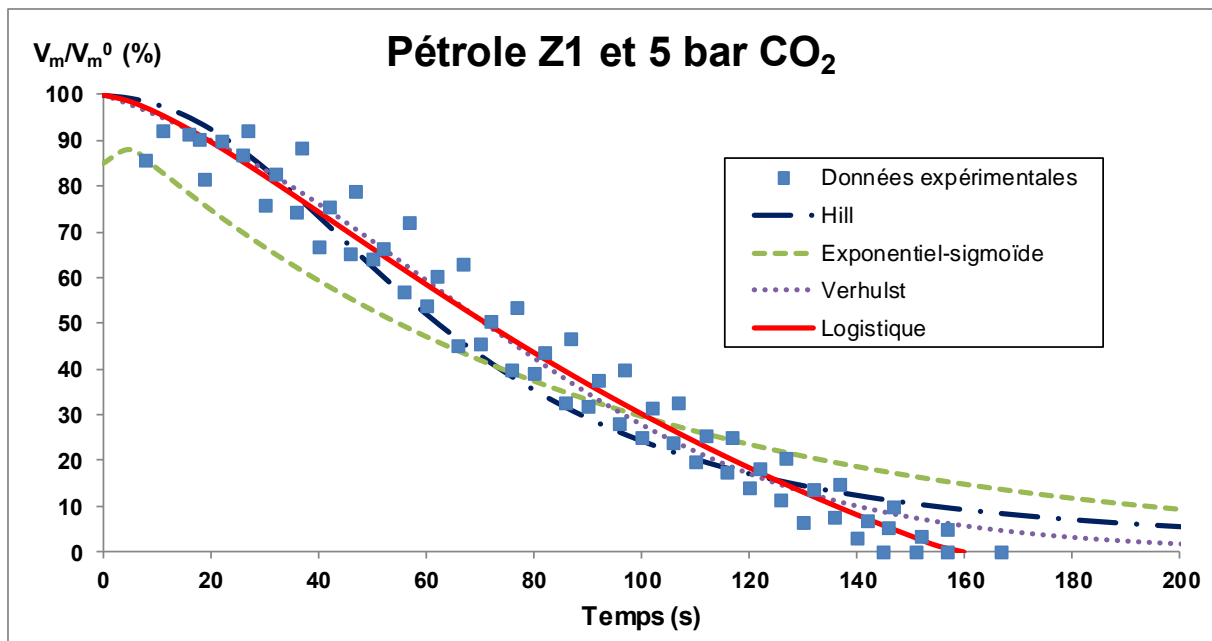


Figure III-23 Cinétique de cassage du pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Modélisation de la cinétique de cassage par différents modèles sigmoïdes

4.2. Expression des résultats : cinétique de démoussage

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

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

Où $V_m/V_m^0 = [\%]$

$t_{\text{corrigé}} = [s]$

$A_1 = 100 \%$

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

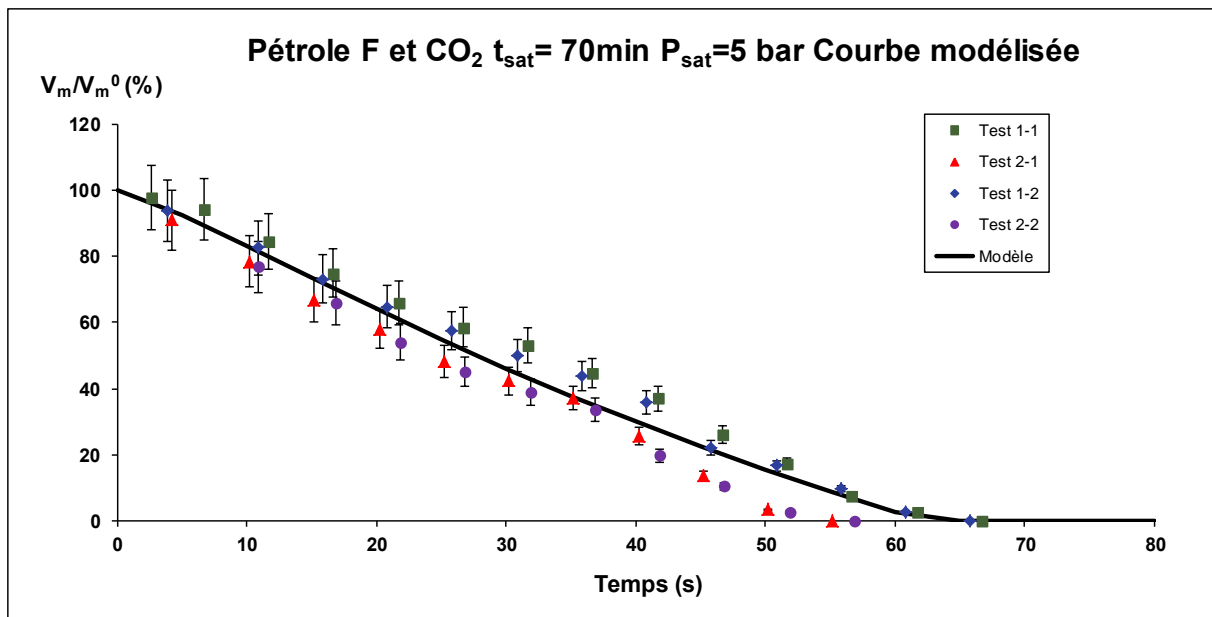


Figure III-24 Cinétique de cassage du pétrole F avec 5 bar de CO₂. Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique

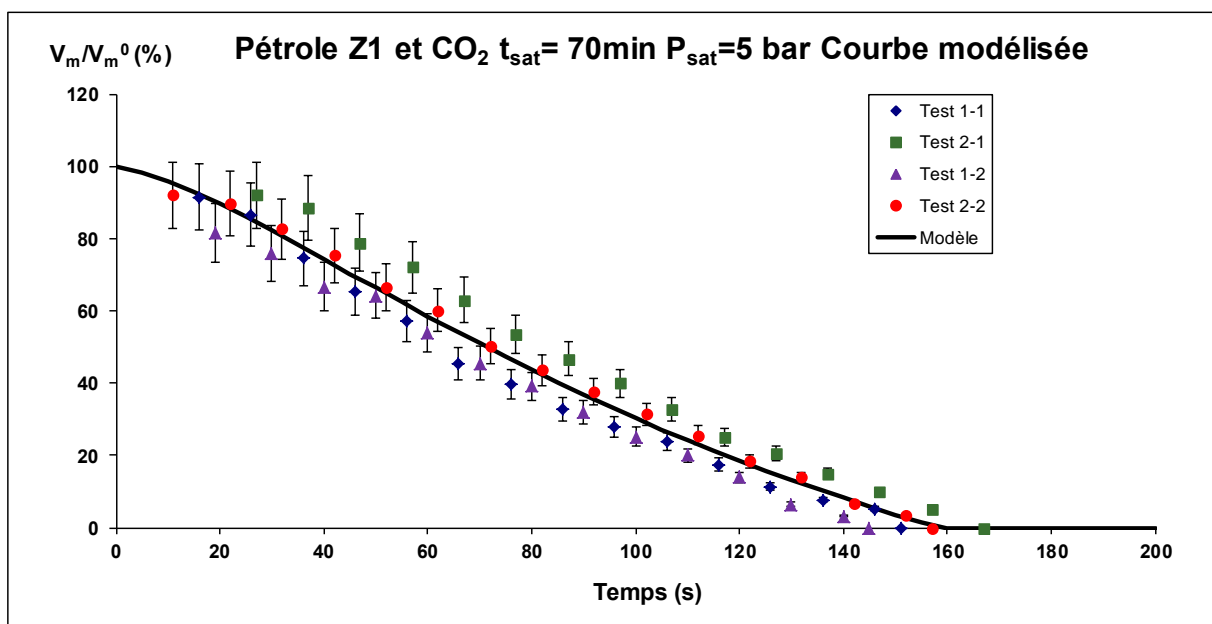


Figure III-25 Cinétique de cassage du pétrole Z1 avec 5 bar de CO₂. Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique

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

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

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

Où $A_1' = V_m^0 / V_l^{\text{inf}}$

$A_2' = A_1' \cdot A_2$

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

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

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

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

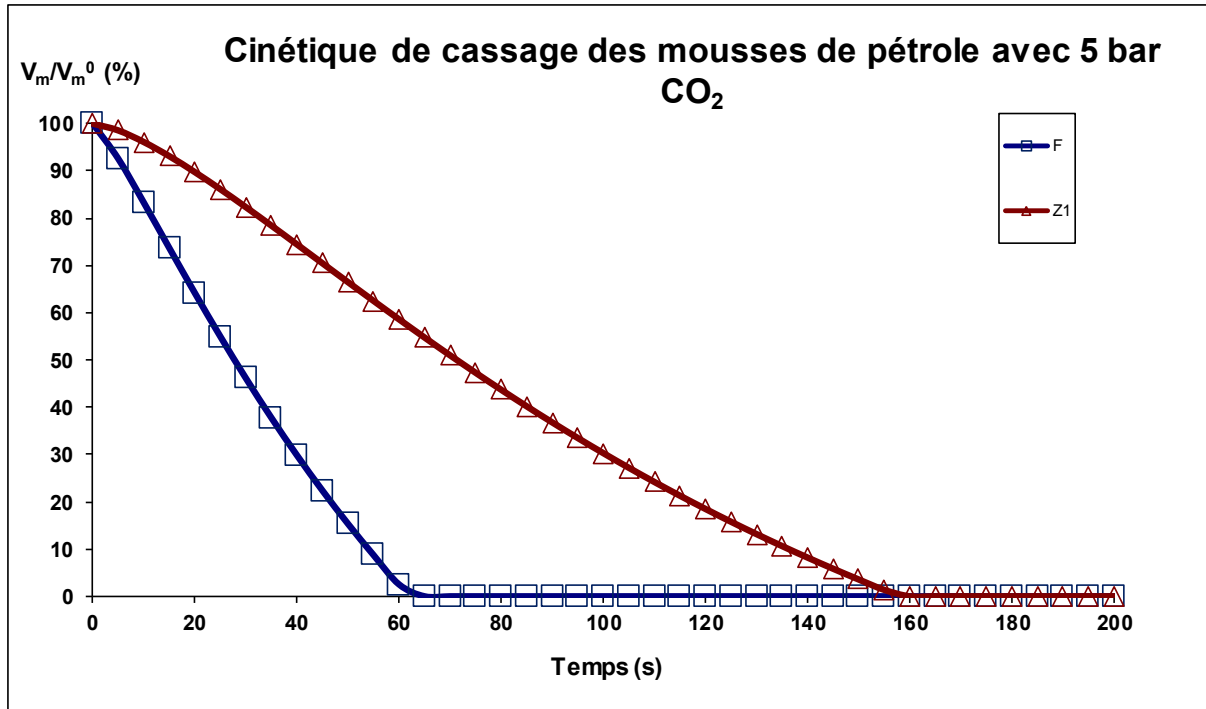


Figure III-26 Cinétiques de cassage des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO₂ modélisées avec le modèle Logistique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5. Modélisation mathématique : évolution du liquide libre

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

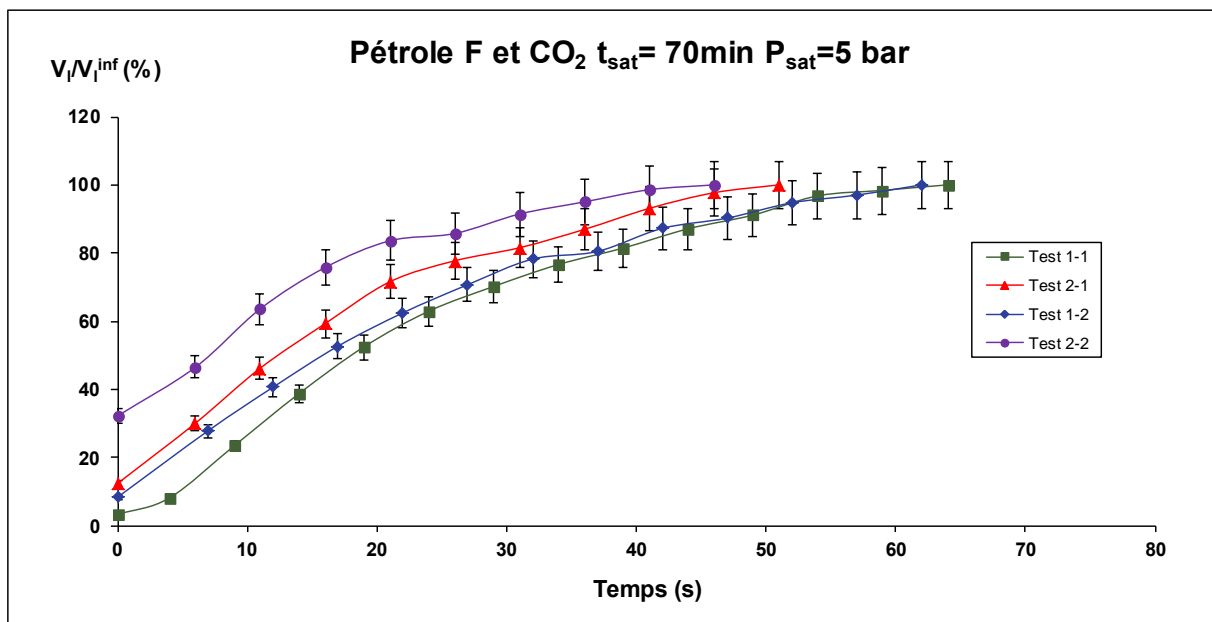


Figure III-27 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole F et 5 bar de CO_2

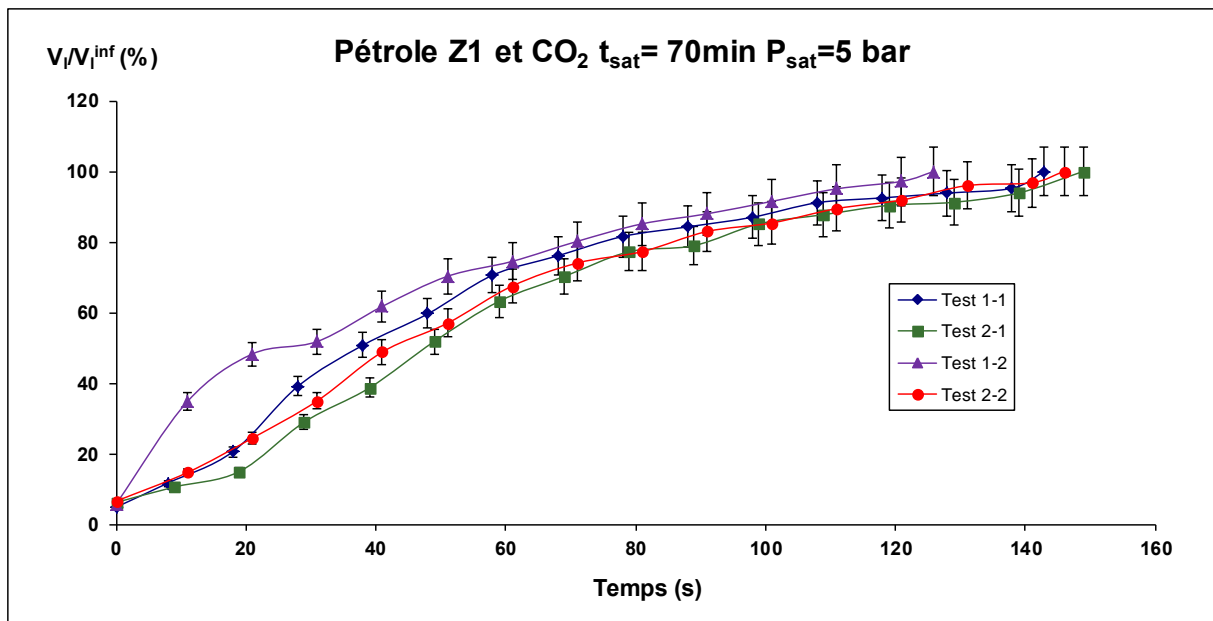


Figure III-28 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂

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

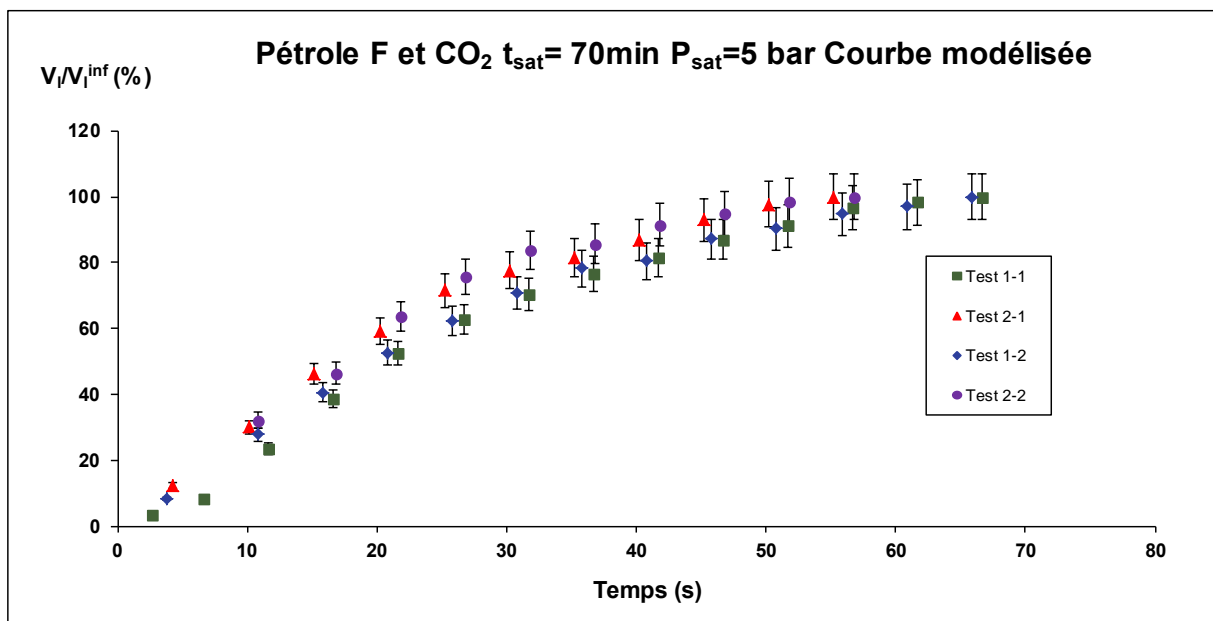


Figure III-29 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole F et 5 bar de CO₂. Courbes corrigées

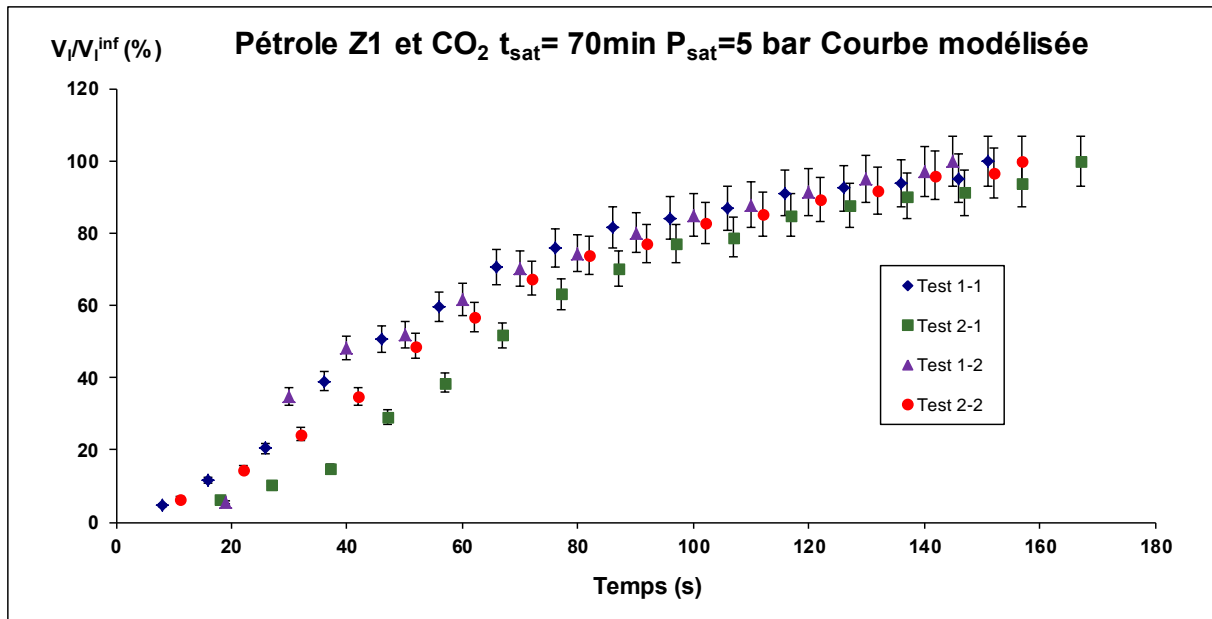


Figure III-30 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Courbes corrigées

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

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

Où $V_l/V_l^{\text{inf}} = [\%]$

$t_{\text{corrigé}} = [\text{s}]$

$B_1 = 0 \%$

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

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

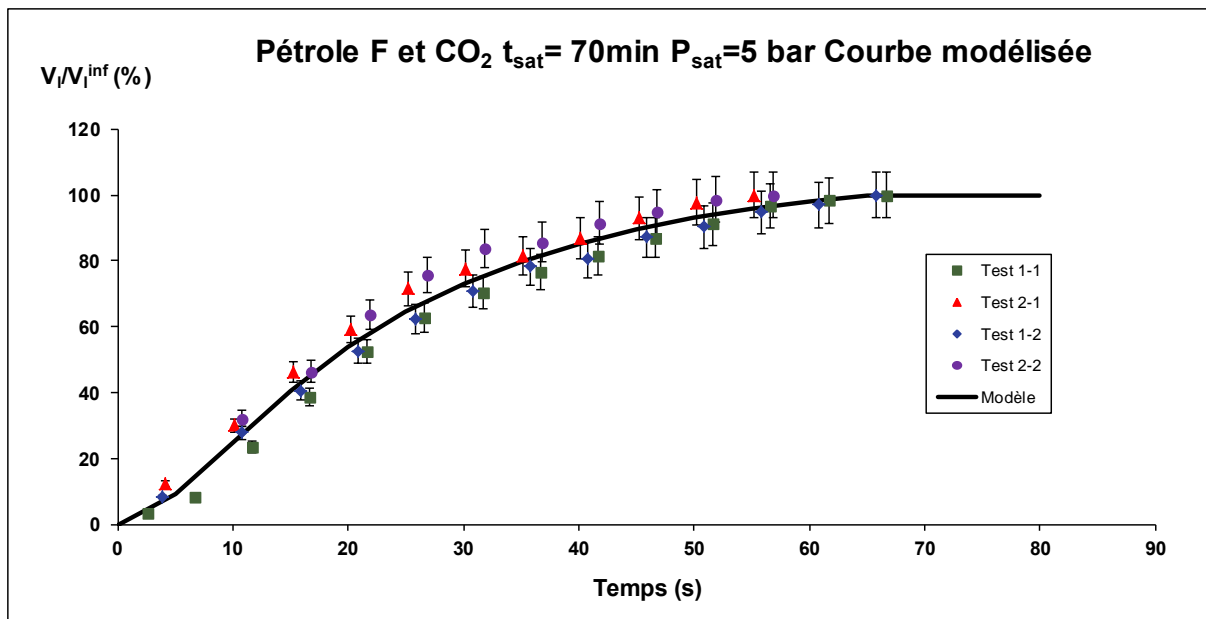


Figure III-31 Evolution du liquide libre du pétrole F avec 5 bar de CO₂. Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique

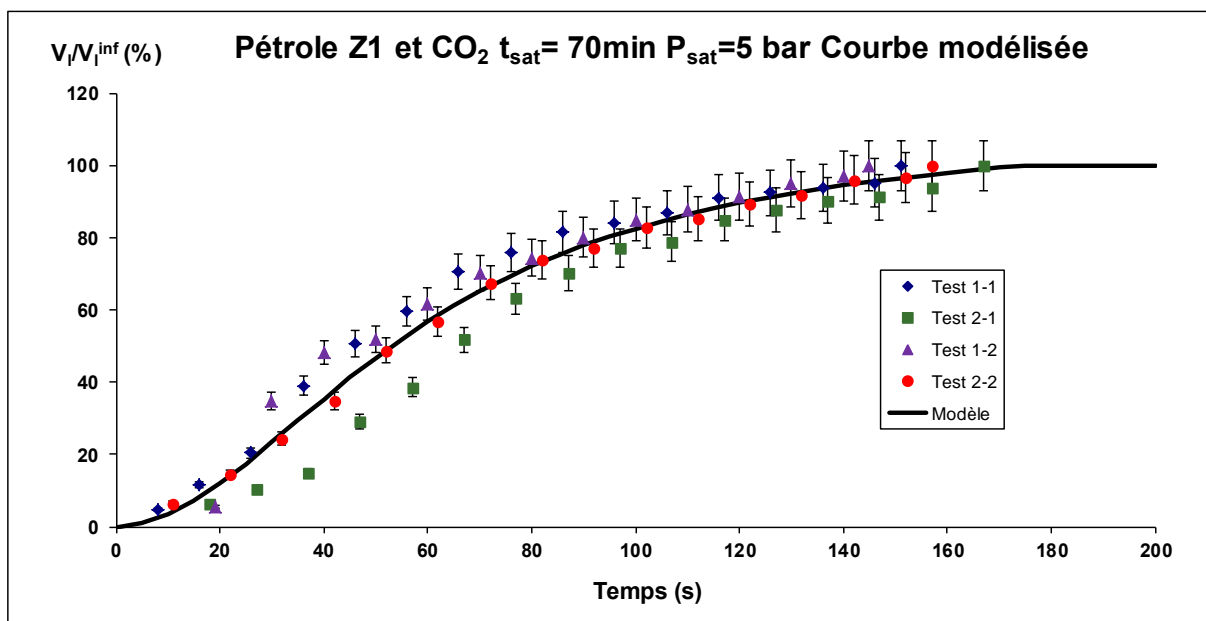


Figure III-32 Evolution du liquide libre du pétrole Z1 avec 5 bar de CO₂. Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique

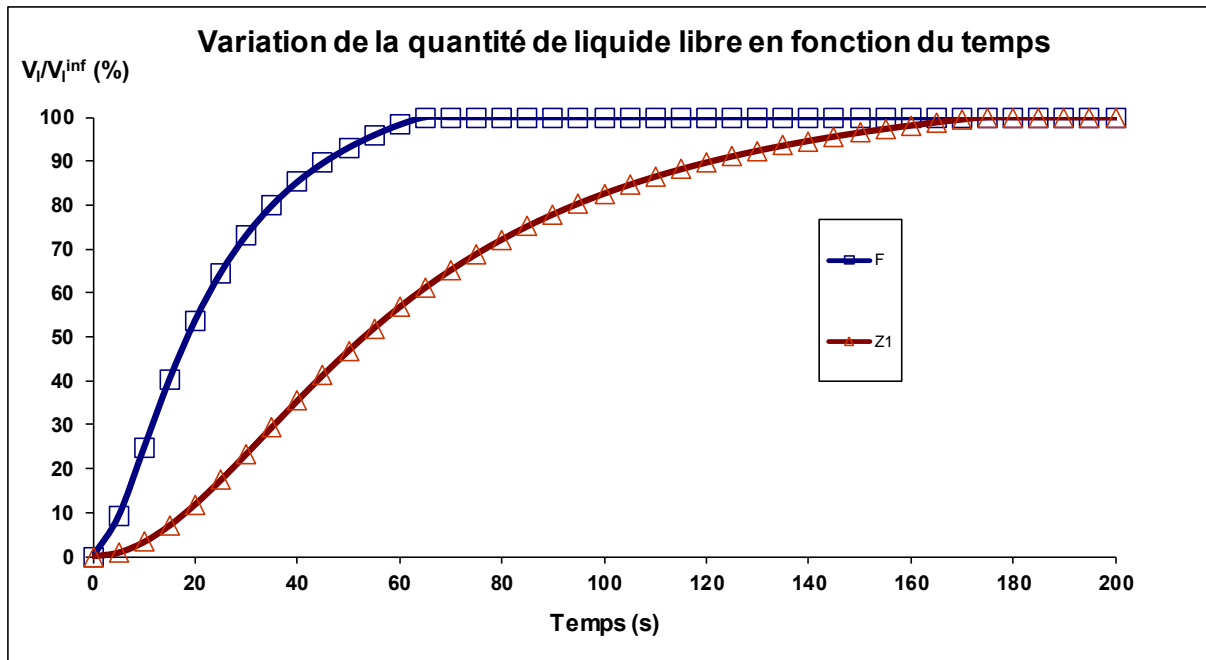


Figure III-33 Evolution du liquide libre des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO₂ modélisées avec le modèle Logistique

6. Modélisation mathématique : variation du volume total du système

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

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

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

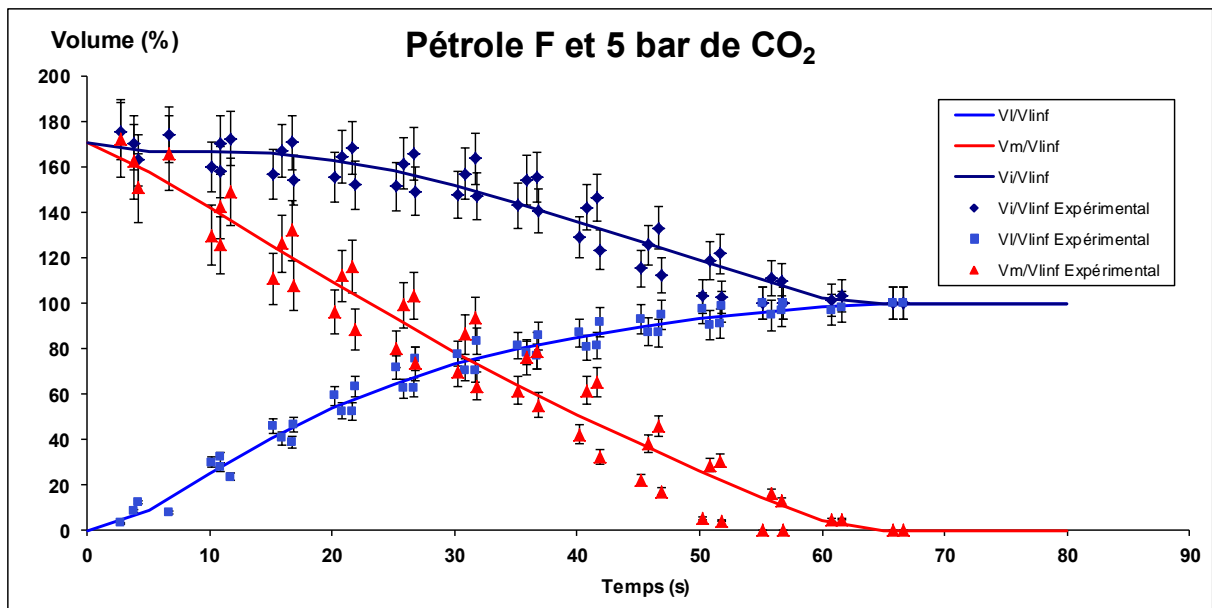


Figure III-34 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole F et 5 bar de CO₂

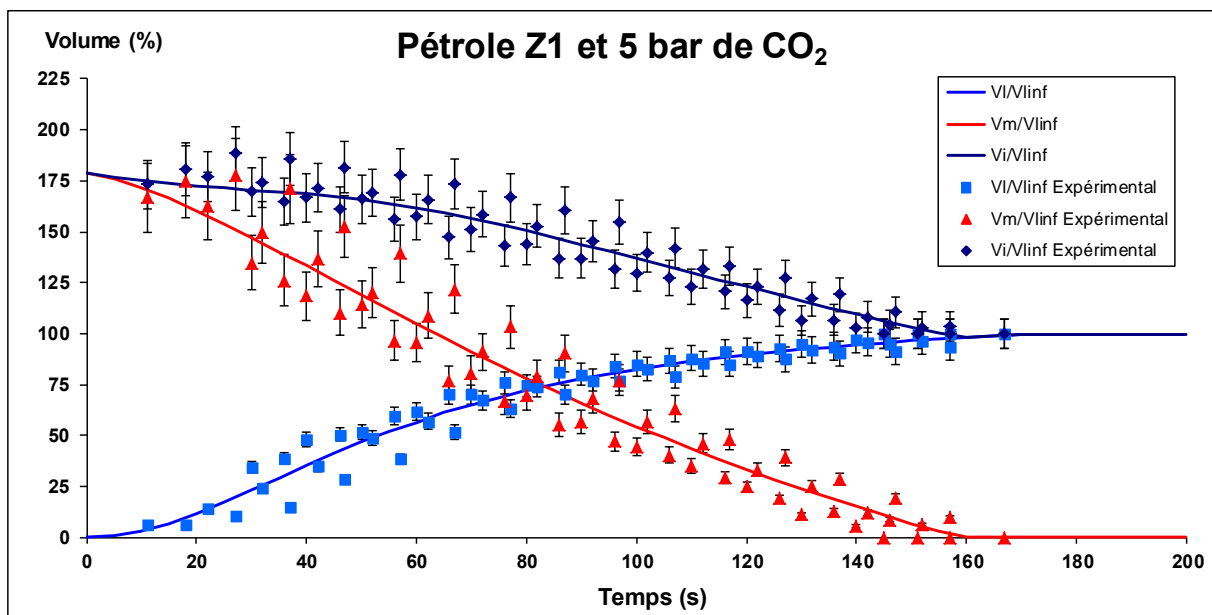


Figure III-35 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂

7. Conclusion

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

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

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

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

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

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

Chapitre IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR BRUTS PETROLIERS

Après le développement et la validation du test de moussabilité qui a constitué la première partie de ce travail, la méthodologie développée a été appliquée à différents pétroles saturés avec différents gaz (CO₂ et CH₄) afin de progresser dans la compréhension des paramètres physico chimiques des bruts contrôlant ces propriétés de moussage. Pour cela un ensemble de bruts pétroliers de différentes compositions et origines ont été testés (comme décrit dans le chapitre 2).

La méthodologie a été la suivante : saturation pendant 70 minutes sous différentes pressions de gaz (5, 10 et 15 bar) dans la cellule de vieillissement sous agitation avec la table horizontale (200 rpm), à température ambiante (20±2°C).

La caractérisation des paramètres physicochimiques des pétroles testés a été systématiquement réalisée. La mesure de la teneur en eau de chaque pétrole a également été faite, montrant que dans tous les cas, les pétroles étaient déshydratés (teneur en eau inférieure à 0,5% qui est la limite de l'appareil). Les valeurs de masse volumique (avec une incertitude de 0,05 kg/m³) et viscosité (avec une incertitude de 10% de la mesure) à 20°C sont résumées dans le Tableau IV-1. D'autre part, pour certains échantillons de pétroles disponibles en quantités plus importantes (pétroles F, Z1, M2 et D) des analyses supplémentaires ont été réalisées pour obtenir la composition SARA et les indices d'acidité (TAN) de ces bruts. Nous avons également réalisé des mesures d'indice de basicité (TBN) sur les pétroles Z1 et M2. Leur composition est résumée dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-1 Caractéristiques physicochimiques des pétroles

Pétrole	$\rho^{20^\circ\text{C}}$ (kg/m ³)	°API	$\mu^{20^\circ\text{C}}$ (mPa.s)	% Eau
F	859	33	21	<0,5
Z1	890	27	37	<0,5
Z2	908	24	76	<0,5
M1	921	22	173	<0,5
M2	921	22	185	<0,5
D	955	16	5117	<0,5

Tableau IV-2 Composition des pétroles F, Z1, M2 et D

Pétrole	Saturés (%)	Aromatiques (%)	Résines (%)	Asphaltènes (%)	Pertes (%)	TAN (mg KOH/g)	TBN (mg KOH/g)
F	66,7±1,1	25,4±1,1	7,3±1,1	<0,1	0,6	<0,1	-
Z1	50,7±1,1	29,5±1,1	14,8±1,1	4,4±0,4	0,7	0,24±0,1	<0,5
M2	44,7±1,1	27,5±1,1	21,1±1,1	4,1±0,4	2,4	1,10±0,1	2,6±0,5
D	36,2±1,1	27,8±1,1	18,3±1,1	17,0±2,3	0,8	0,11±0,1	-

Donc, si on regarde les Tableaux IV-1 et IV-2 on peut voir que le pétrole F est le pétrole le plus léger avec un contenu très élevé en composés saturés et non asphalténiques. Le pétrole Z1 est un pétrole moyen légèrement asphalténique. Le pétrole Z2 est un échantillon vieilli du pétrole Z1 et contient donc logiquement une teneur en composés légers inférieure (qui a comme conséquence une augmentation de la masse volumique et de la viscosité). D'autre part, le pétrole M est un pétrole lourd plus visqueux que les pétroles F et Z. Comme le pétrole Z, il s'agit d'un brut légèrement asphalténique mais avec un contenu en résines plus important. Il faut noter que ce pétrole est le plus acide de tous les pétroles (la valeur de l'indice TAN est la plus élevée). Il contient également des composés basiques en quantité significative (TBN de l'ordre de 3). Les pétroles M1 et M2 sont deux échantillons du même puits de production prélevés à des temps différents, ce qui montre l'évolution du pétrole produit sur le champ pétrolier (on constate un alourdissement du pétrole M en comparant la viscosité de l'échantillon M2 par rapport à celle de l'échantillon M1). Enfin, le pétrole D est un pétrole lourd très asphalténique et très visqueux.

1. Application du modèle logistique et premières observations

1.1. Validation du modèle logistique

Comme dans le cas des pétroles F et Z1, nous avons réalisé des essais de moussabilité avec 5 bar de CO₂ et un temps de saturation de 70 minutes en utilisant la table d'agitation horizontale. Nous avons ensuite appliqué les normalisations et modélisations des résultats développées précédemment à chaque pétrole.

Dans tous les cas, nous vérifions que le modèle logistique est le modèle le plus approprié pour représenter les cinétiques de démoussage et d'évolution du liquide libre. Dans les Figures IV-

1, IV-2 et IV-3 on peut voir l'évolution des volumes de mousse, liquide libre et total pour les pétroles Z2, M1 et M2. Il faut noter dans ces figures que la mesure de la hauteur de l'interface air/mousse s'accompagne de plus d'incertitude que celle de l'interface mousse/liquide.

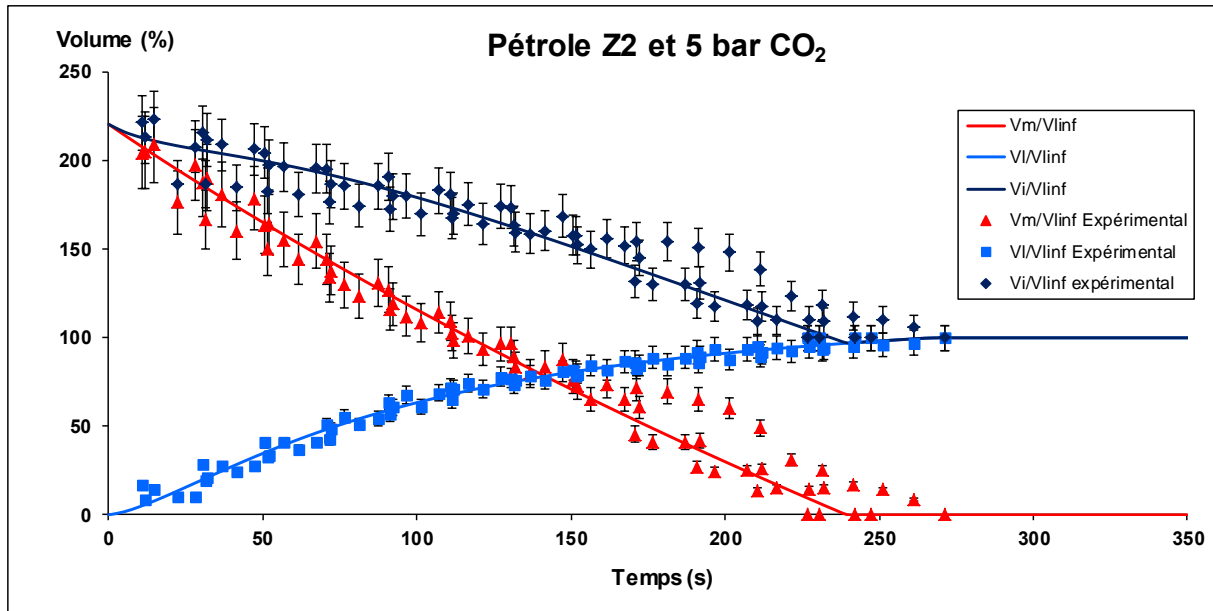


Figure IV-1 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z2 et 5 bar de CO₂

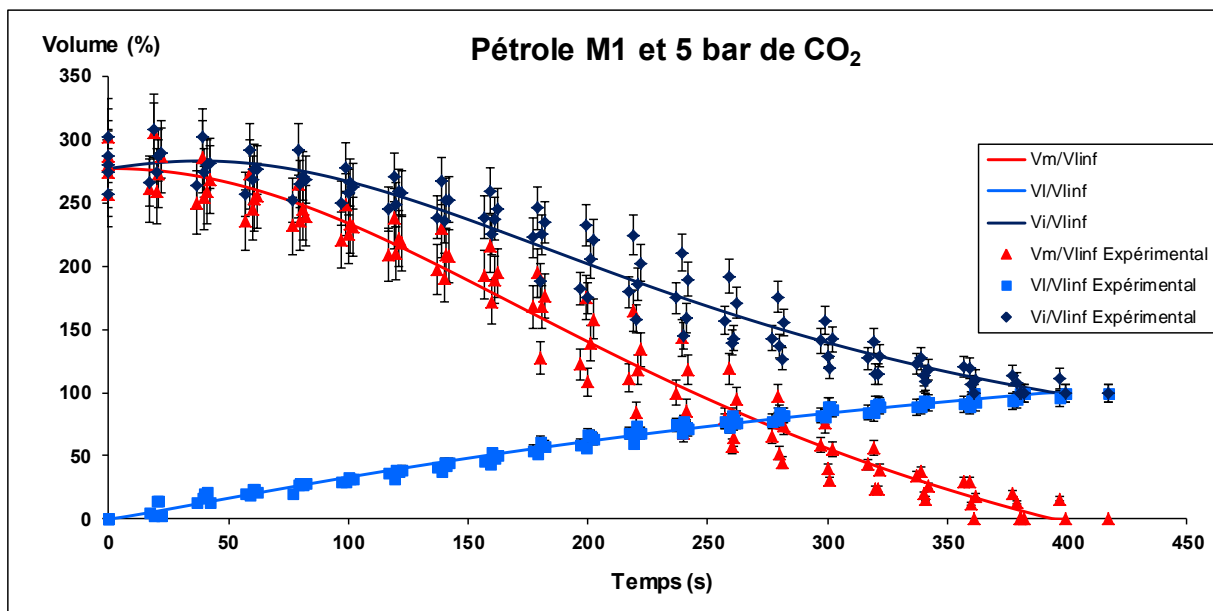


Figure IV-2 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M1 et 5 bar de CO₂

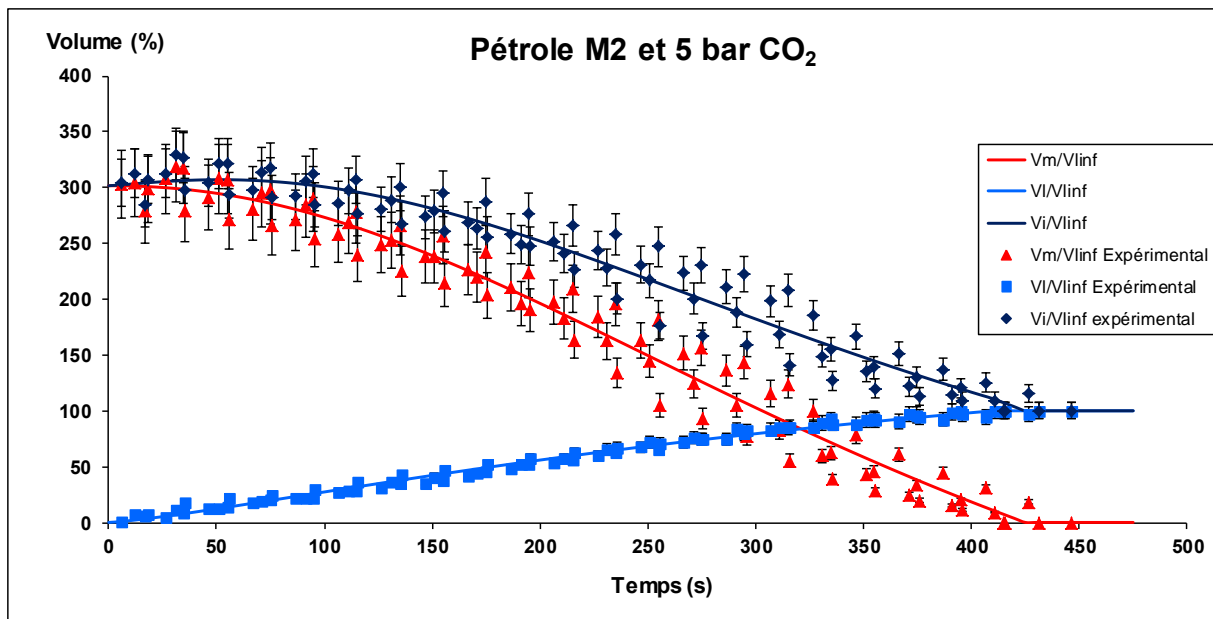


Figure IV-3 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 et 5 bar de CO₂

1.2. Cinétique de démoussage

Les cinétiques de cassage des mousses des différents pétroles testés avec 5 bar de gaz CO₂ sont représentées Figure IV-4. Une première observation logique est que plus le pétrole est visqueux, plus la mousse générée est stable. Il est possible de distinguer différentes formes de cinétique de cassage. On voit que dans les cas des pétroles les plus légers (comme le F ou le Z1) le cassage est rapide (pente plus élevée). Par contre, dans les cas des pétroles plus lourds (comme le M1 et M2), la forme sigmoïde est nettement plus marquée, montrant un cassage plus lent, en plusieurs étapes. Il faut également remarquer que dans le cas du pétrole Z2, la courbe de cassage est singulière, avec un cassage de la mousse presque linéaire. Les paramètres des modèles de la cinétique de cassage et de l'évolution du liquide libre sont résumés dans les ANNEXES 6 et 7 respectivement.

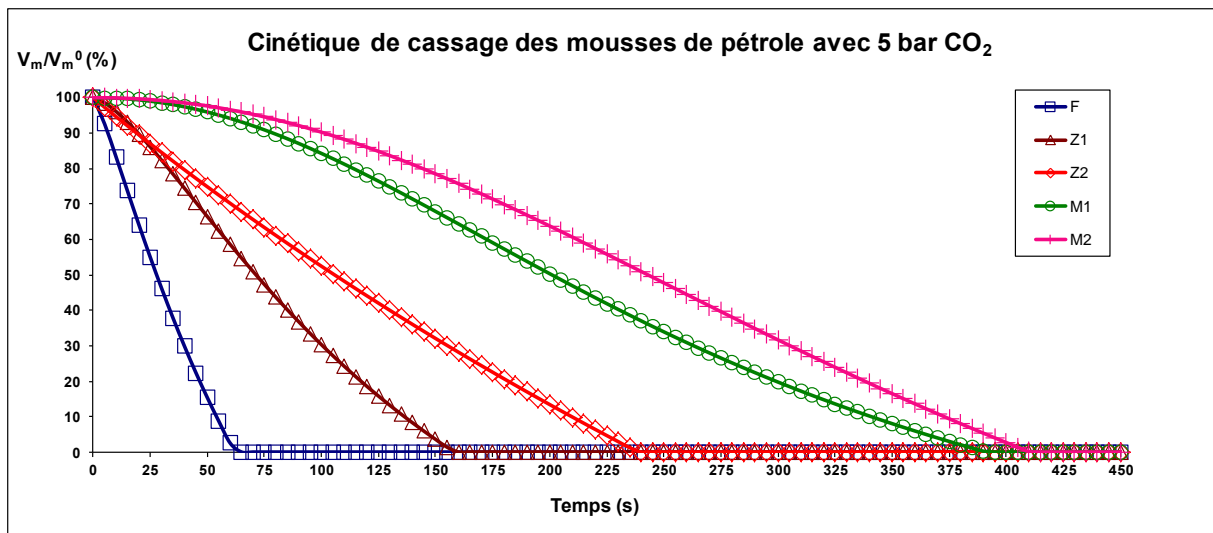


Figure IV-4 Cinétique de cassage des mousses obtenues avec les pétroles F, Z1, Z2, M1 et M2 et 5 bar de CO₂

Nous pouvons essayer de représenter graphiquement les différents temps caractéristiques de ces cinétiques (pour des taux de mousse restant allant de 0 à 100%) en utilisant l'Equation 3.14 (voir la Figure IV-5). Dans le Tableau IV-3 sont rassemblés les temps de demi-vie, $t_{50\%}$, (correspondant à un volume de mousse égal à 50% du volume initial) et le temps final, t_f , ou temps de vie de la mousse (correspondant à un volume de mousse égal à 0%).

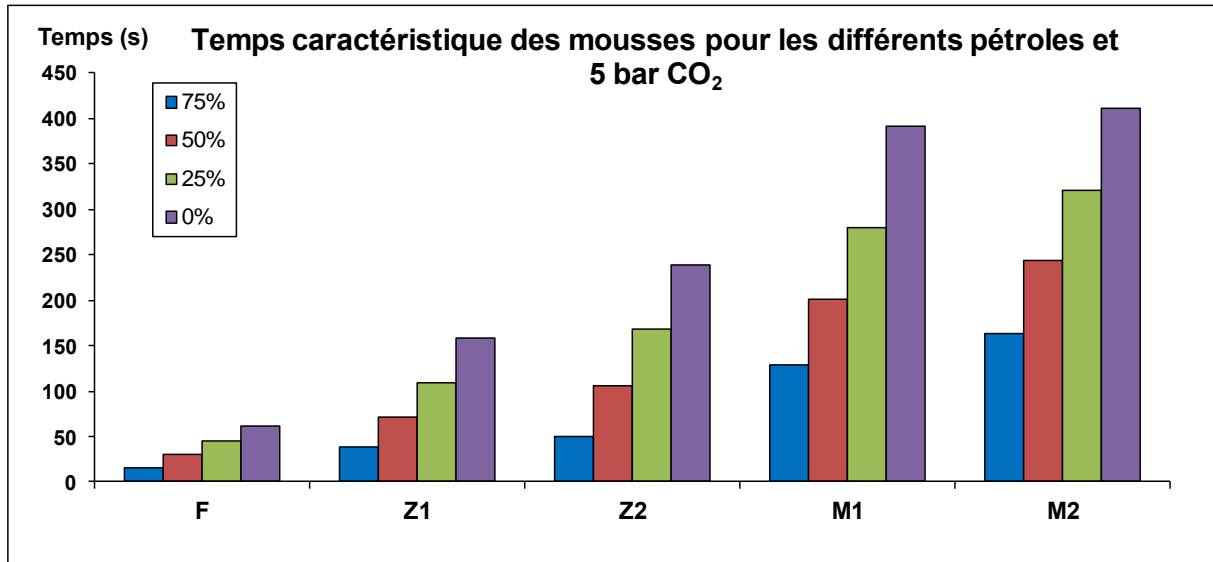


Figure IV-5 Temps caractéristiques de la vie de la mousse pour les différents pétroles et 5 bar de CO₂ pour différents pourcentages de mousse non cassée (75, 50, 25 et 0%)

Tableau IV-3 Valeurs du temps de demi-vie, $t_{50\%}$, et du temps de vie de la mousse, t_f , pour 5 bar de CO_2

	$t_{50\%}$ (s)	t_f (s)
F	30±7	61±13
Z1	72±9	158±19
Z2	106±9	239±34
M1	201±21	391±41
M2	243±16	410±40

De façon logique, les temps de vie de la mousse suivent la tendance de la cinétique de cassage, c'est-à-dire qu'on observe des temps d'autant plus importants que le pétrole est visqueux. Cependant ces paramètres seuls ne sont pas suffisants pour décrire l'ensemble du comportement.

1.3. Moussabilité des pétroles

Au-delà de la cinétique de cassage de la mousse, la méthodologie développée nous permet d'étudier un autre paramètre très important pour les aspects opérationnels et pratiques, qui est la moussabilité de chaque pétrole, c'est-à-dire la quantité de mousse qu'un pétrole est capable de générer dans les conditions de l'opération. Pour pouvoir comparer la moussabilité des pétroles, nous utilisons l'expression du modèle logistique selon l'Equation 3.13 et plus spécifiquement l'indice de moussabilité (le paramètre A'_1 dans l'Equation 3.13). Sur la Figure IV-6 nous avons représenté les valeurs de l'indice de moussabilité obtenues pour les pétroles étudiés :

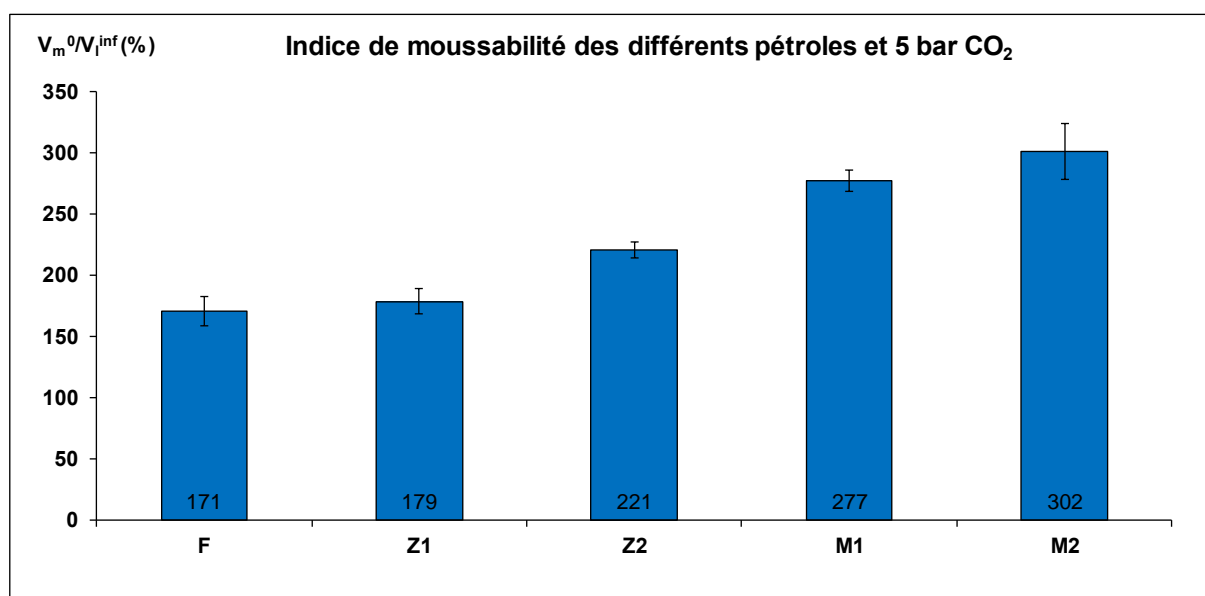


Figure IV-6 Indice de moussabilité des différents pétroles testés avec 5 bar de CO_2

Sur cette figure, on peut remarquer que le pétrole le plus moussant est le pétrole M (l'échantillon M2 légèrement plus moussant que l'échantillon M1). Dans le cas du pétrole Z, on voit que plus le pétrole est lourd, plus la quantité de mousse formée est importante. Ces résultats semblent indiquer que la perte de composants légers, renforçant la teneur en composés tensioactifs dans le pétrole va dans le sens d'une augmentation de la moussabilité.

2. Influence de la viscosité et de la composition : dilution des bruts pétroliers

Pour essayer de mieux comprendre l'influence de la viscosité et de la composition sur le comportement moussant des pétroles, nous avons décidé d'étudier un pétrole lourd (le pétrole D) et de réaliser différentes dilutions avec deux solvants différents : une coupe essence non aromatique (Solane 100-120) et une coupe gazole non aromatique (Hydroseal 250 G250H). Pour faire cette étude, deux dilutions avec la coupe essence (nommées DS) et deux dilutions avec la coupe gazole (nommées DH) ont été réalisées (voir Tableaux IV-4 et IV-5). Les valeurs de la masse volumique ont une incertitude de $0,05 \text{ kg/m}^3$ et les valeurs de la viscosité ont une incertitude de 10% de la mesure.

Tableau IV-4 Caractéristiques physicochimiques des dilutions du pétrole D

Pétrole	Taux de dilution (%)	$\rho^{20^\circ\text{C}}$ (kg/m^3)	$^\circ\text{API}$	$\mu^{20^\circ\text{C}}$ (mPa.s)
DS1	18,0	912	23	189
DS2	20,7	911	23	145
DH1	36,5	897	26	139
DH2	42,0	889	27	97

Tableau IV-5 Composition SARA des dilutions du pétrole D

Pétrole	Saturés (%)	Aromatiques (%)	Résines (%)	Asphaltènes (%)
DS1	47,5±0,9	22,8±0,9	15,0±0,9	13,9±1,9
DS2	49,2±0,9	22,0±0,9	14,5±0,9	13,4±1,8
DH1	59,2±0,7	17,7±0,7	11,6±0,7	10,8±1,5
DH2	62,6±0,6	16,1±0,6	10,6±0,6	9,8±1,3

Comme on peut voir dans les Tableaux IV-4 et IV-5, les dilutions faites avec le même solvant ont des compositions très proches mais des valeurs de viscosité très différentes. Même si la

séparation des paramètres reste un objectif difficile avec ces fluides complexes, cette dilution va nous permettre d'analyser en première approche l'influence de la viscosité sur les propriétés moussantes des dilutions. Avec ces dilutions, nous obtenons également deux bruts avec des viscosités très proches (les dilutions DS2 et DH1) mais ayant une composition très différente. Ceci nous permettra de séparer les effets purement visqueux des effets liés à des changements de composition.

Les figures qui montrent l'évolution des volume total, de mousse et de liquide libre sont montrées dans l'ANNEXE 8. La Figure IV-7 représente les cinétiques de cassage modélisées des dilutions du pétrole D.

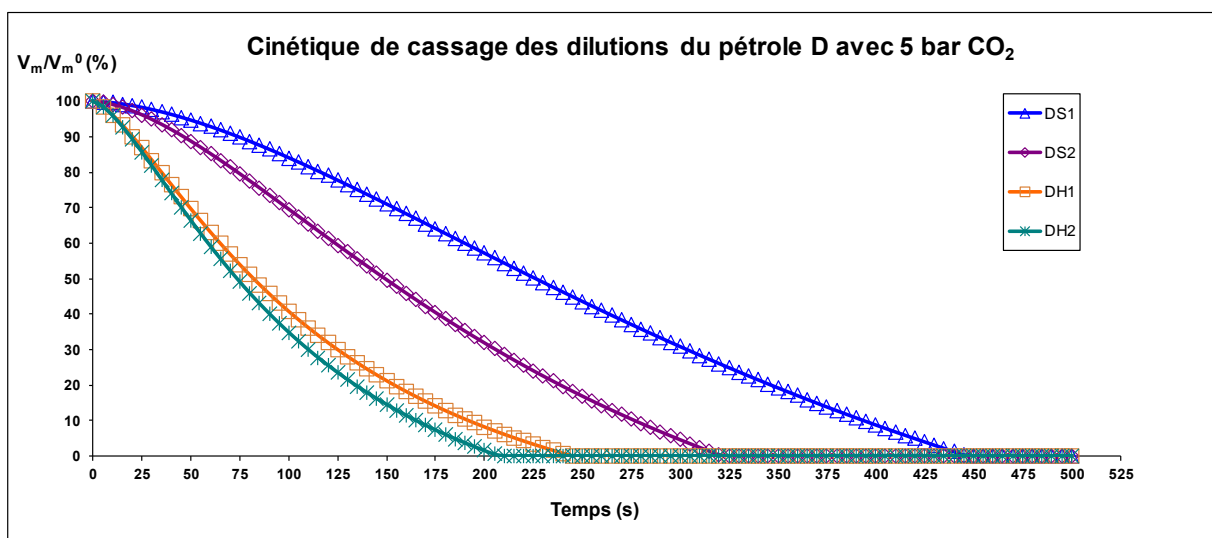


Figure IV-7 Cinétique de cassage des mousses obtenues avec les dilutions du pétrole D et 5 bar de CO₂

Les comportements ne sont pas les mêmes avec les deux diluants. Si on regarde les courbes de démoussage obtenues avec le diluant Solane (DS1 et DS2), on peut voir que la stabilité de la mousse est très supérieure dans le cas de l'échantillon moins dilué (DS1) par rapport à la solution la plus diluée (DS2), ce qui peut être attribué en première analyse à la différence de viscosité des deux solutions. Par contre, si l'on examine les essais avec le diluant Hydroseal, on peut remarquer que même si les viscosités sont très différentes entre les deux dilutions (139 mPa.s pour le DH1 et 97 mPa.s pour le DH2), la stabilité est pratiquement identique pour les deux solutions. La concentration des composés actifs joue donc un rôle aussi important que la baisse de viscosité (plus on dilue avec des coupes saturées, plus on dilue la concentration des composés lourds tensioactifs : résines et asphaltènes).

Ceci est confirmé en examinant les courbes correspondant à des dilutions différentes mais avec une viscosité très proche (les courbes correspondant aux essais DS2 et DH1, respectivement 145 et 139 mPa.s). La stabilité de la mousse est bien inférieure pour la

solution diluée avec l'Hydroseal (dilution la plus importante) pour des viscosités équivalentes. En première analyse on voit que plus le système contient des composants légers (plutôt des saturés) au détriment des composés lourds, moins la mousse est stable (voir Figure IV-8). Il y a donc couplage entre un effet de composition (diminution de la proportion des composés lourds tensioactifs et augmentation de celle des composés légers) et un effet physique (diminution de la viscosité de la solution).

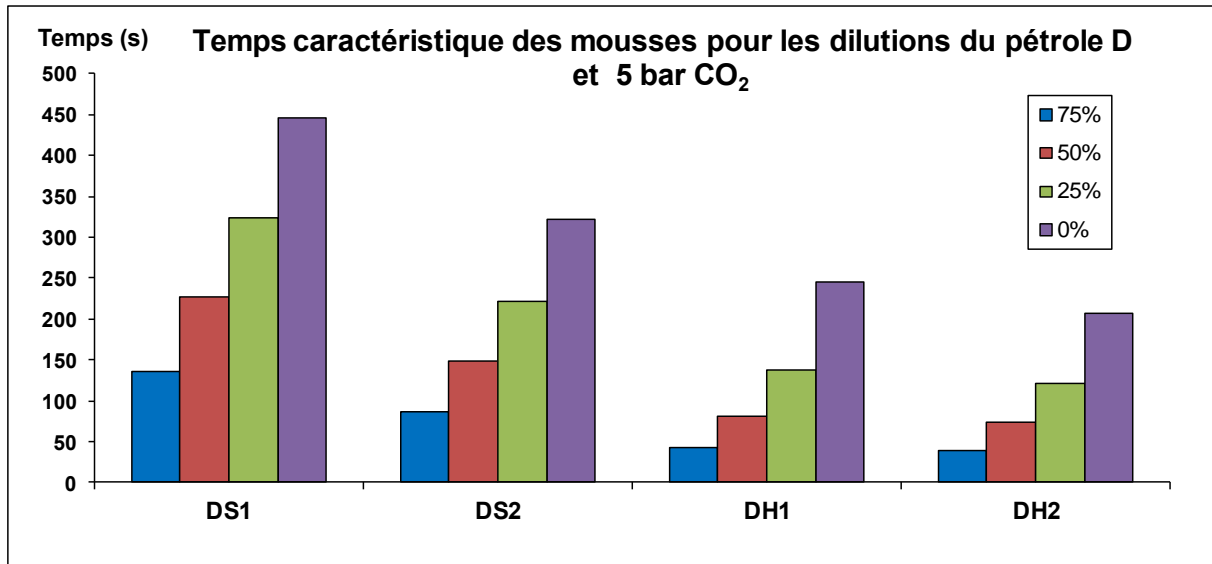


Figure IV-8 Temps caractéristiques de la vie de la mousse pour les dilutions du pétrole D et 5 bar de CO₂ pour différents pourcentages de mousse non cassée (75, 50, 25 et 0%)

Si l'on s'intéresse maintenant à la moussabilité des différentes dilutions du pétrole D en utilisant l'indice de moussabilité défini précédemment (Figure IV-9), on peut voir que la quantité de mousse obtenue pour les dilutions avec le Solane (DS1 et DS2) est équivalente quel que soit le taux de dilution. On obtient dans ce cas une quantité de mousse égale ou supérieure à celles obtenues avec les dilutions avec l'Hydroseal (DH1 et DH2). Pour les deux dilutions avec ce solvant, la solution la moins diluée génère le plus de mousse dans les conditions de l'expérimentation. Comme pour la cinétique de cassage, on peut dire en première analyse que la viscosité de la solution ne joue pas le rôle prépondérant, mais est couplée à l'influence de la composition (dépendante de la dilution).

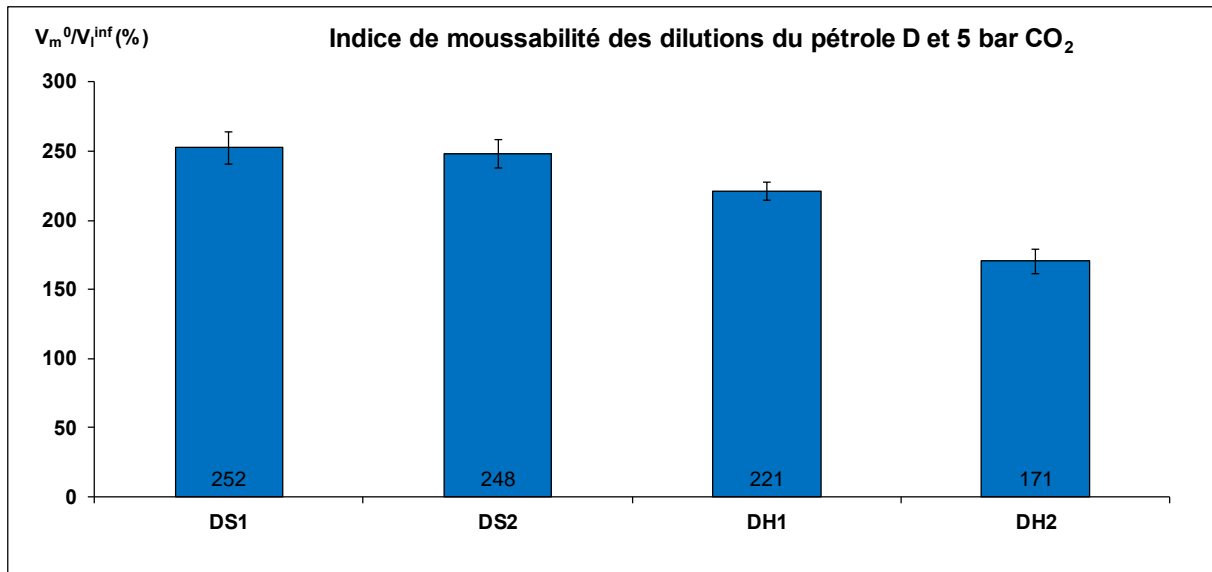


Figure IV-9 Indice de moussabilité des dilutions du pétrole D avec 5 bar de CO₂

3. Résultats expérimentaux sur l'ensemble des bruts pétroliers

Dans cette partie, nous présentons l'ensemble des résultats expérimentaux concernant la moussabilité et la cinétique de cassage, obtenus avec la méthodologie expérimentale développée dans la première partie de la thèse. La Figure IV-10 représente l'ensemble des courbes de cinétique de cassage (pétroles et bruts dilués) obtenues sur nos échantillons de bruts. Au-delà de la simple constatation que globalement plus la phase liquide est visqueuse, plus la mousse est stable, les résultats montrent également un couplage entre un effet de viscosité et un effet de composition. On peut voir aussi que le temps de demi-vie correspondant à l'essai DS1 est plus petit que celui du pétrole M2 alors que le temps de vie de la dilution DS1 est supérieur (notons que les deux systèmes ont des viscosités équivalentes). Cela nous confirme qu'utiliser le temps de demi-vie comme temps caractéristique pour définir la stabilité de la mousse n'est pas forcément le plus pertinent.

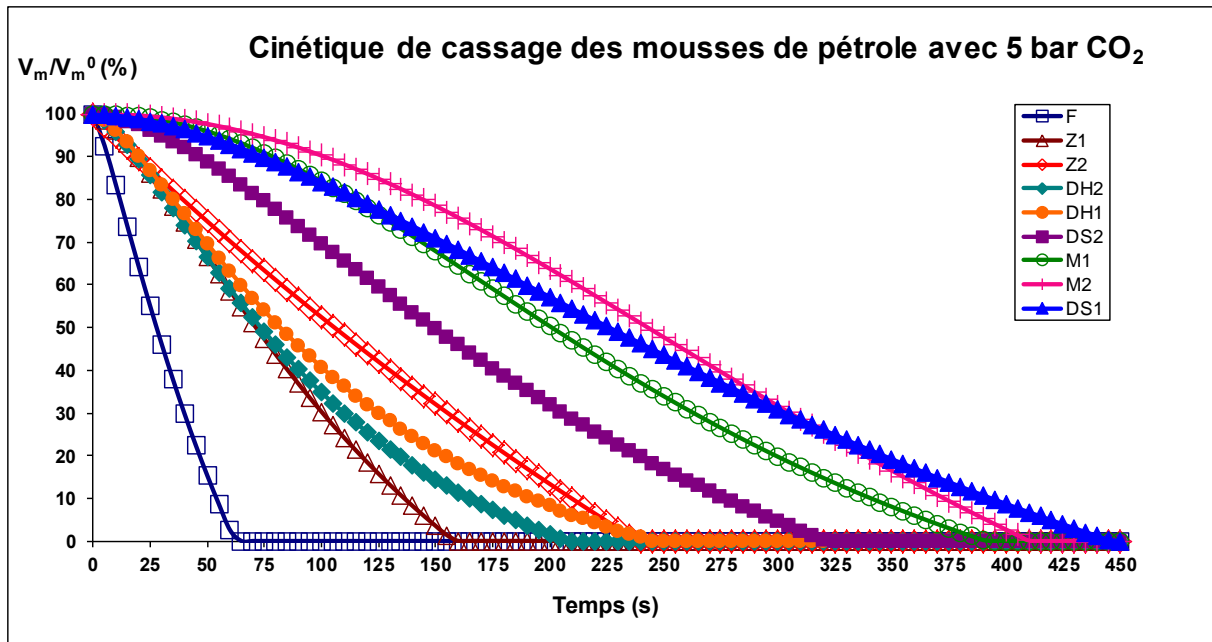


Figure IV-10 Cinétique de cassage des mousses obtenues avec les différents fluides pétroliers et 5 bar de CO₂. Les fluides pétroliers sont ordonnés du moins au plus visqueux dans la légende.

Si on examine maintenant la moussabilité de l'ensemble des fluides pétroliers, on peut voir qu'il existe une légère augmentation de l'indice de moussabilité en fonction de la viscosité des bruts (voir Figure IV-11) et en fonction de la concentration des composants qui ont des propriétés tensioactives (notamment les asphaltènes et les résines). Ces deux paramètres ne sont pas indépendants car en général, plus le pétrole est lourd et visqueux, plus il contient de composants du type asphaltènes et résines. On constate également que le pétrole le plus moussant est le M2, alors que sa viscosité est comparable à DS1 et que sa teneur en asphaltènes est inférieure. Cependant, c'est le pétrole le plus acide (TAN>1 mg KOH/g).

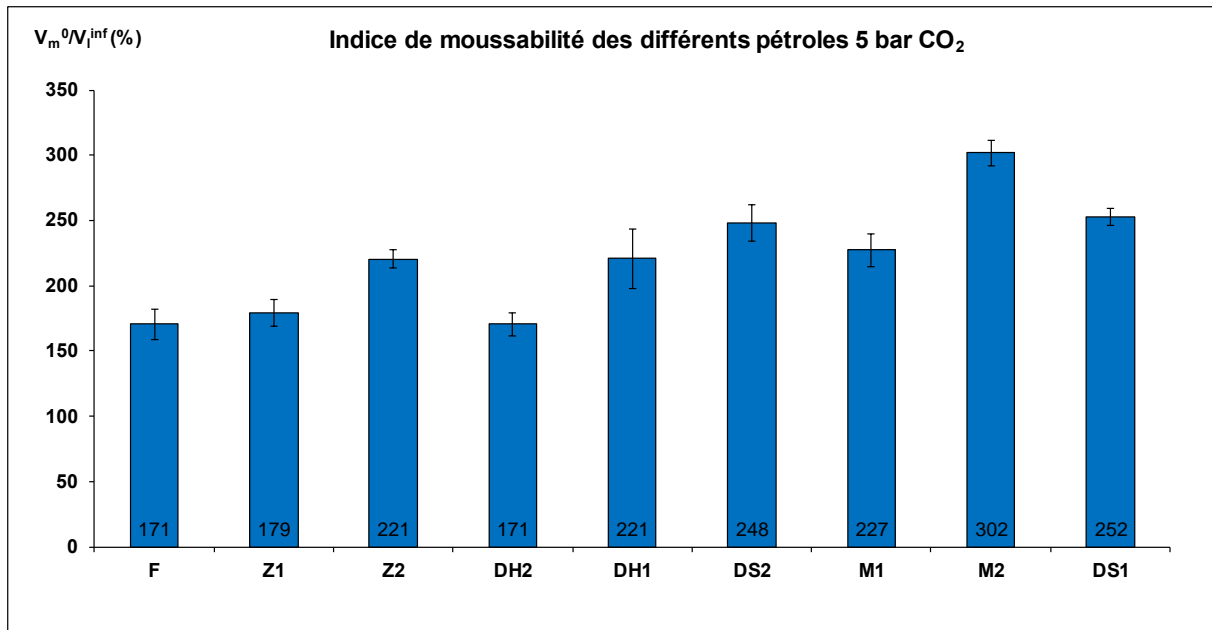


Figure IV-11 Indice de moussabilité des pétroles et des dilutions avec 5 bar de CO₂

Un étude plus approfondie sur l'influence des paramètres physicochimiques des fluides pétroliers sur la stabilité et sur la moussabilité des pétroles sera faite au Chapitre suivant.

4. Effet du type de gaz et de la pression de saturation

4.1. Effet sur la cinétique de démoussage

Après avoir étudié la moussabilité et la cinétique de cassage des mousses de pétrole avec 5 bar de CO₂, nous avons décidé d'étudier l'influence de la pression de saturation sur les propriétés moussantes des pétroles. Pour cette étude, on a choisi les pétroles Z1 et M2 et utilisé des pressions de saturation de 5, 10 et 15 bar. Sur les Figures IV-12 et IV-13 sont représentées les cinétiques de cassage obtenues après la modélisation des données expérimentales :

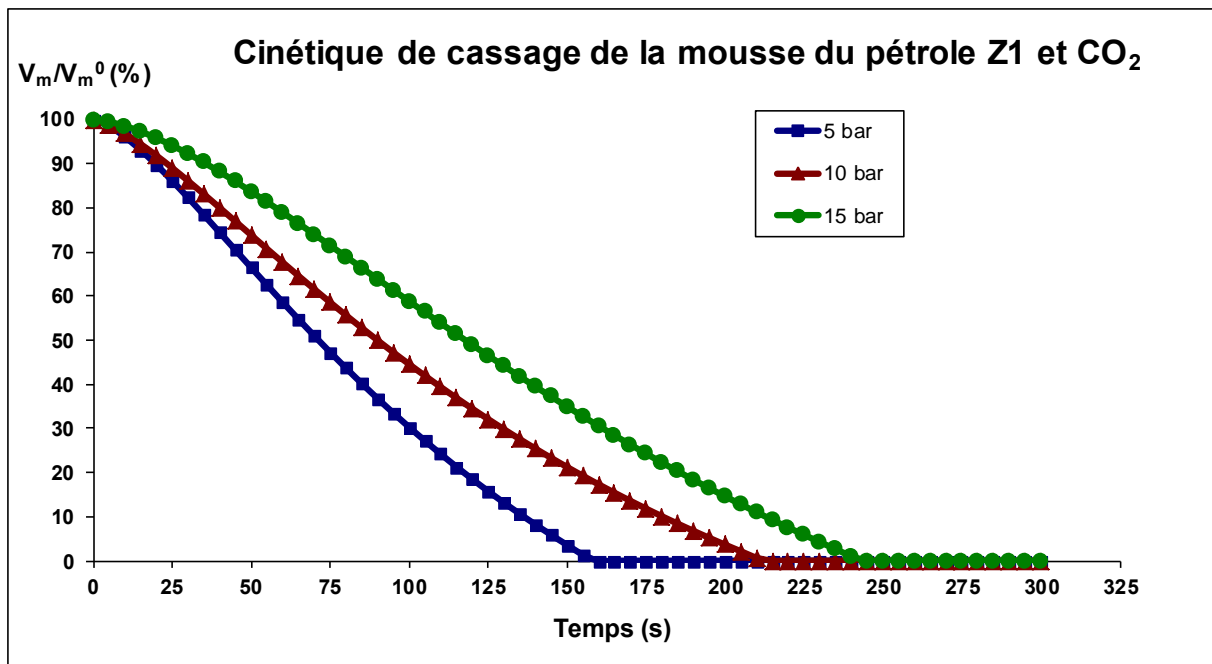


Figure IV-12 Cinétique de cassage du pétrole Z1 et CO₂ avec différentes pressions de saturation

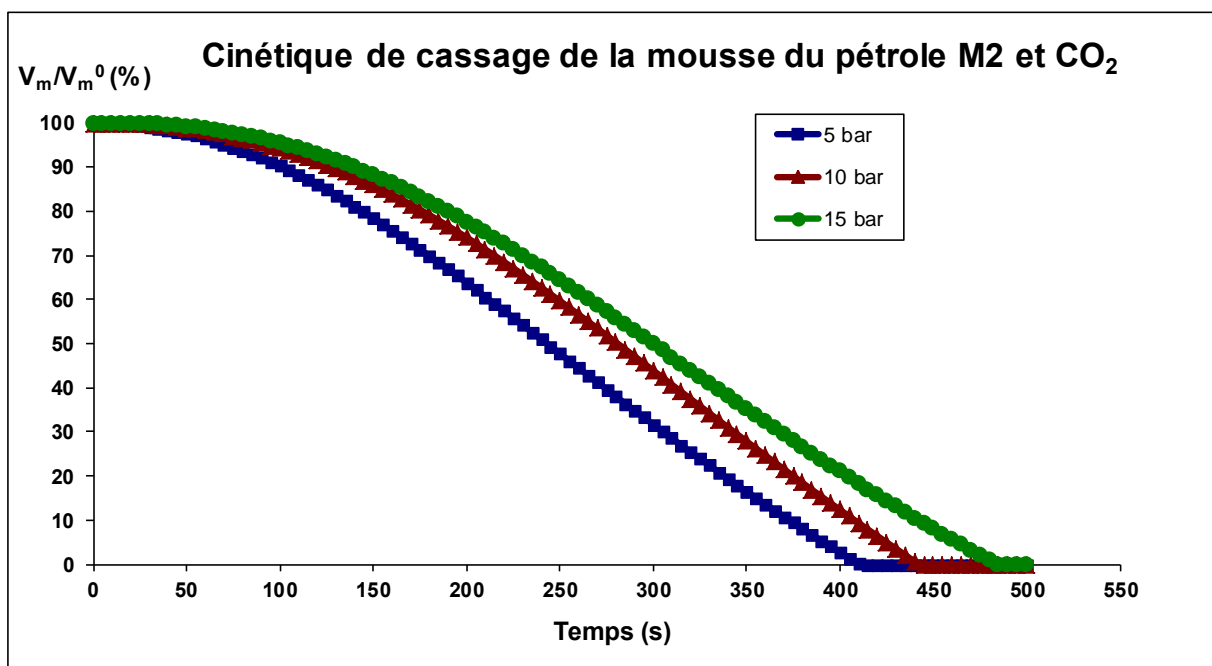


Figure IV-13 Cinétique de cassage du pétrole M2 et CO₂ avec différentes pressions de saturation

Sur ces deux figures il est possible de voir que plus la pression de saturation est grande, plus la mousse formée est stable. Une augmentation de la pression de saturation dans un système a comme conséquence une augmentation de la quantité de gaz dissous dans la phase liquide selon la Loi de Henry. De cette façon, si la quantité de gaz dissous dans le pétrole est supérieure, le temps nécessaire pour le dégazage après dépressurisation est a priori supérieur et donc le temps de vie de la mousse augmente. D'autre part, on peut voir également que plus

la pression est élevée, plus le temps nécessaire à l'observation d'un début de cassage est important (observation d'un plateau en début de courbe). Cet effet est plus marqué dans le cas du pétrole M2 (voir Figure IV-13) où le temps correspondant à une diminution du volume de mousse de 5 % est respectivement autour de 72s, 95s et 104s aux pressions de 5, 10 et 15 bar, alors qu'il est respectivement de 12s, 14s et 22s pour 5, 10 et 15 bar pour le pétrole Z1. En effet, le maintien de la hauteur de mousse est dû à la superposition de plusieurs mécanismes de natures différentes voire opposées : la nucléation et croissance des bulles, qui favorisent la création et l'expansion de la mousse d'une part, et le drainage du liquide, le mûrissement d'Ostwald et la coalescence des bulles qui favorisent la destruction de la mousse d'autre part. Il faut noter que si on augmente la pression de saturation du gaz, comme nous l'avons déjà fait remarquer, la quantité de gaz dissous augmente aussi. Une fois que tout le système est sous forme de mousse, une partie du gaz reste dissous jusqu'au moment où une partie de la mousse est détruite. De cette façon, l'apparition des bulles continue jusqu'à la stabilisation du fluide (une partie de gaz peut rester dissous en accord avec la loi de Henry). Par conséquent, si la vitesse de nucléation et croissance des bulles est égale à la vitesse de drainage et coalescence des bulles, la hauteur totale de la mousse ne variera pas.

Pour valider que les tendances montrées dans le cas du CO₂ sont extrapolables à un autre gaz, nous avons testé également le méthane comme gaz de saturation aux pressions de 5, 10 et 15 bar avec le pétrole M2. Sur la Figure IV-14, on a représenté les courbes cinétiques de cassage de la mousse obtenues après la modélisation des données expérimentales :

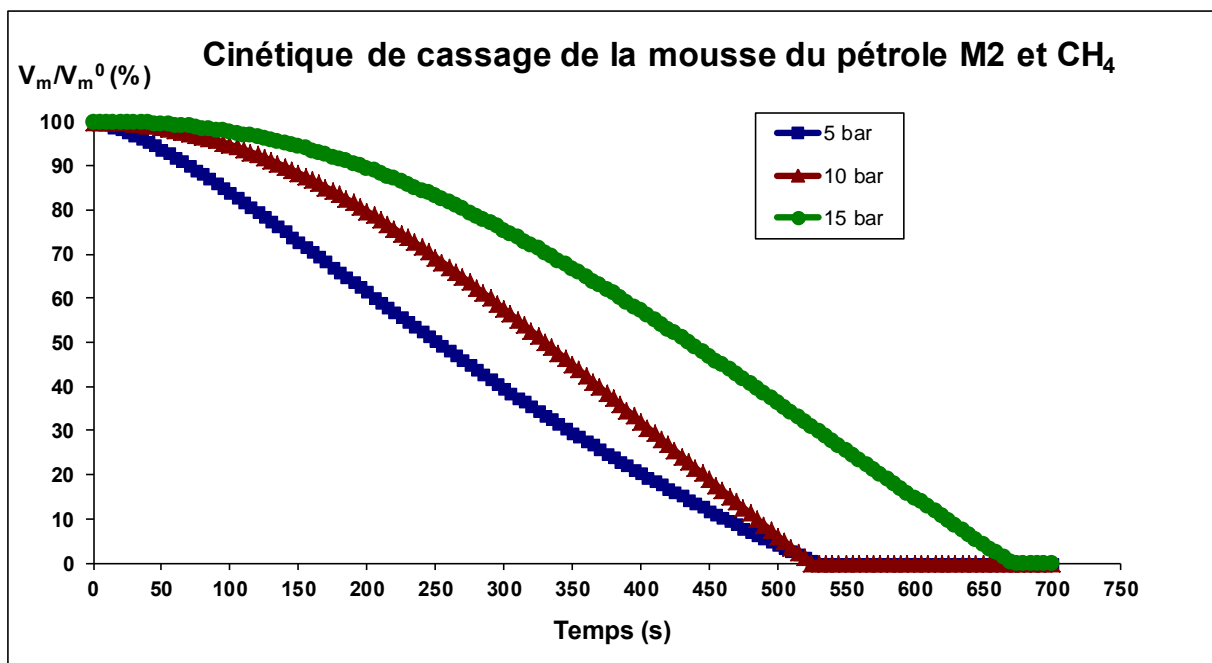


Figure IV-14 Cinétique de cassage du pétrole M2 et CH₄ avec différents pressions de saturation

Si on compare les Figures IV-13 et IV-14, on voit que les mousses faites avec du méthane sont plus stables que celles avec CO₂. Par contre, sur la Figure IV-14, on voit que le temps de vie de la mousse avec 5 bar et 10 bar de CH₄ est le même alors que les temps de demi-vie suivent la tendance observée dans les cas des mousses avec CO₂. Pour bien vérifier cet effet, les expérimentations avec CH₄ ont été faites plusieurs fois sur différents jours et on a confirmé cette observation. Une possible explication à ce phénomène est l'apparition d'un effet solvant dû à la dilution du méthane dans le milieu hydrocarboné mais, malheureusement, nous n'avons pas eu l'opportunité de poursuivre cette étude sur d'autres échantillons de pétrole.

4.2. Effet sur la moussabilité

Nous avons également tenté d'évaluer l'effet de la pression de saturation et du type de gaz sur la quantité de mousse créée dans les pétroles Z1 et M2. La Figure IV-15 montre les valeurs de l'indice de moussabilité obtenues avec le CO₂ comme gaz de saturation pour les pétroles Z1 et M2 et avec le CH₄ pour le pétrole M2.

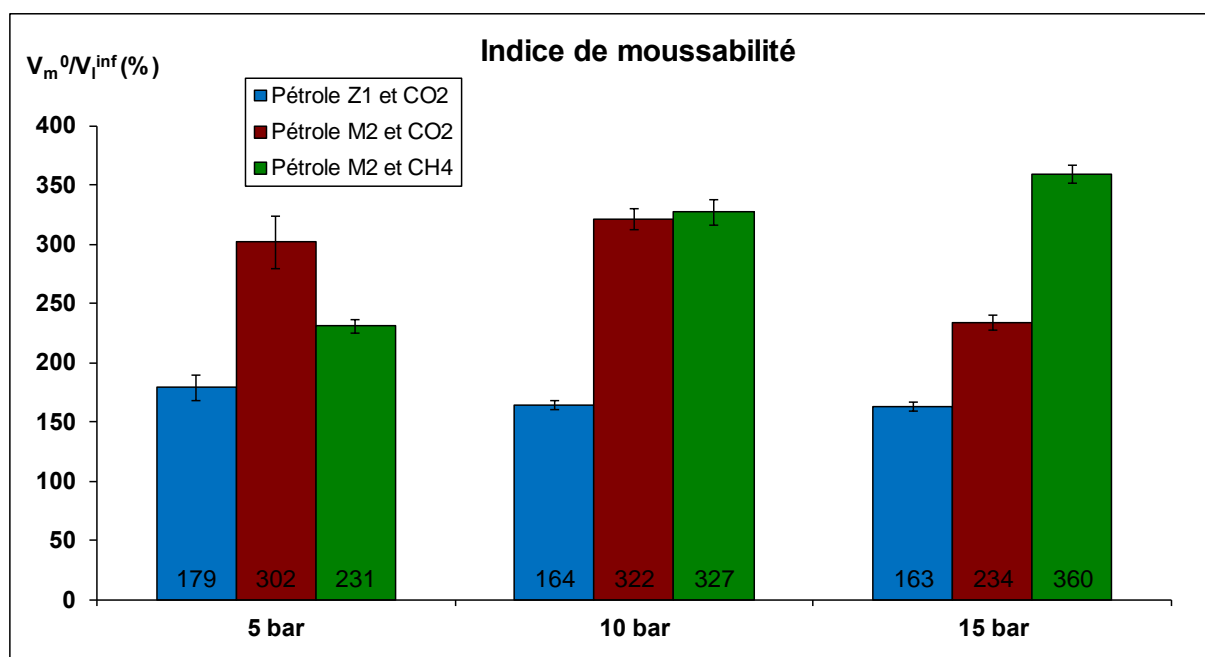


Figure IV-15 Indice de moussabilité des pétroles Z1 avec CO₂ et M2 avec CO₂ et CH₄ avec différentes pressions de saturation

Dans le cas du pétrole Z1 avec CO₂, on peut voir que cet indice reste presque constant indépendamment de la pression de saturation. On peut donc penser que dans le cas de ce pétrole Z1, il existe une limite dans la moussabilité, c'est-à-dire qu'à partir d'une quantité

critique de gaz, la quantité de mousse créée par dépressurisation est indépendante de la quantité de gaz dissous. En revanche, si on compare aux résultats obtenus avec le pétrole M2 avec CO_2 , on voit que la quantité de mousse formée avec ce pétrole est plus importante que la quantité formée avec le pétrole Z1 dans les mêmes conditions. Cette différence dans l'indice de moussabilité peut a priori être expliquée par la différence dans la composition de ces deux pétroles. Le pétrole M2 est un pétrole plus lourd que le pétrole Z1 et donc il contient plus des composés surfactants naturels (comme les résines et les asphaltènes) et donc, en augmentant la concentration de ces composants, on tend à augmenter aussi la moussabilité du pétrole.

D'autre part, si on observe l'évolution de l'indice de moussabilité en fonction de la pression de saturation pour le pétrole M2, on constate que cet indice évolue (contrairement au cas du pétrole Z1). Une augmentation de 5 bar à 10 bar de la pression de saturation entraîne une augmentation logique de la quantité de mousse créée. Par contre, si on utilise une pression de saturation de 15 bar, cet indice diminue fortement en donnant une quantité de mousse formée inférieure à celle de l'essai à 5 bar. Il est très intéressant de noter qu'avec CH_4 comme gaz de saturation, l'augmentation de la pression de saturation produit une augmentation de l'indice de moussabilité sur toute la gamme étudiée. Cet effet est vraisemblablement lié à la composition du pétrole, notamment à la présence de composés basiques dans le pétrole M2 ($\text{TBN} > 1$) et une analyse plus détaillée sera proposée dans le chapitre suivant.

Enfin, si on compare l'indice de moussabilité obtenu sur le pétrole M2 avec 5 bar de CO_2 et de CH_4 , on voit qu'il est supérieur dans le cas du CO_2 , alors qu'on s'attendrait à ce que CH_4 soit plus soluble dans le pétrole que le CO_2 car il s'agit d'un gaz hydrocarbure (en effet c'est l'hydrocarbure le plus simple). Nous tenterons d'interpréter ces résultats dans le prochain chapitre en nous appuyant sur des calculs et des mesures expérimentales de solubilités des gaz dans ces pétroles.

5. Remarques sur la morphologie des bulles et l'évolution de la fraction liquide de la mousse

L'évolution de la taille des bulles dans la mousse est un paramètre important dans le comportement de la mousse. On a essayé de faire des mesures de taille des bulles dans nos tests mais, malheureusement, nous n'avons pas réussi à réaliser des mesures vraiment quantitatives à cause du manque de résolution des images extraites de la vidéo et utilisées avec le logiciel de traitement d'image. De plus, il n'est pas possible de faire la mesure de taille des bulles les plus petites sans l'utilisation d'outils optiques plus précis (comme un

microscope, par exemple). Cependant, il est possible de donner un ordre de grandeur de la taille de ces bulles. Pour les petites, normalement observées dans les premières étapes de la vie de la mousse, le diamètre est inférieur à 0,5 mm ; pour les bulles de taille moyenne, qui est la taille la plus communément observée dans nos essais, on trouve des diamètres entre 0,5 et 2 mm et pour les plus grosses bulles (formées dans le cas des pétroles qui montrent des cassages très rapides ou dans le cas de certains essais avec additifs), la taille peut dépasser 0,5 cm jusqu'à 1 cm. Il est important de noter que lors de nos essais, on a remarqué que dans tous les cas la forme des bulles restait sphérique ou quasi-sphérique. De plus, nous n'avons jamais observé de mousse polyédrique sur les pétroles dans nos conditions expérimentales.

La Figure IV-16 montre l'évolution d'une mousse formée avec le pétrole M2 et 5 bar de CO₂. Pour mieux voir la forme des bulles, on a utilisé une cuve de mesure carrée.

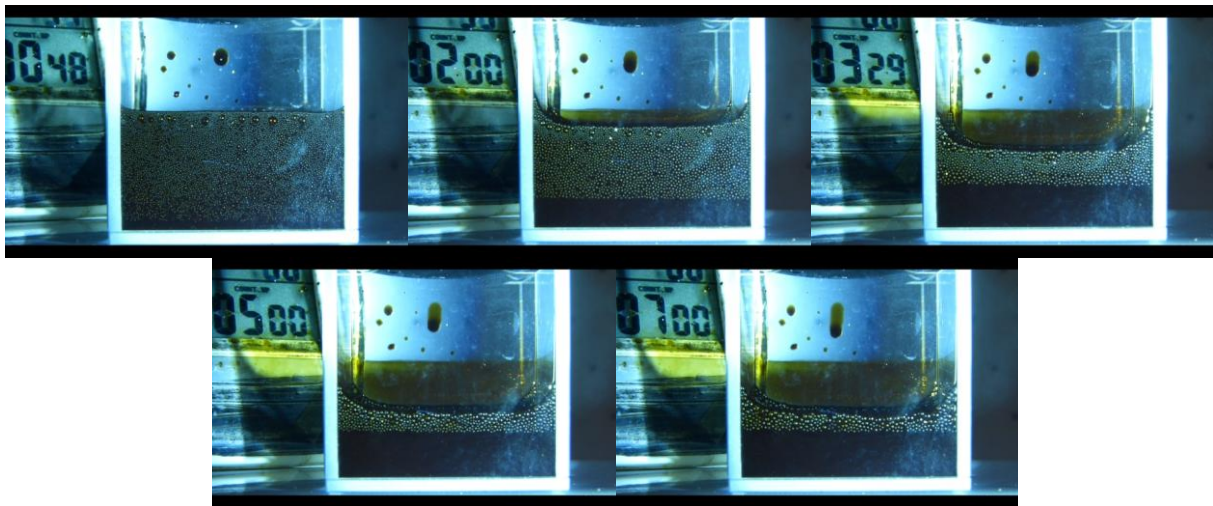


Figure IV-16 Variation de la taille des bulles dans le pétrole M2 et 5 bar de CO₂

D'après la bibliographie sur les mousses aqueuses, la mousse polyédrique commence à apparaître quand la mousse devient sèche (la fraction volumique de liquide devient très faible). Si on observe la Figure IV-16, on voit qu'il existe une quantité de liquide importante dans la mousse. Pour vérifier ce paramètre, nous avons calculé la fraction volumique de liquide dans la mousse Φ_l^v de la façon suivante :

$$\phi_l^v = \frac{V_l^m}{V_m} = \frac{V_l^{\text{inf}} - V_l(t)}{V_m} \quad (4.1)$$

Sur la Figure IV-17 on peut voir l'évolution de la fraction volumique du liquide dans la mousse de pétrole M2 avec 5 bar de CO₂. Il s'agit d'une mousse humide avec des fractions liquides supérieures à 10% dans la mousse. On a vérifié que cette tendance est générale pour tous les pétroles, c'est-à-dire que la quantité de liquide dans la mousse est toujours élevée.

Dans le Tableau IV-6 on montre les valeurs minimales approximées de la fraction volumique de liquide calculées pour les pétroles et dilutions de pétrole testés. Ces valeurs correspondent à la moyenne des derniers points sur la courbe d'évolution de la fraction volumique de liquide (Figure IV-17).

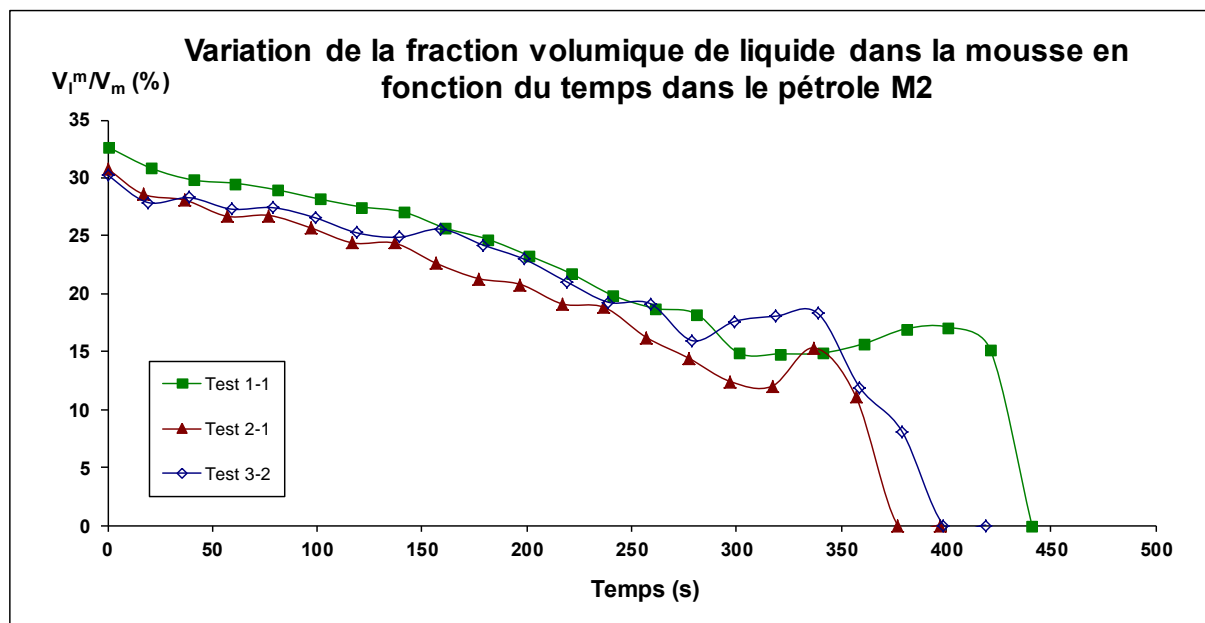


Figure IV-17 Variation de la fraction liquide dans la mousse de pétrole M2 et 5 bar de CO₂

Tableau IV-6 Valeur minimale approximée de la fraction volumique de liquide dans les essais de mousse avec 5 bar de CO₂

Pétrole	ϕ_l^V (%)	Pétrole	ϕ_l^V (%)	Pétrole	ϕ_l^V (%)
F	27	M1	27	DS2	20
Z1	30	M2	17	DH1	13
Z2	26	DS1	27	DH2	13

On constate donc que l'on ne forme pas de mousses sèches dans nos essais de moussage par dépressurisation et que les mousses restent humides pendant leur durée de vie. On peut aussi estimer l'évolution de la fraction volumique de liquide dans la mousse en utilisant les modèles développés pour l'étude des cinétiques de cassage de la mousse et de l'évolution du liquide libre :

$$\phi_l^V = \frac{V_l^{\text{inf}} - V_l(t)}{V_m} = \frac{100 - \frac{V_l}{V_l^{\text{inf}}}}{\frac{V_m}{V_l^{\text{inf}}}} \quad (4.2)$$

6. Etude du cassage de mousse par des additifs chimiques

Le cassage des mousses par des additifs chimiques est le procédé le plus communément utilisé dans l'industrie de par sa simplicité de mise en œuvre et son efficacité. En utilisant la modélisation présentée précédemment, il est possible d'analyser les effets de différents additifs chimiques sur les mousses pétrolières. Les additifs purs ont été dilués dans le solvant approprié (voir Tableau IV-7) jusqu'à 30% en volume. Dans tous les essais, la quantité d'antimousse ajoutée est de 40 ppm en poids en matière active dans le pétrole, dosage recommandé par les fabricants pour tester l'efficacité des additifs. Il faut en effet éviter le surdosage d'additif qui pourrait avoir l'effet opposé à celui souhaité, c'est-à-dire, un effet moussant (Wylde [2010]). Dans tous les cas, un test de référence (test blanc) est systématiquement réalisé pour vérifier les caractéristiques antimousses ou démoussantes du solvant utilisé avec l'additif. Notons que parmi tous les additifs testés, seule la fluorosilicone FS2 nécessite l'utilisation d'un solvant (méthyl isobutyl cétone) qui présente un léger effet antimoussant ($V_m^0/V_1^{inf}=162\pm 7\%$ par rapport à $179\pm 10\%$ pour le pétrole Z1) dans le test de référence avec le pétrole.

Tableau IV-7 Additifs testés dans les pétroles et solvants utilisés

Additif	Type	Solvant	Effet solvant
S1	PDMS	Cyclohexane	Non
S2	PDMS	Cyclohexane	Non
S3	PDMS	Cyclohexane	Non
S4	PDMS	Cyclohexane	Non
S5	PDMS modifié	Cyclohexane	Non
S9	PDMS modifié	Xylène	Non
SOH1	PDMS-OH	Xylène	Non
SOH2	PDMS-OH	Xylène	Non
SOH3	PDMS-OH	Xylène	Non
FS1	Fluorosilicone	Cyclohexane	Non
FS2	Fluorosilicone	Méthyl isobutyl cétone (MIBK)	Oui

6.1. Définition de l'Effet Démoussant (ED) et de l'Effet Antimousse (EA)

Afin de pouvoir comparer facilement les différents additifs en termes d'effet antimoussant et d'effet démoussant, on a défini deux critères qui sont basés sur les paramètres des modèles

présentés dans le chapitre précédent. Ces nouveaux indices permettent de quantifier l'effet antimousse (EA) et l'effet démoussant (ED).

6.1.1. Effet Antimousse (EA)

L'effet antimousse d'un additif est normalement défini comme la capacité du tensioactif à prévenir ou empêcher la formation des mousses ou à réduire la quantité de mousse créée. Pour mesurer cette propriété, on utilisera l'expression suivante :

$$EA = \frac{A'_{1,additif} - A'_{1,sans\ additif}}{A'_{1,sans\ additif}} \quad (4.3)$$

Ce nouvel indice EA exprimé en % correspond à la différence entre les indices de moussabilité obtenus avec l'Equation 3.13 dans les tests avec additif et sans additif par rapport à l'indice de moussabilité du pétrole seul. En fonction de la valeur d'EA, on peut aisément classer les additifs selon leur effet :

- Si EA>0, l'additif a un effet moussant, c'est-à-dire qu'il favorise la formation de mousse.
- Si EA=0, l'additif n'a pas d'effet.
- Si EA<0, l'additif a un effet antimoussant. Plus la valeur de EA est négative, plus l'effet antimousse est important.

De cette façon il est possible de comparer différents additifs pour sélectionner le meilleur antimousse.

6.1.2. Effet Démoussant (ED)

L'effet démoussant est défini comme la capacité d'un additif à casser la mousse déjà formée le plus rapidement possible. Dans nos essais, on a observé une différence de la vitesse de cassage suivant les additifs en fonction du temps. Cela se traduit par le fait que certains démoussants agissent plutôt dans les premiers instants de la vie de la mousse tandis qu'autres ont plus d'effet dans l'étape finale de cassage de la mousse. Pour rendre compte de ce comportement, on a défini l'effet démoussant en comparant deux temps caractéristiques de la cinétique de cassage de la mousse : le temps de demi-vie ($t_{50\%}$) et le temps de vie total de la mousse (t_f) :

$$EDI = \frac{t_{50\% \text{ additif}}}{t_{50\% \text{ sans additif}}} \quad (4.4)$$

$$EDII = \frac{t_{f, \text{ additif}}}{t_{f, \text{ sans additif}}} \quad (4.5)$$

Les valeurs du temps sont calculées selon l'Equation 3.14. En fonction des valeurs d'EDI et EDII, on peut classer les additifs de la façon suivante :

- Si $EDI < 1$ et $EDII < 1$, l'additif a un effet nettement démoussant.
- Si $EDI < 1$ et $EDII > 1$, l'additif a un effet démoussant au départ suivi d'un effet stabilisant de la mousse.
- Si $EDI > 1$ et $EDII < 1$, l'additif a un effet stabilisant au départ suivi d'un effet démoussant à la fin.
- Si $EDI > 1$ et $EDII > 1$, l'additif a un effet stabilisant de la mousse.

Cette classification pourra aider à mieux sélectionner l'agent démoussant selon le problème considéré.

6.2. Effet des additifs chimiques dans les pétroles et 5 bar de CO₂

6.2.1. Pétrole Z1 et 5 bar CO₂

Les premières silicones testées ont été les polydiméthylsiloxanes (PDMS) et les fluorosilicones sur le pétrole Z1. Les cinétiques de cassage sont montrées sur la Figure IV-18 et les effets antimousse et démoussant sur les Figures IV-19 et IV-20 respectivement. On voit que tous les cas, les additifs ont un effet démoussant (Figure IV-18 et IV-20) ainsi qu'un effet antimousse (Figure IV-19) sauf la fluorosilicone FS2 qui a tendance à former un peu plus de mousse (+7% par rapport au pétrole). En revanche, cet additif agit ensuite très rapidement pour casser complètement la mousse (voir la Figure IV-18), même si l'essai blanc avec le solvant MIBK montre un léger effet démoussant. On n'observe pas de différences significatives entre les PDMS et les fluorosilicones. Cependant, de tous les additifs testés, le S2 est le plus performant. Dans le Tableau IV-8 on a résumé les performances des silicones sur le pétrole Z1.

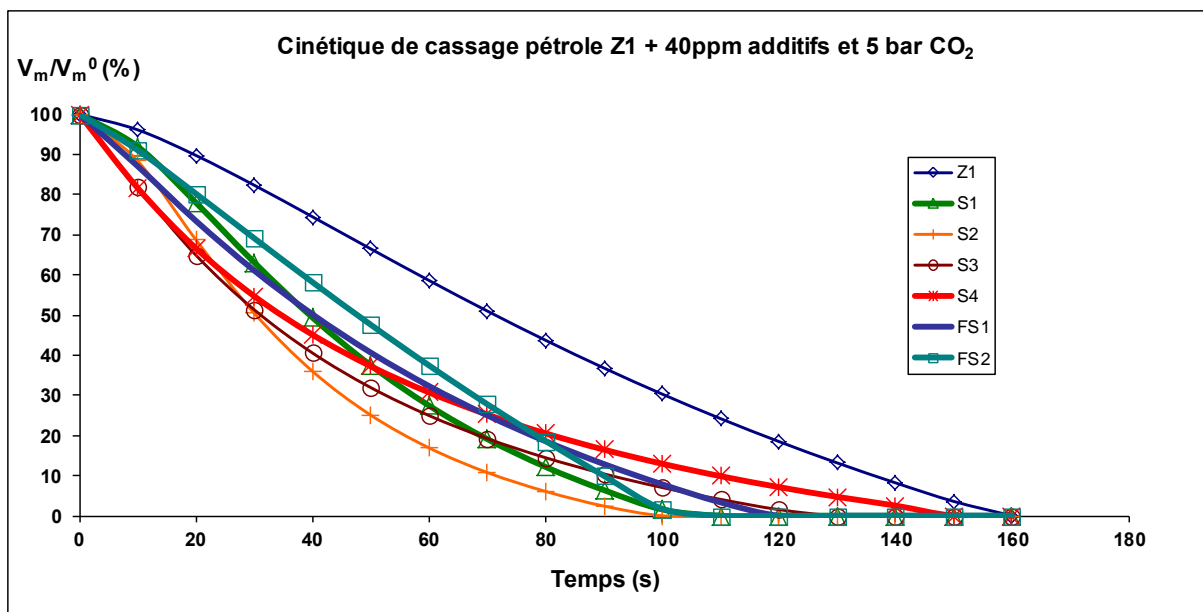


Figure IV-18 Cinétiques de cassage de la mousse sur le pétrole Z1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

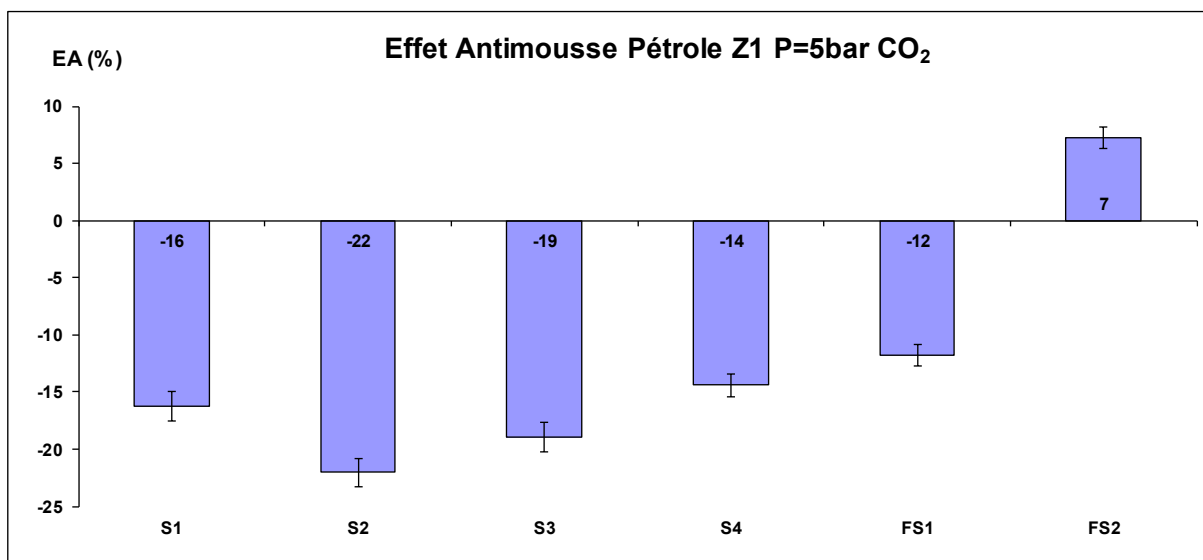


Figure IV-19 Effet Antimousse dans le pétrole Z1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

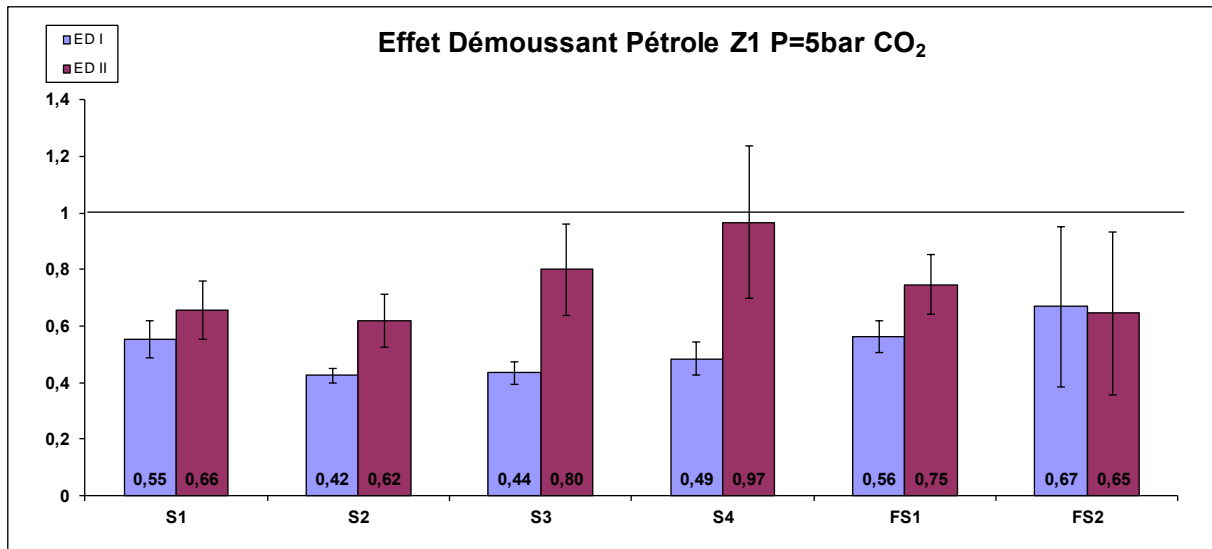


Figure IV-20 Effet Démoussant dans le pétrole Z1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

Tableau IV-8 Tableau récapitulatif des performances des additifs sur le pétrole Z1 et 5 bar de CO₂. Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé

Additif	Effet Antimousse?	EA (%)	Effet Démoussant?	ED I	ED II
S1	✓	-16±1	✓✓	0,55±0,06	0,66±0,10
S2	✓	-22±1	✓✓	0,42±0,03	0,62±0,09
S3	✓	-19±1	✓✓	0,44±0,04	0,80±0,16
S4	✓	-14±1	✓X	0,49±0,06	0,97±0,027
FS1	✓	-12±1	✓✓	0,56±0,06	0,75±0,11
FS2	X	7±1	✓✓	0,67±0,28	0,65±0,29

6.2.2. Pétrole M1 et 5 bar CO₂

On a testé les mêmes additifs que dans le cas du pétrole Z1 à l'exception du FS2 à cause de l'effet constaté sur l'essai blanc avec le solvant MIBK. Les résultats obtenus sont montrés sur les Figures IV-21, IV-22 et IV-23. Dans le cas du pétrole M1, les effets des additifs sont plus marqués que dans le cas du pétrole Z1. Si on regarde l'effet démoussant (Figure IV-23), seules les silicones S1 et S4 ont un net effet. Même si tous les additifs ont le même EDI, les silicones S2 et S3 se démarquent par un EDII voisin de 1 (pas d'effet sur le temps total de cassage) et la fluorosilicone FS1 exhibe un effet très stabilisant en fin de processus de cassage (EDII=1,35). En ce qui concerne l'effet antimousse, tous les additifs ont une efficacité comparable (ils réduisent la formation de la mousse de presque moitié), la fluorosilicone FS1 étant la meilleure. Le Tableau IV-9 résume les performances des silicones avec le pétrole M1.

Si on compare ces résultats avec ceux obtenus dans le cas du pétrole Z1 (meilleure silicone PDMS S2), dans le cas de M1, ce sont les PDMS S1 et S4 qui exhibent les meilleures performances. Il est intéressant de noter que la fluorosilicone FS1 a un effet contraire à celui observé dans le cas du pétrole Z1, à savoir qu'elle a tendance à stabiliser la mousse en fin de processus avec M1. En revanche, elle présente de meilleures performances antimousses avec M1 qu'avec Z1. Ces résultats montrent que la composition du pétrole joue un rôle très important dans l'efficacité des additifs. Un produit qui se montre très efficace dans un pétrole peut pas l'être dans un autre, comme c'est le cas également avec les additifs casseurs d'émulsion.

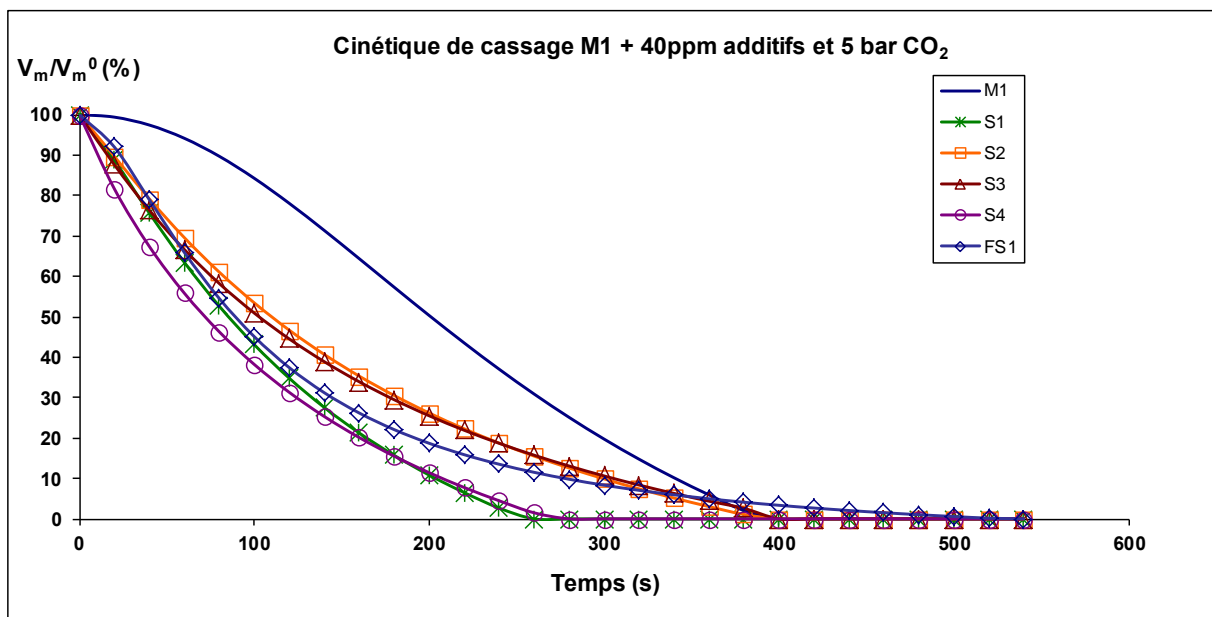


Figure IV-21 Cinétiques de cassage de la mousse sur le pétrole M1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

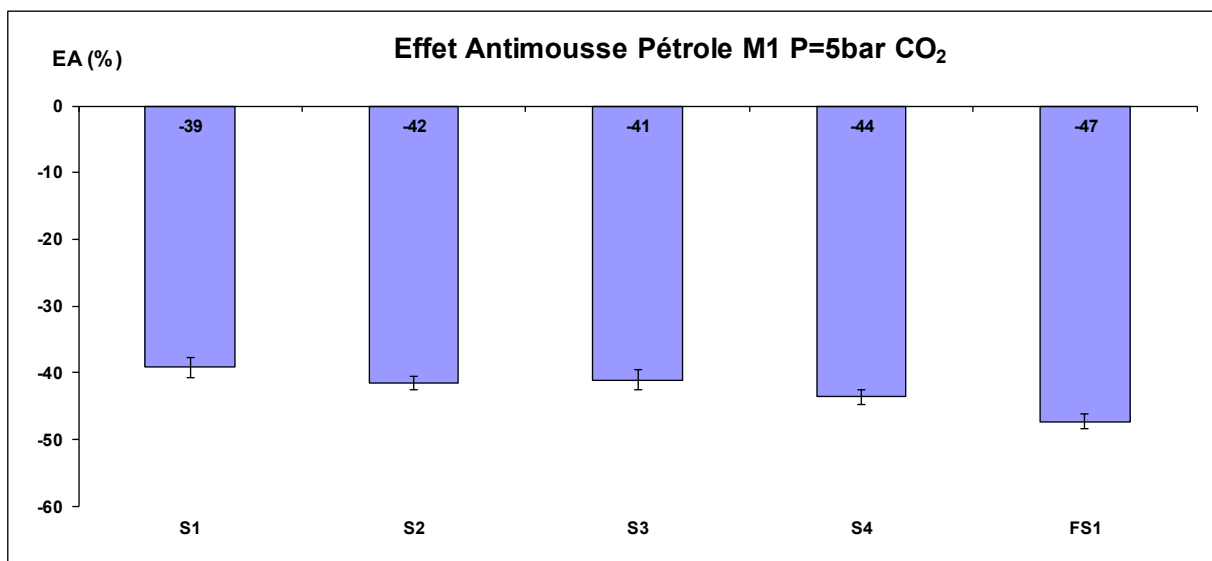


Figure IV-22 Effet Antimousse dans le pétrole M1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

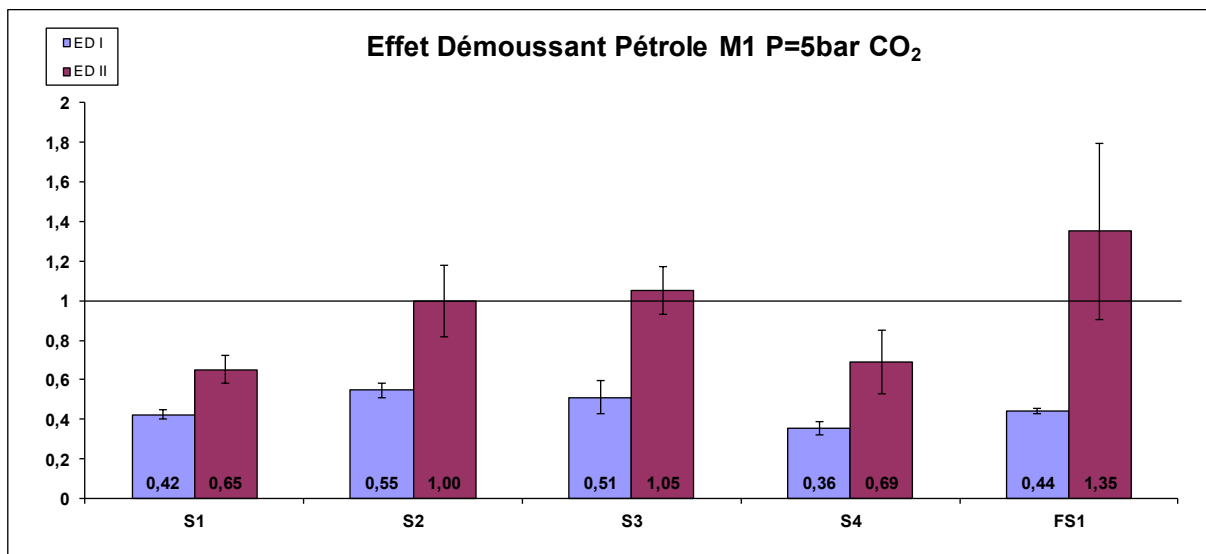


Figure IV-23 Effet Démoussant dans le pétrole M1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

Tableau IV-9 Tableau récapitulatif des performances des additifs sur le pétrole M1 et 5 bar de CO₂. Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé

Additif	Effet Antimousse?	EA (%)	Effet Démoussant?	ED I	ED II
S1	✓	-39±1	✓✓	0,42±0,02	0,65±0,07
S2	✓	-42±1	✓X	0,55±0,04	1,00±0,18
S3	✓	-41±2	✓X	0,51±0,08	1,05±0,54
S4	✓	-44±1	✓✓	0,36±0,03	0,69±0,16
FS1	✓	-47±1	✓X	0,44±0,01	1,35±0,45

6.2.3. Pétrole Z2 et 5 bar CO₂

Les silicones PDMS-OH ont été testées dans le pétrole Z2, car nous nous sommes trouvés en rupture de stock de pétrole Z1. Cela rend impossible la comparaison entre les familles PDMS et PDMS-OH sur le même échantillon de pétrole Z. Les résultats obtenus d'après la modélisation des données et le traitement selon nos critères des effets antimoussant et démoussant sont montrés sur les Figures IV-24, IV-25 et IV-26 respectivement.

Comme on peut le voir, les silicones SOH1 et SOH2 ont presque le même effet en termes d'EA et d'ED. La silicone SOH3 a un effet antimoussant légèrement plus faible que les autres PDMS-OH mais c'est le meilleur additif démoussant. Il faut noter que la formulation à base de PDMS S9 a un effet très particulier : même si elle est très légèrement moussante, son effet démoussant est très intéressant. Au départ, elle stabilise la mousse et ensuite elle produit un cassage très rapide avec un temps final de vie similaire à celui de SOH3. Si on regarde la Figure IV-26, on voit que son EDI est supérieur à son EDII, ce qui montre que le temps de

demi-vie, utilisé pour la majorité des auteurs pour comparer les additifs chimiques, n'est pas suffisant pour qualifier la performance de l'additif. Les performances des produits sur le pétrole Z2 sont résumées dans le Tableau IV-10.

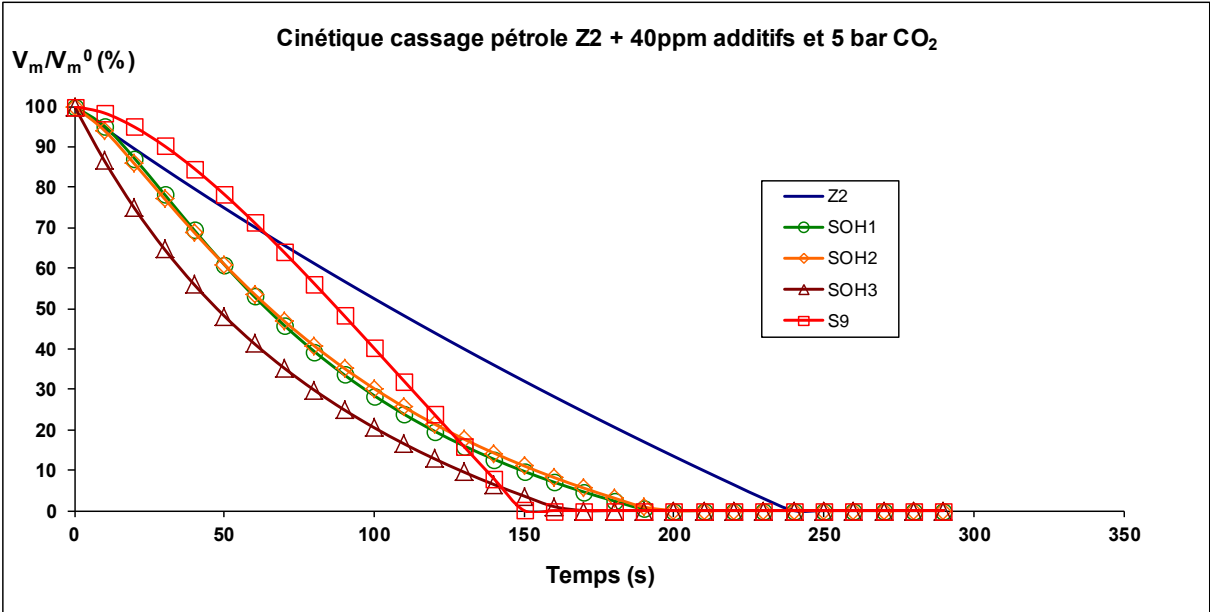


Figure IV-24 Cinétiques de cassage de la mousse sur le pétrole Z2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

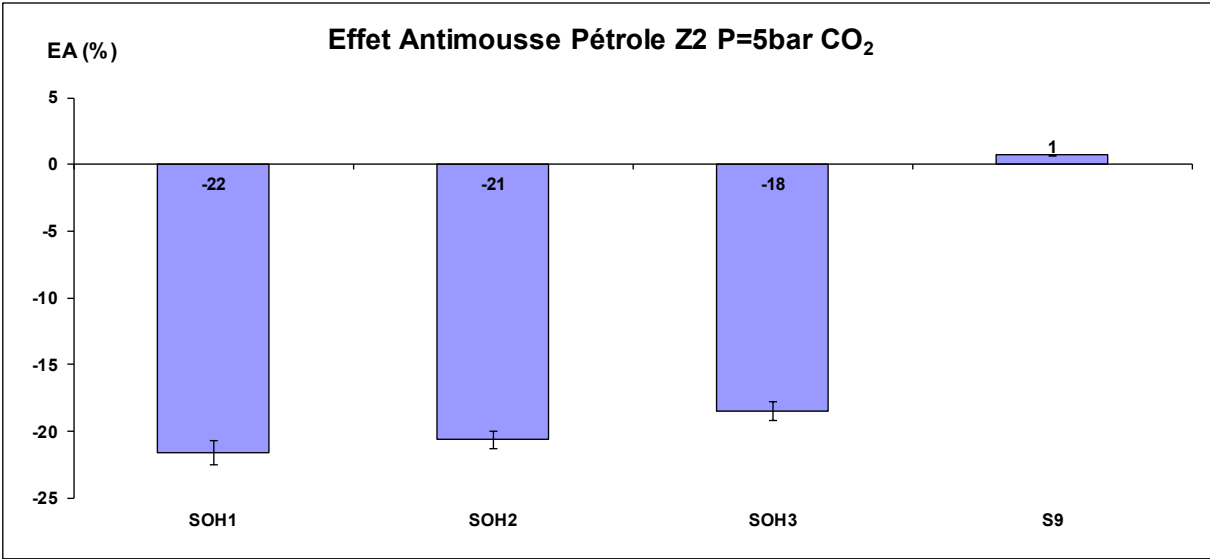


Figure IV-25 Effet Antimousse dans le pétrole Z2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

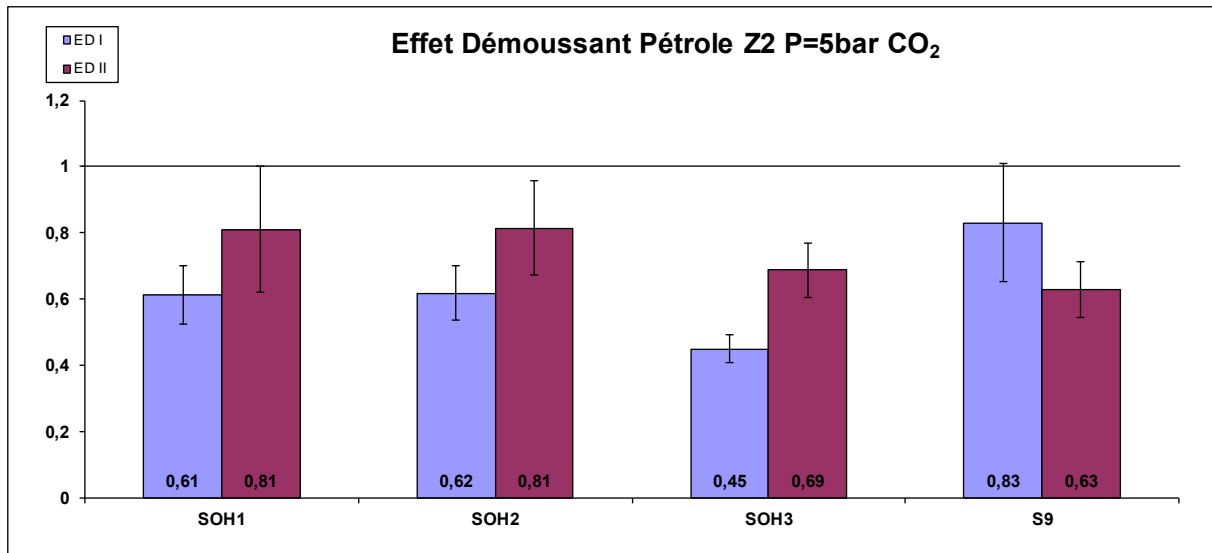


Figure IV-26 Effet Démoussant dans le pétrole Z2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

Tableau IV-10 Tableau récapitulatif des performances des additifs sur le pétrole Z2 et 5 bar de CO₂. Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé

Additif	Effet Antimousse?	EA (%)	Effet Démoussant?	ED I	ED II
SOH1	✓	-22±1	✓✓	0,61±0,09	0,81±0,19
SOH2	✓	-21±1	✓✓	0,62±0,08	0,81±0,14
SOH3	✓	-18±1	✓✓	0,45±0,04	0,69±0,08
S9	X	0,7±0,1	✓✓	0,83±0,18	0,63±0,08

6.2.4. Pétrole M2 et silicones PDMS et PDMS-OH et 5 bar de CO₂

Avec cet échantillon de pétrole M2, nous avons testé différentes silicones PDMS et PDMS-OH pour pouvoir comparer leurs effets sur le même brut.

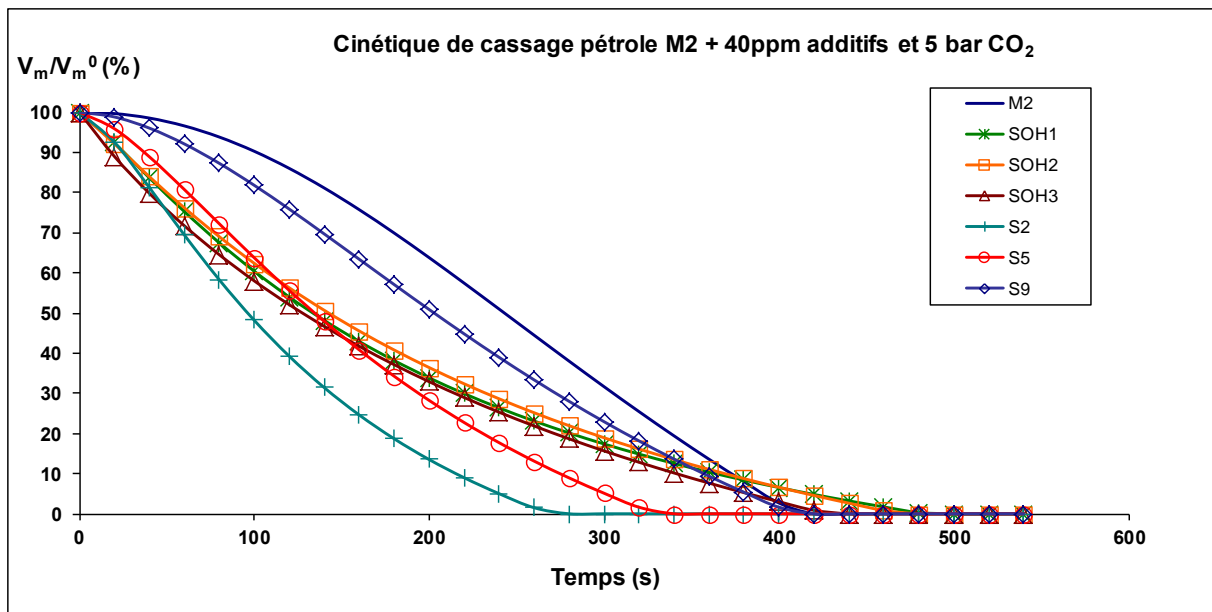


Figure IV-27 Cinétiques de cassage de la mousse sur le pétrole M2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

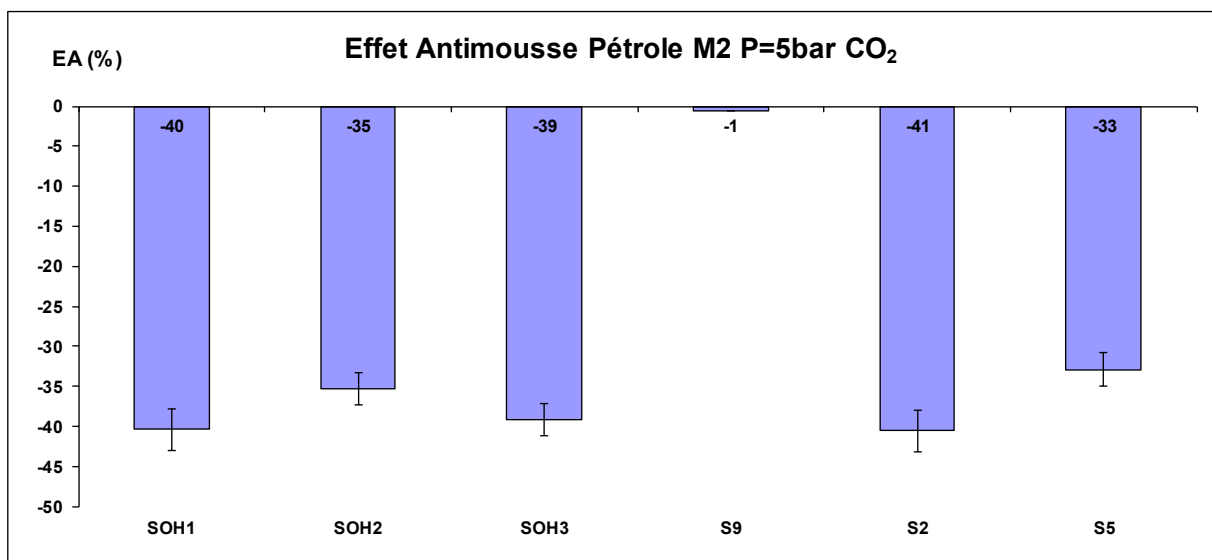


Figure IV-28 Effet Antimousse dans le pétrole M2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

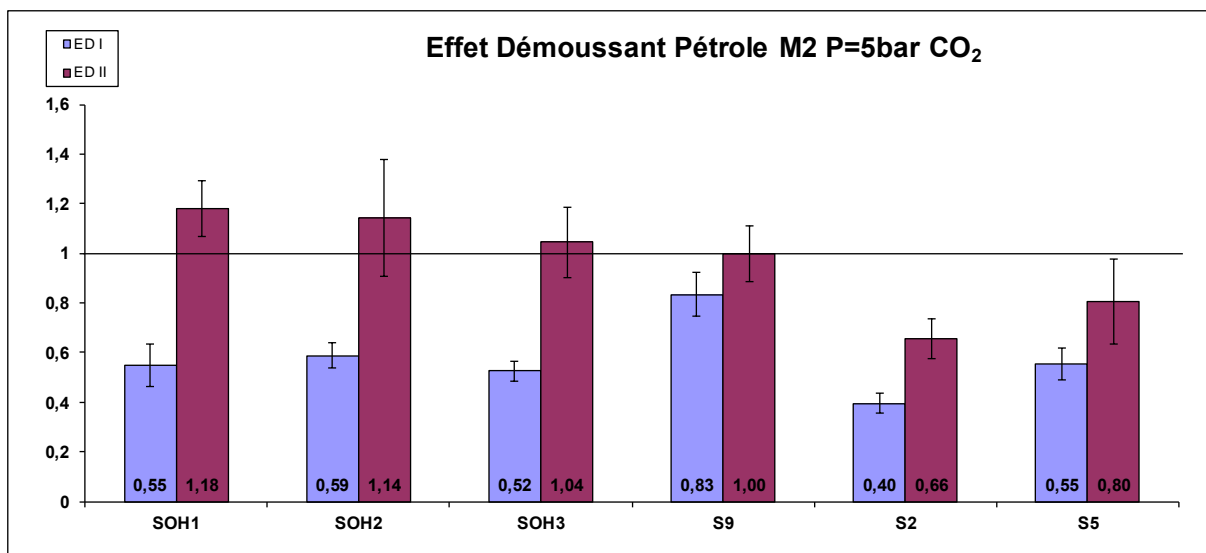


Figure IV-29 Effet Démoussant dans le pétrole M2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO₂

Sur les Figures IV-27 et IV-29 on voit que tous les additifs ont un effet démoussant au départ mais seules les silicones PDMS (S2 et S5) ont des caractéristiques nettement démoussantes (EDI et EDII<1). La formulation silicone S9 a un léger effet démoussant au départ mais cet effet disparaît en fin de cassage. Si on compare les performances des additifs en tant qu'antimousses, on n'observe quasiment aucune différence entre les silicones PDMS et les PDMS-OH. En revanche, la formulation silicone S9 n'a pratiquement aucun effet antimousse. On peut donc conclure que, pour ce pétrole, les silicones PDMS présentent de meilleures performances que les PDMS-OH. Le Tableau IV-11 résume les performances des silicones sur le pétrole M2.

Si on compare les résultats obtenus avec la silicone S2 et les pétroles M1 et M2, on voit que dans les deux cas, l'additif présente le même effet antimousse, mais que l'effet démoussant est en revanche plus significatif dans le cas de M2, ce qui confirme l'intérêt de tester les additifs sur l'échantillon de pétrole le plus représentatif possible du champ pétrolier (rappelons que M1 et M2 correspondent à deux échantillons prélevés à des temps différents sur le même champ).

Tableau IV-11 Tableau récapitulatif des performances des additifs sur le pétrole M2 et 5 bar de CO₂. Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé

Additif	Effet Antimousse?	EA (%)	Effet Démoussant?	ED I	ED II
SOH1	✓	-40±3	✓X	0,55±0,08	1,18±0,59
SOH2	✓	-35±2	✓X	0,59±0,05	1,14±0,24
SOH3	✓	-39±2	✓X	0,52±0,04	1,04±0,14
S9	X	-0,6±0,1	✓X	0,83±0,09	1,00±0,11
S2	✓	-41±3	✓✓	0,40±0,04	0,66±0,17
S5	✓	-33±2	✓✓	0,55±0,07	0,80±0,17

6.3. Effet des additifs chimiques dans le pétrole M2 : effet du type de gaz

Nous avons également testé la silicone S2 dans le pétrole M2 saturé avec 5 bar de CH₄ (gaz davantage représentatif des conditions de champ) pour étudier l'effet du type de gaz qui permet de générer la mousse par dépressurisation sur les performances de l'additif. Les Figures IV-30, IV-31 et IV-32 permettent de comparer les courbes cinétiques et les valeurs de EA et ED obtenues pour les mousses faites avec 5 bar de CO₂ et CH₄.

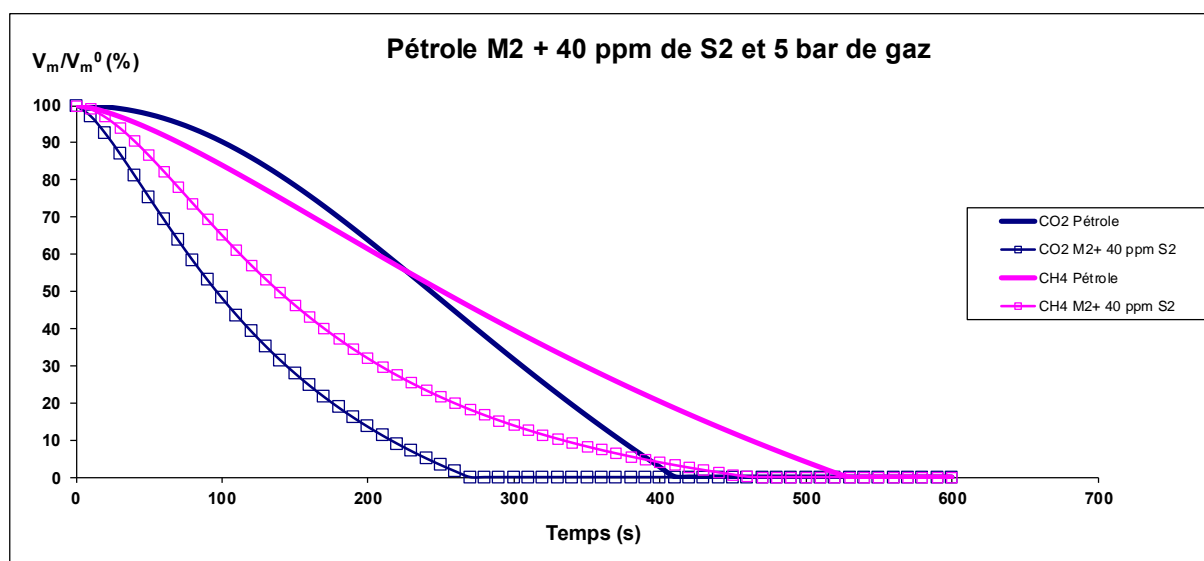


Figure IV-30 Cinétiques de cassage de la mousse sur le pétrole M2 avec 40 ppm de S2 et 5 bar de gaz

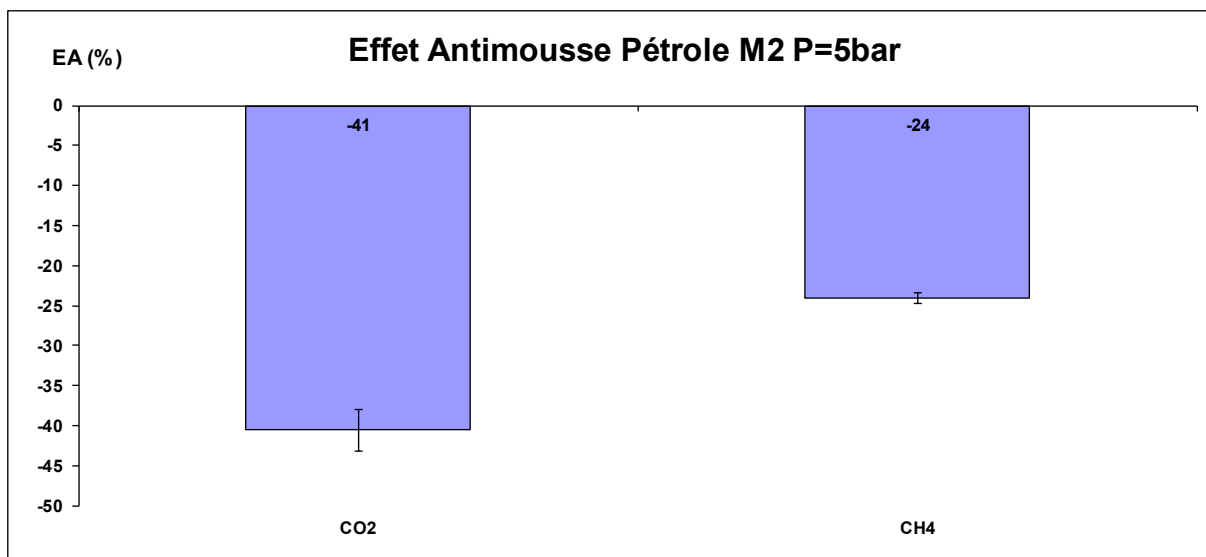


Figure IV-31 Effet Antimousse dans le pétrole M2 avec 40 ppm de S2 et 5 bar de gaz

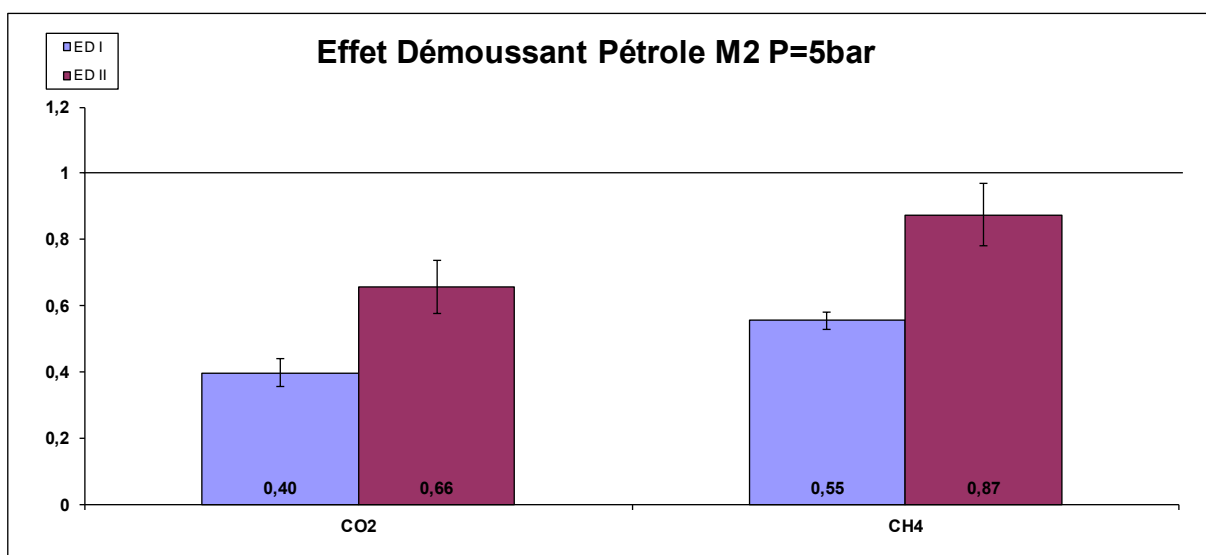


Figure IV-32 Effet Démoussant dans le pétrole Z2 avec 40 ppm de S2 et 5 bar de gaz

Comme on peut le voir sur la Figure IV-30, la silicone S2 a un effet démoussant dans la mousse faite avec les deux gaz suivant une tendance très similaire. La Figure IV-32 montre dans les deux cas un effet nettement démoussant mais cependant plus marqué dans le cas des mousses faites avec CO₂. Il faut noter qu'il en est de même concernant l'effet antimousse (Figure IV-31) qui est plus significatif avec le CO₂. Ces différences suivant la nature du gaz confirment l'intérêt de tester les additifs avec un système le plus représentatif possible des conditions de champ.

Tableau IV-12 Tableau récapitulatif des performances des additifs sur le pétrole M2 + 40 ppm de S2 et 5 bar de gaz. Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé

Gaz	Effet Antimousse?	EA (%)	Effet Démoussant?	ED I	ED II
CO ₂	✓	-41±3	✓✓	0,40±0,04	0,66±0,17
CH ₄	✓	-24±1	✓✓	0,55±0,02	0,87±0,09

7. Conclusion

Le test de démoissage par dépressurisation a été utilisé pour tester plusieurs pétroles de compositions et de propriétés physicochimiques différentes. Dans tous les cas, le modèle mathématique de type logistique utilisé pour la modélisation de la cinétique de cassage de la mousse comme pour l'évolution du liquide libre apparaît comme le plus approprié pour la modélisation empirique des données expérimentales.

Concernant l'étude du comportement moussant des pétroles, on a constaté que plus le fluide pétrolier (pétrole ou dilution de pétrole) est visqueux, plus la mousse formée est stable. D'autre part, la composition du pétrole joue également un rôle sur cette stabilité. Les pétroles contenant davantage de composés de nature tensioactive (comme les asphaltènes et les résines) tendent à produire des mousses plus stables. Il en va de même pour la moussabilité, puisqu'on constate que plus la concentration en composés dits tensioactifs est importante, plus on forme de mousse. Dans tous les cas, les mousses produites par dépressurisation sont humides avec des bulles sphériques ou quasi-sphériques.

Le type de gaz et la pression de saturation sont des paramètres qui jouent sur la stabilité et la moussabilité des systèmes. De façon générale, plus la pression de saturation est élevée, plus la mousse est stable. Par contre, on n'observe pas de relation directe entre l'augmentation de la pression de saturation et la quantité de mousse créée. Pour des pétroles à faible concentration en composés tensioactifs (comme le Z1), l'indice de moussabilité reste constant quelle que soit la pression de saturation (entre 5 et 15 bar) pour le cas du CO₂. En revanche, dans le cas du pétrole M2, la présence des composants basiques dans le milieu liquide a vraisemblablement comme conséquence une réduction de la moussabilité avec la pression. Si on compare l'effet du type de gaz (CO₂ et CH₄ à 5 bar) dans le pétrole M2, on constate que le CO₂ donne des quantités de mousse supérieures à celles obtenues avec le CH₄ mais, cependant la stabilité des mousses produites avec CH₄ est supérieure à celles avec CO₂.

L'étude de l'action de différents additifs chimiques antimousse ou démoissants (silicones PDMS, silicones PDMS-OH et fluorosilicones) sur le comportement des mousses pétrolières, a permis de mettre en évidence des modes d'action différents. Pour étudier ces effets et

classer les additifs selon leur efficacité en tant qu'antimousse ou démoissant, on a défini deux paramètres : l'effet antimousse, EA et l'effet démoissant, ED. Nous avons mis clairement en évidence la spécificité du couple système pétrolier/additif, et nous avons montré que l'on peut aisément sélectionner l'additif le plus pertinent en utilisant la méthodologie développée.

Dans le chapitre suivant, nous allons tenter d'analyser et d'interpréter plus en détail ces résultats expérimentaux en fonction des caractéristiques physiques, chimiques et physico-chimiques des différents systèmes étudiés.

Chapitre V. ANALYSE DES RESULTATS

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

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

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

1.1. Effet des propriétés des pétroles

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

Tableau V-1 Propriétés physicochimiques des pétroles et dilutions testés

Pétrole	$\rho^{20^{\circ}\text{C}}$ (kg/m³)	$\mu^{20^{\circ}\text{C}}$ (mPa.s)
F	858	21
Z1	890	37
Z2	906	76
M1	921	173
M2	921	185
DS1	911	189
DS2	904	145
DH1	896	139
DH2	888	97

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

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

1.1.1. Analyse du temps de vie de la mousse

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

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

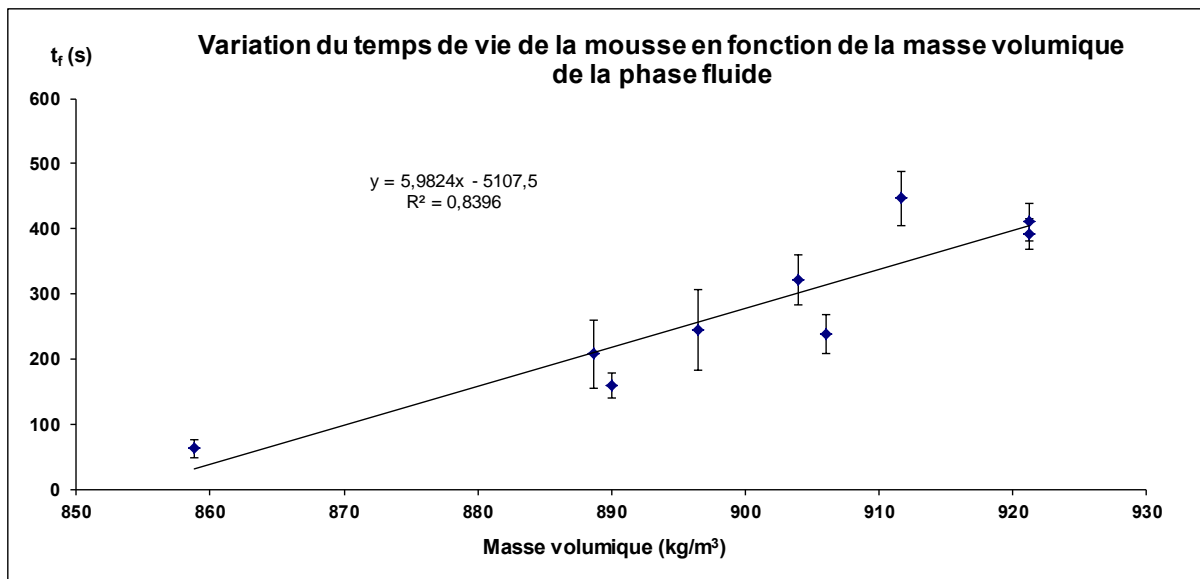


Figure V-1 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO_2

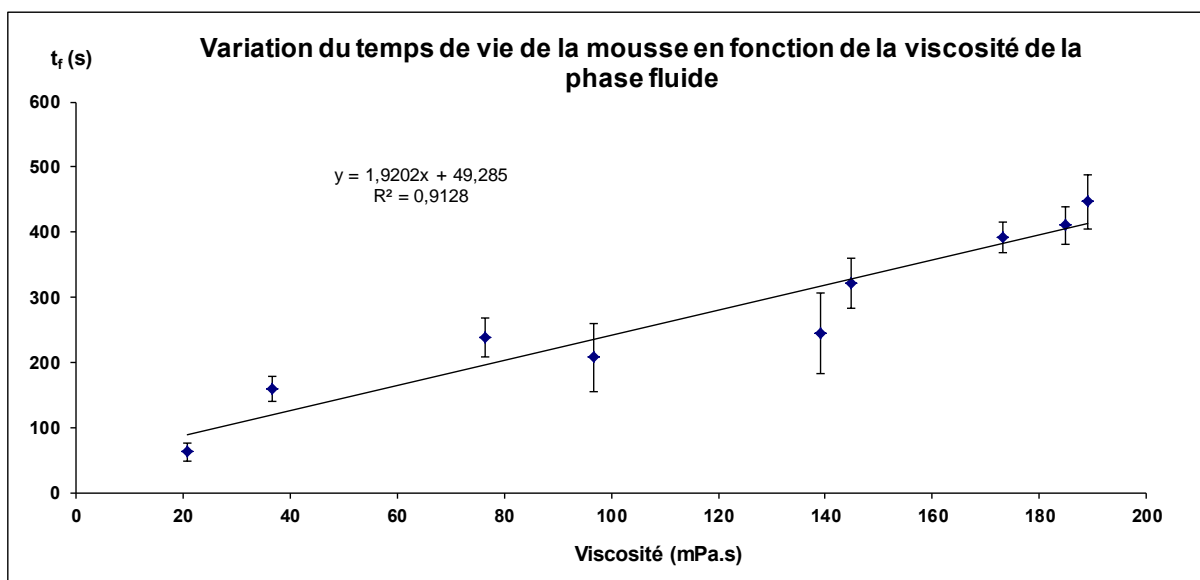


Figure V-2 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO_2

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

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

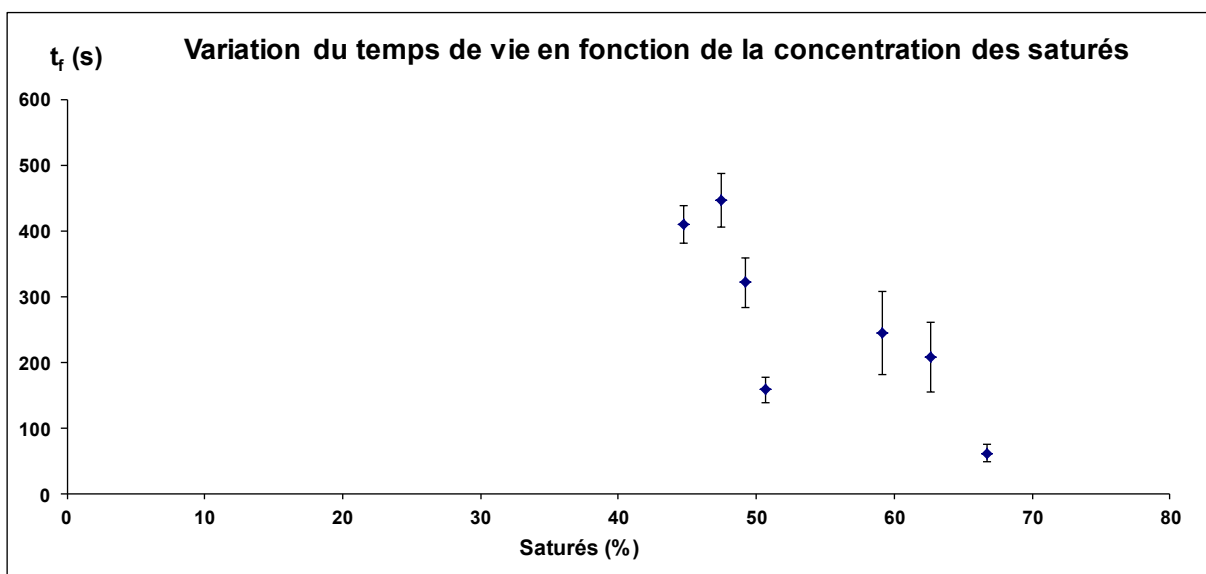


Figure V-3 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des saturés dans la phase fluide et 5 bar de CO_2

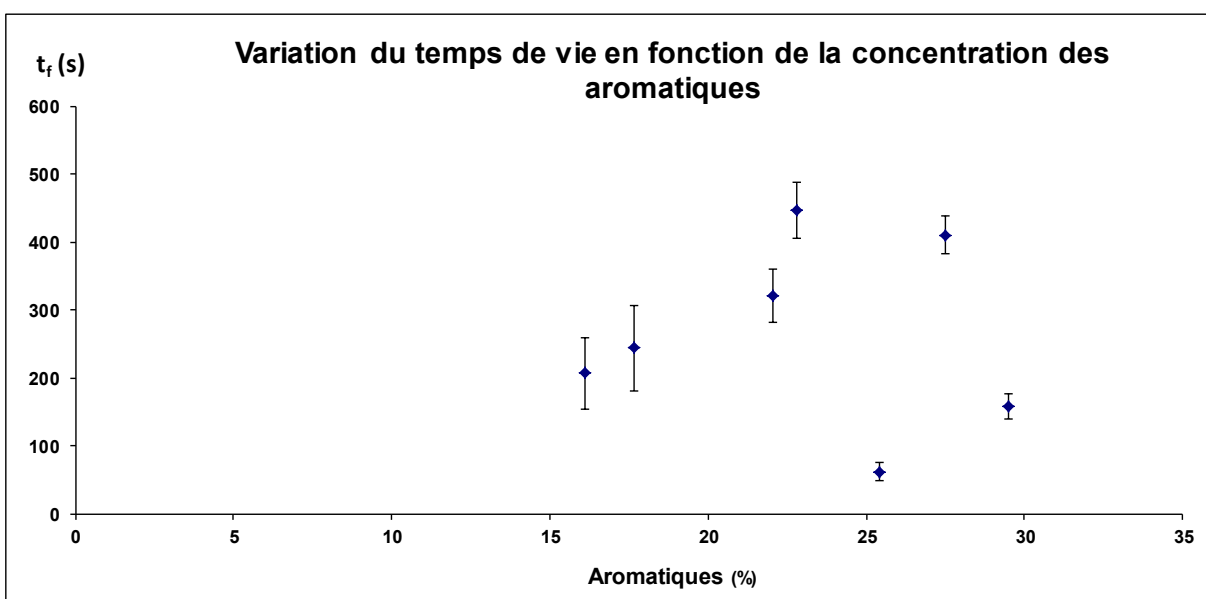


Figure V-4 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des aromatiques dans la phase fluide et 5 bar de CO_2

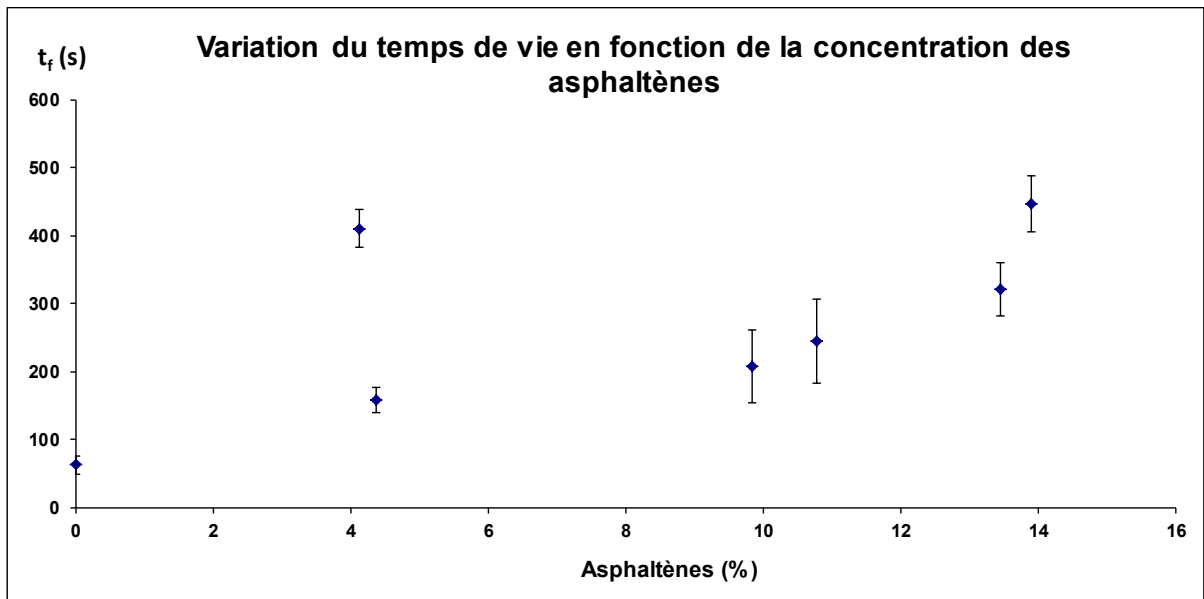


Figure V-5 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des asphaltènes dans la phase fluide et 5 bar de CO₂

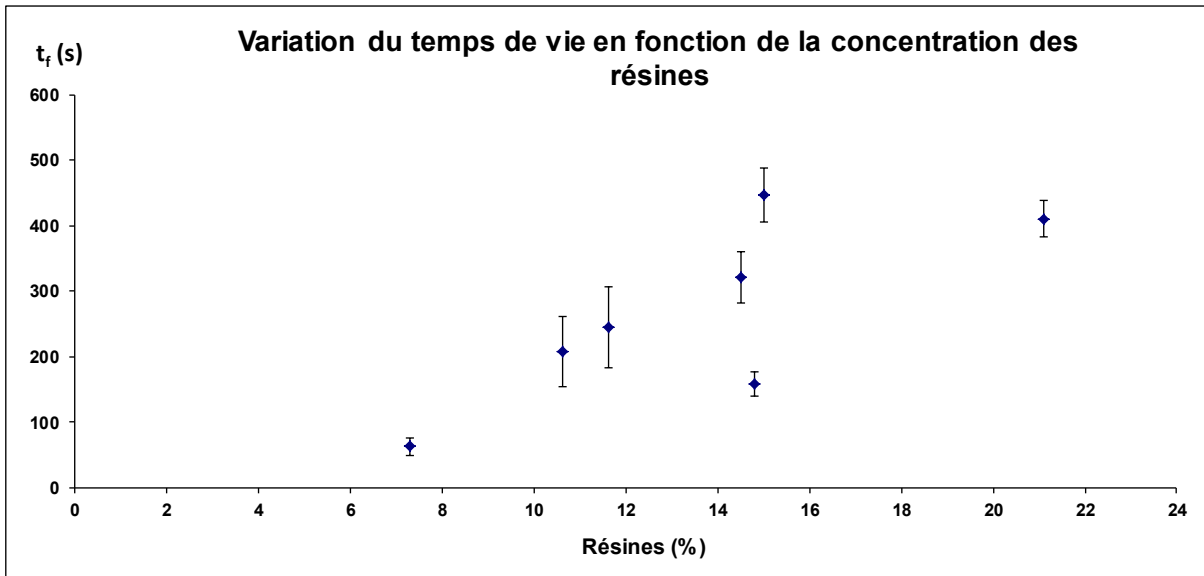


Figure V-6 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des résines dans la phase fluide et 5 bar de CO₂

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

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

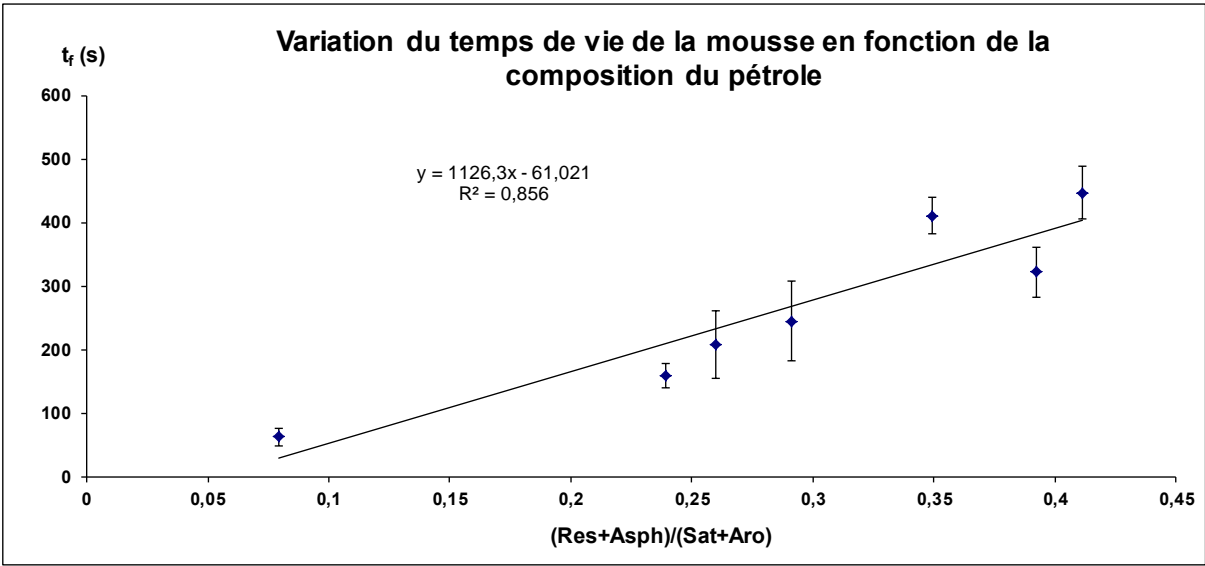


Figure V-7 Variation du temps de vie de la mousse en fonction du ratio (résines+asphaltènes)/(saturés+aromatiques) pour les différents fluides pétroliers et 5 bar de CO₂

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

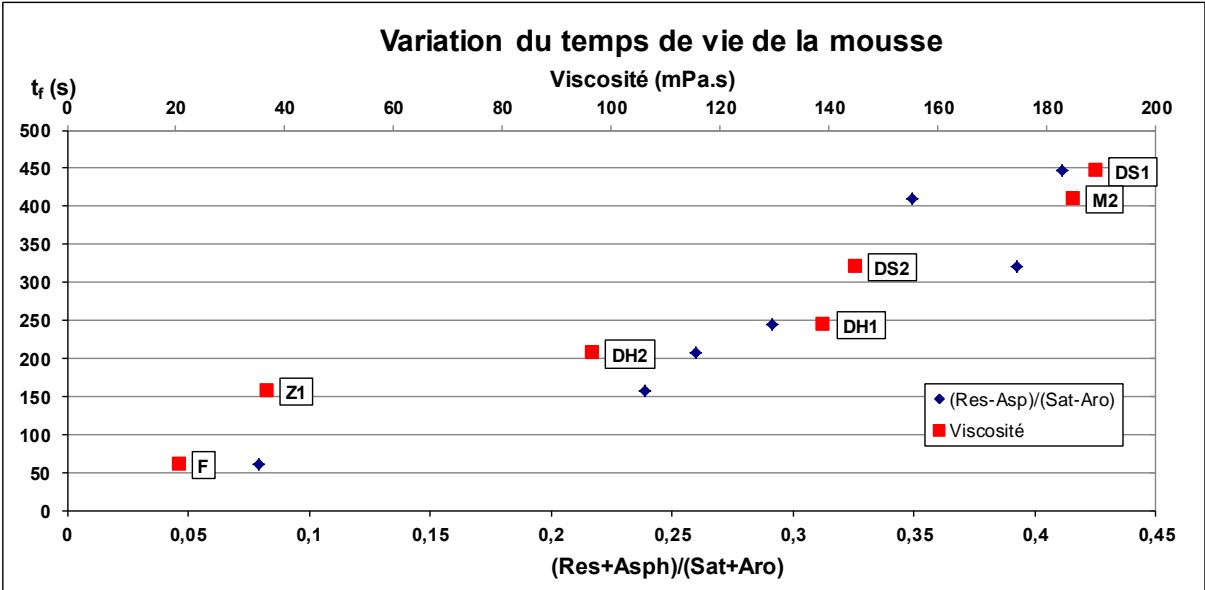


Figure V-8 Comparaison de l'évolution du temps de vie des mousses en fonction de la composition et de la viscosité des pétroles et 5 bar de CO₂ (à l'exception de Z2 et M1 dont on ne connaît pas la composition)

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

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

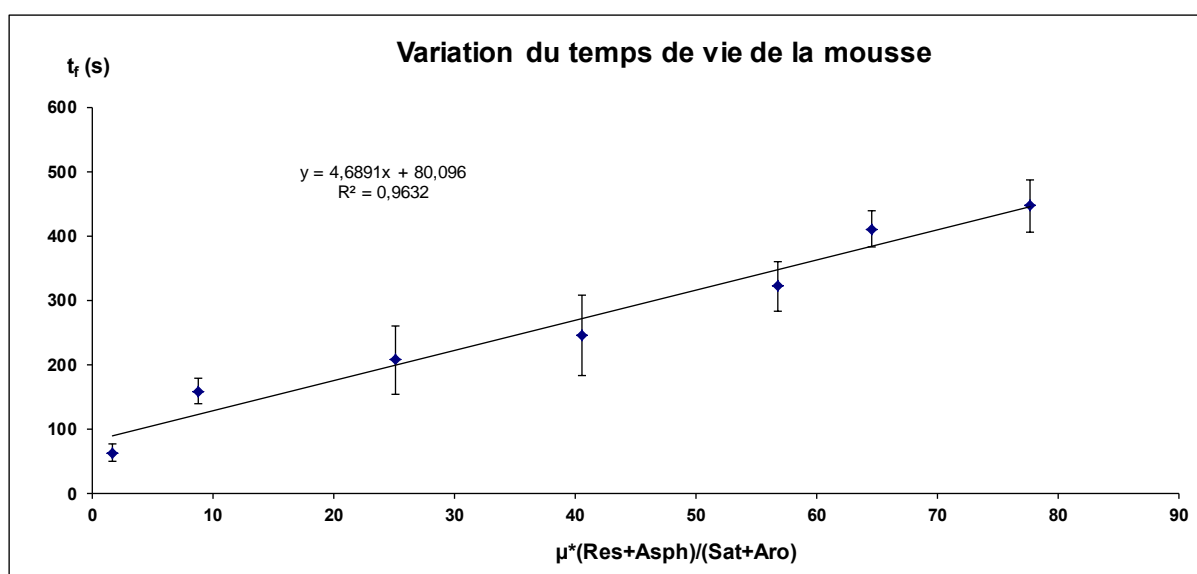


Figure V-9 Variation de la stabilité de la mousse en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole

1.1.2. Analyse de la moussabilité des pétroles

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

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

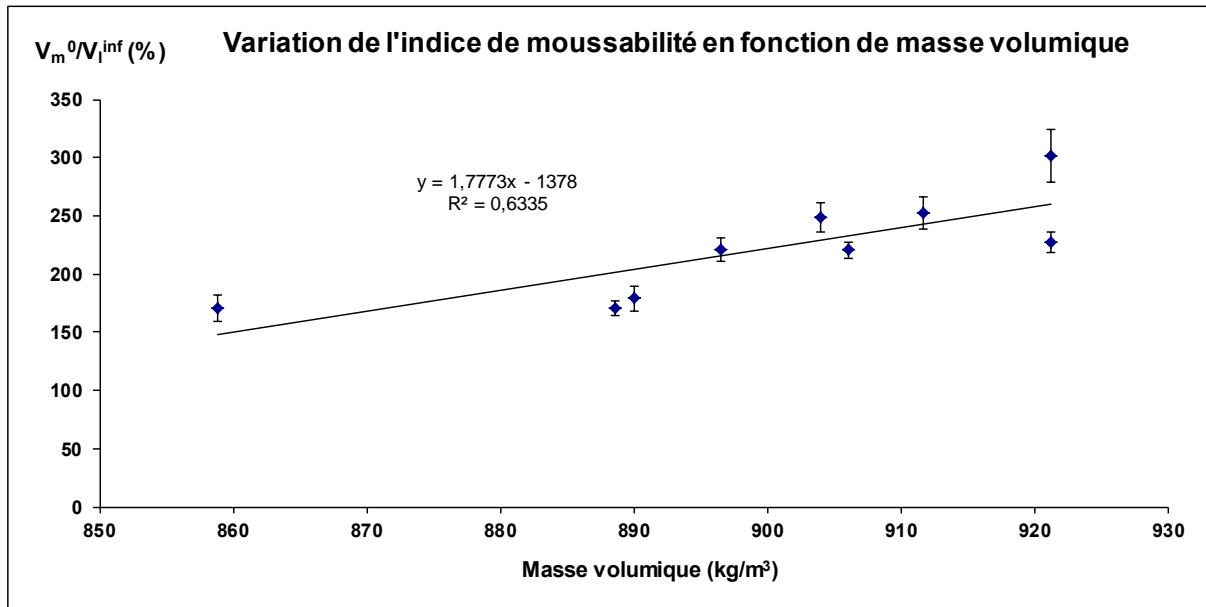


Figure V-10 Variation de l'indice de moussabilité en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO_2

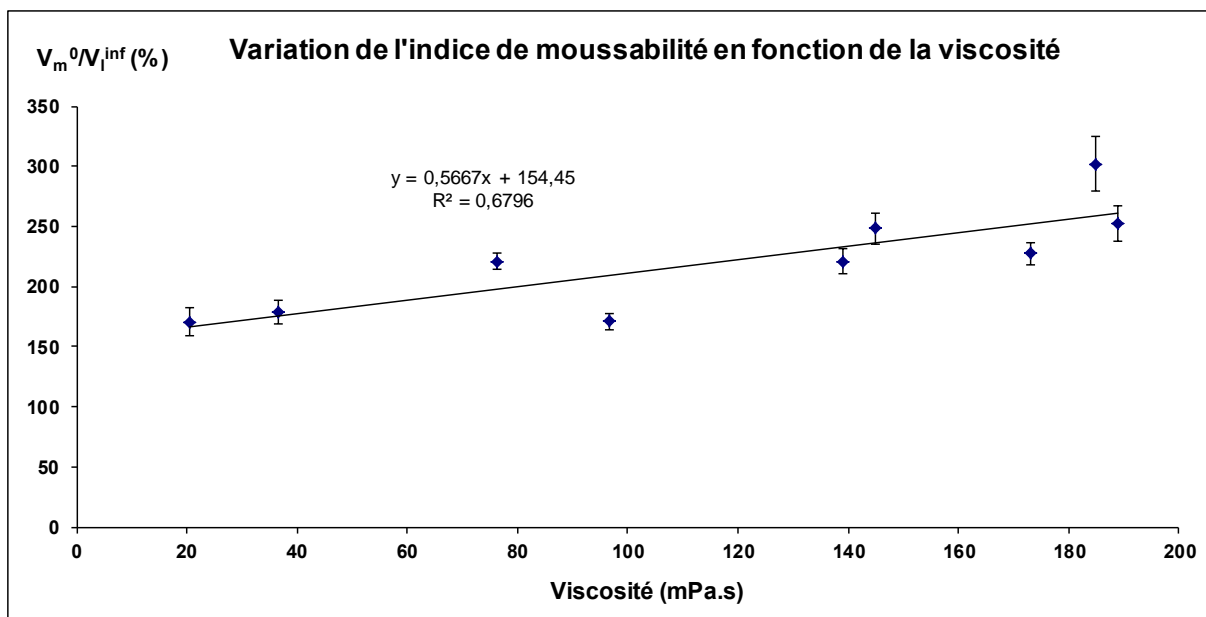


Figure V-11 Variation de l'indice de moussabilité en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO_2

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

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

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

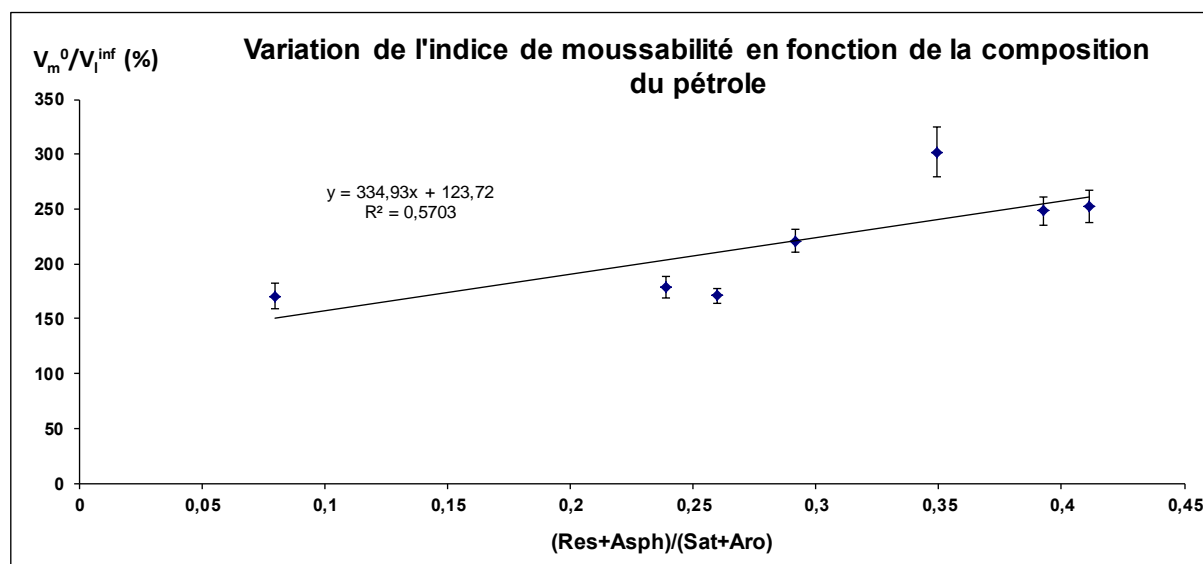


Figure V-12 Variation de l'indice de moussabilité en fonction du ratio (résines+asphaltènes)/(saturés+aromatiques) pour les différents fluides pétroliers et 5 bar de CO₂

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

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

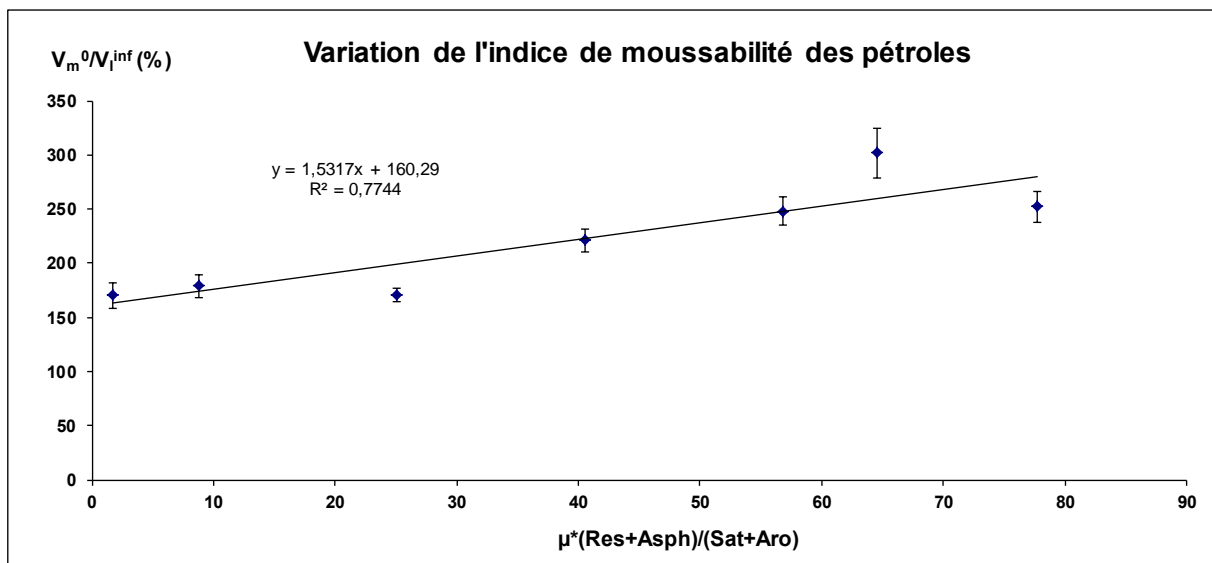


Figure V-13 Variation de l'indice de moussabilité en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole

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

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

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

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

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

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



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

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

Tableau V-3 Solubilité des gaz dans les pétroles (Sm^3/m^3)

	Pétrole Z1			Pétrole M2					
	PVT Flow			PVT Flow			Réacteur		
	5 bar	10 bar	15 bar	5 bar	10 bar	15 bar	5 bar	10 bar	15 bar
CO₂	4,5	10,7	17,4	3,9	9,1	14,7	5,6	10,6	15,9
CH₄	1,7	3,9	6,1	1,4	3,2	5,0	2,5	5,1	7,0
N₂	0,5	1,1	1,8	0,4	0,9	1,5	-	-	-

Dans ce tableau on voit que les ordres de grandeur obtenus d'après la simulation comme avec les essais en réacteur sont similaires, donc cela va nous permettre d'utiliser les données de solubilité obtenues avec la simulation de façon comparative. Si on regarde la solubilité des différents gaz dans les pétroles Z1 et M2, on confirme que l'azote n'est presque pas soluble dans les pétroles (comme on l'avait déjà vérifié dans les essais préliminaires de moussage). Par contre, on voit aussi que dans les deux cas, le CO₂ est plus soluble que le CH₄, ce qui a également été vérifié dans les expériences faites avec le réacteur avec le pétrole M2.

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

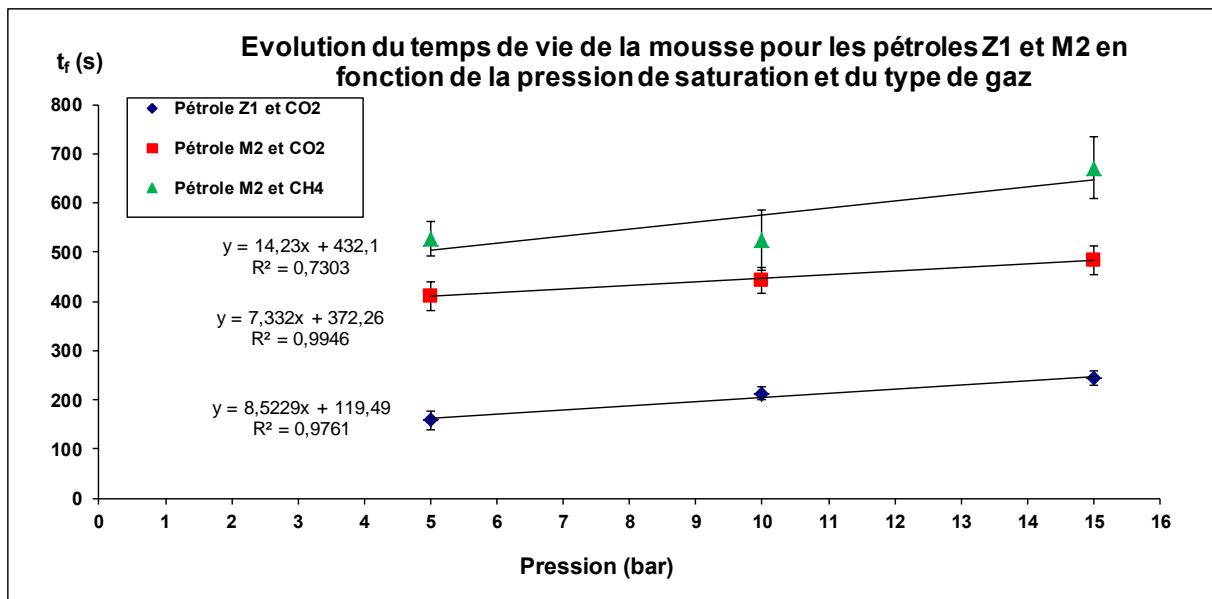


Figure V-15 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la pression de saturation

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

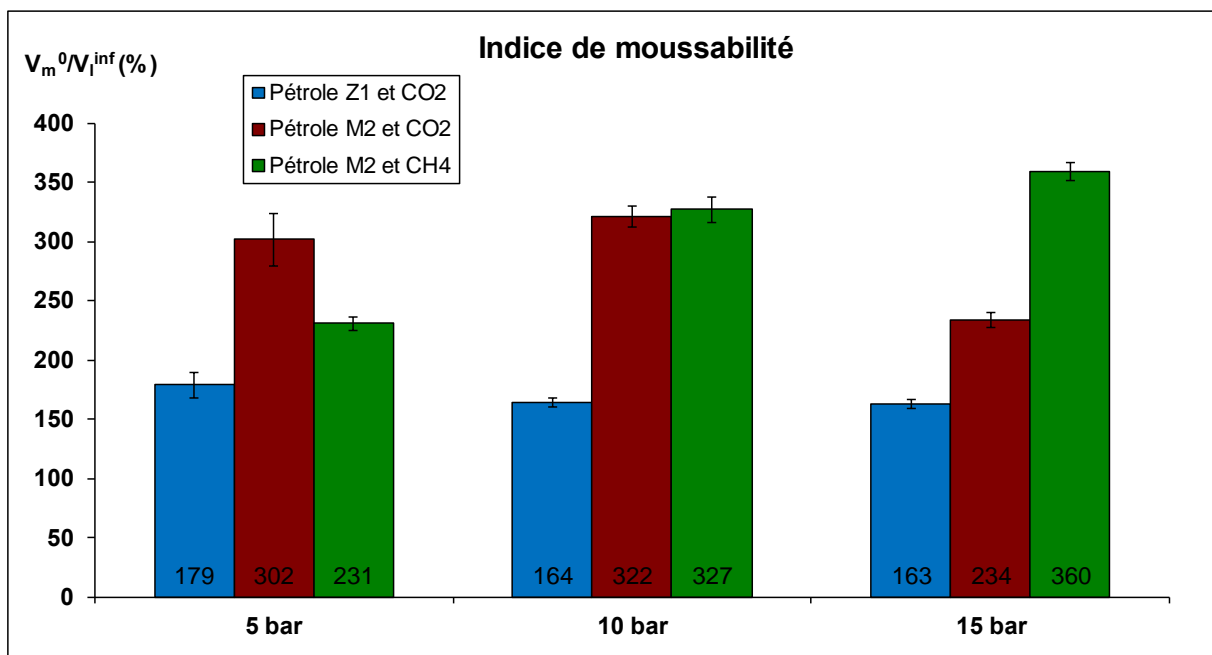


Figure V-16 Variation de l'indice de moussabilité des pétroles Z1 et M2 en fonction de la pression avec différents gaz

Sur cette figure on observe trois tendances très différenciées. La première correspond au pétrole Z1 avec le CO₂. On peut voir que la valeur de l'indice reste presque constante. Cet effet peut être expliqué par une limite physique de ce pétrole à créer plus de mousse (dans un

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

Si on observe maintenant les valeurs correspondant aux essais réalisés avec le pétrole M2 et le CH₄, on voit que plus la pression augmente, plus le système forme de mousse, comportement logique si le système n'est pas limité par un effet de la composition (comme c'est le cas du pétrole Z1). En revanche, si on analyse les essais faits avec le CO₂, on constate une réduction de la moussabilité en augmentant la pression de saturation. Cependant les valeurs de solubilité du CO₂ (Tableau V-3), montrent, comme attendu logiquement, que la quantité de gaz dissous dans le pétrole augmente avec la pression de saturation du système. Il faut cependant noter que le CO₂ est un gaz acide de type Lewis et donc cette diminution pourrait être expliquée par la présence d'une quantité significative de composants basiques dans ce pétrole (TBN=2,6 mg KOH/g), qui peuvent réagir avec le CO₂ à partir d'une certaine concentration dans le brut. Cette diminution n'a pas été constatée dans le cas du pétrole Z1 et on note en effet que la quantité de ces produits basiques est beaucoup moins importante que dans le cas du pétrole M2 (la valeur du TBN du pétrole Z1 est inférieure à 0,5 mg KOH/g).

Finalement, si on compare les valeurs de solubilité avec les valeurs de l'indice de moussabilité, il n'est pas possible d'établir une corrélation directe. Même si la solubilité du gaz est un paramètre important pour le comportement des mousses de pétroles faites par dépressurisation, la nature complexe du système rend très difficile l'interprétation. On a vu que dans certains pétroles, l'augmentation de la pression de saturation a seulement un effet sur la durée de vie de la mousse (comme le cas du pétrole Z1) mais pas d'effet sur la moussabilité, vraisemblablement à cause de la composition. Par contre, dans d'autres cas, le type de gaz joue aussi un rôle important. Plus le gaz est soluble dans le fluide, plus on forme de mousse mais, il faut noter que certains composants du pétrole peuvent interagir avec le gaz (comme dans le cas du CO₂ et du pétrole M2) et diminuer la moussabilité.

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

1.3.1. Tension superficielle

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

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

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

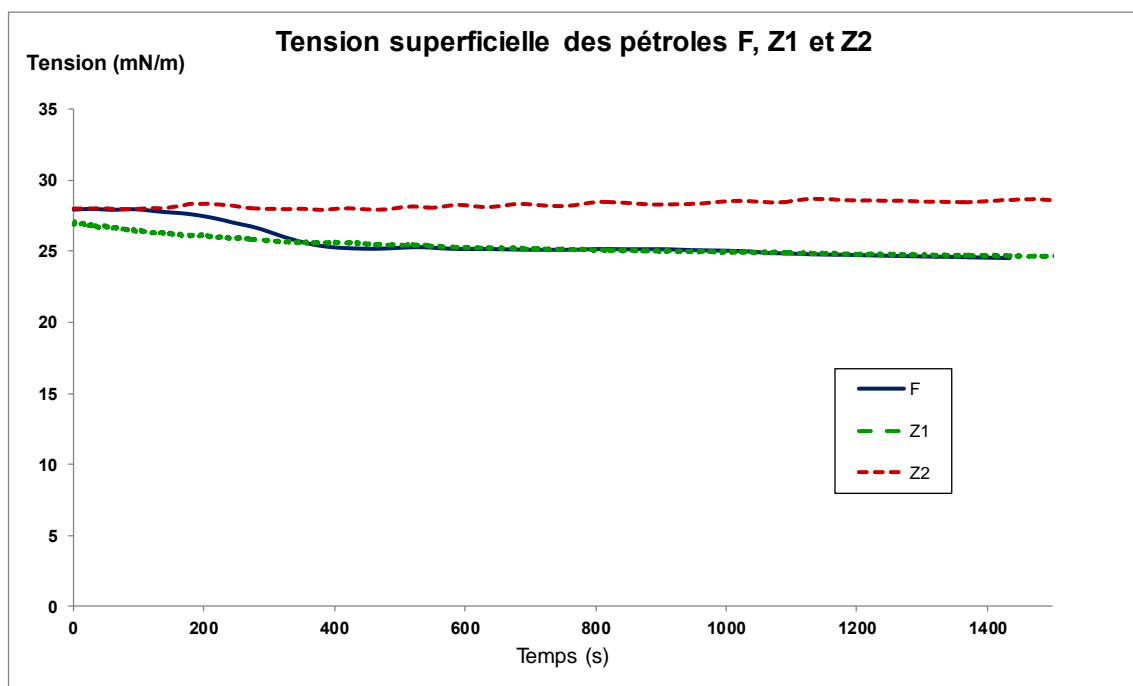


Figure V-17 Evolution de la tension superficielle des pétroles F, Z1 et Z2 en fonction du temps

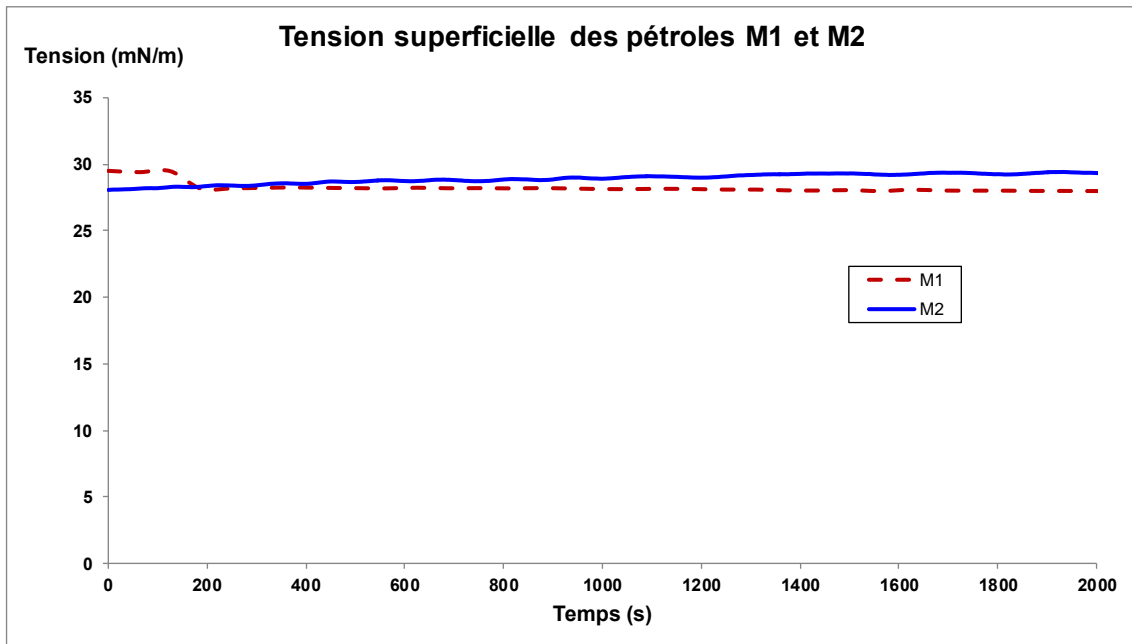


Figure V-18 Evolution de la tension superficielle des pétroles M1 et M2 en fonction du temps

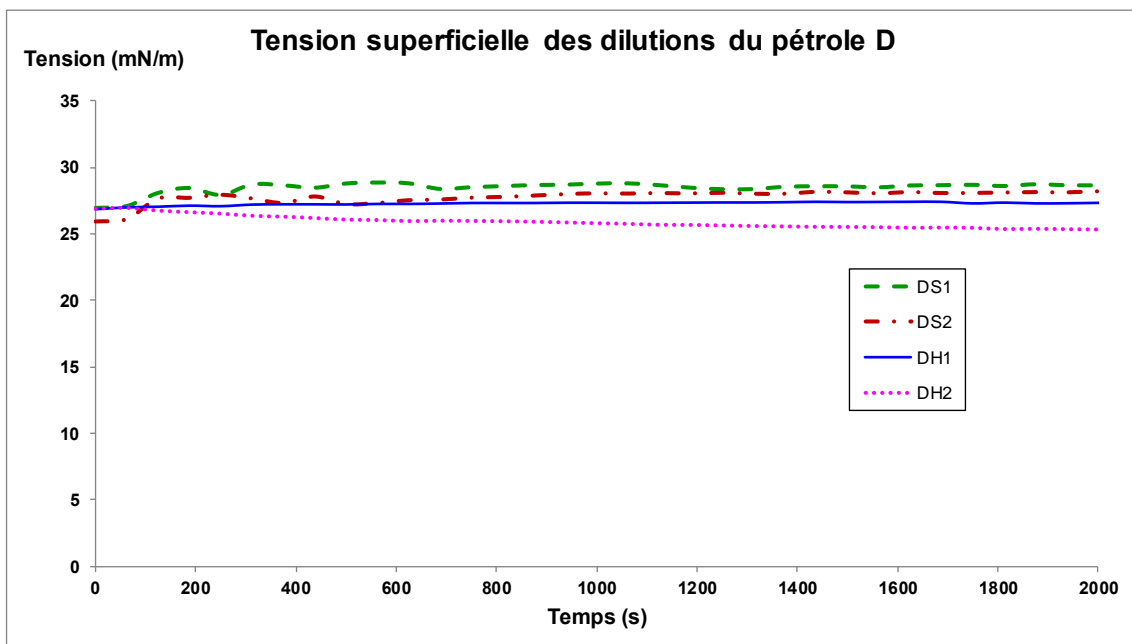


Figure V-19 Evolution de la tension superficielle des dilutions DS1, DS2, DH1 et DH2 en fonction du temps

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

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

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

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

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

1.3.2. Rhéologie interfaciale

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

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

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

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

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

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

Pétrole	T_{crist} des paraffines (°C)
F	29±1
Z1	13±1
Z2	15±1
M1	13±1
M2	11±1

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

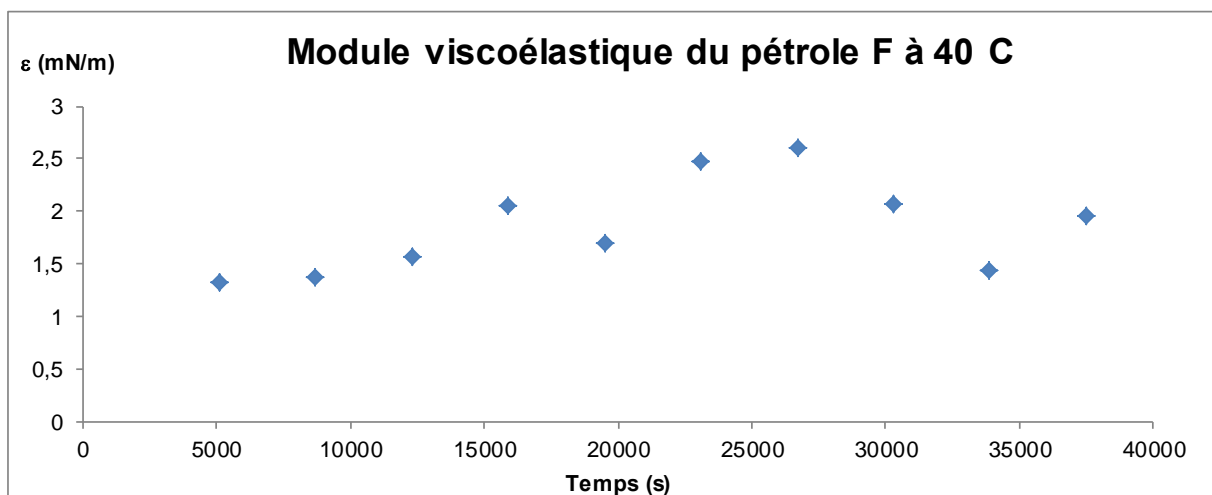


Figure V-20 Module viscoélastique du pétrole F à 40°C

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

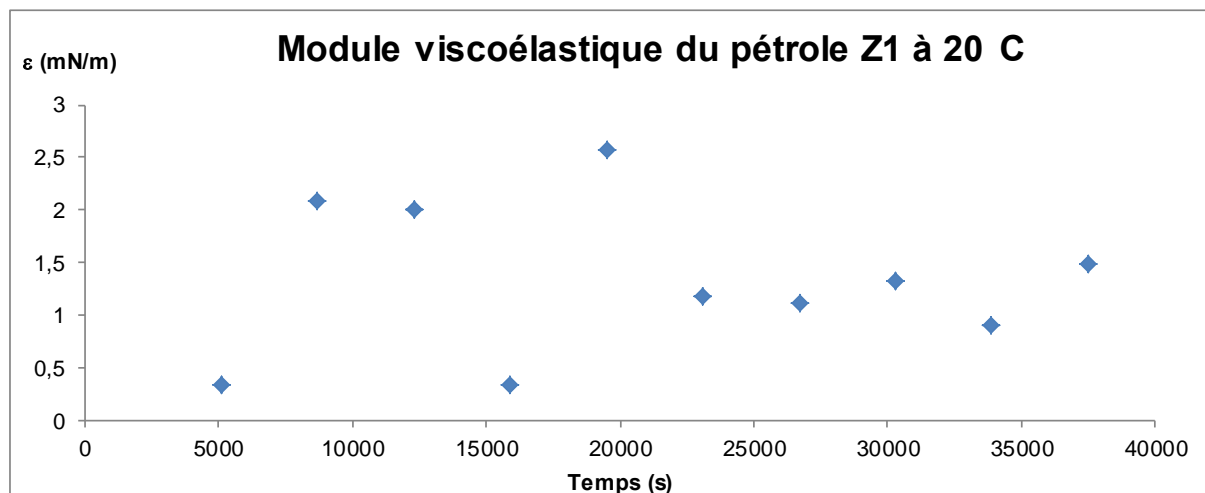


Figure V-21 Module viscoélastique du pétrole Z1 à 20°C

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

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

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

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

2. Le démoussage des pétroles

2.1. Etude de la courbe de démoussage

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

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

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

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

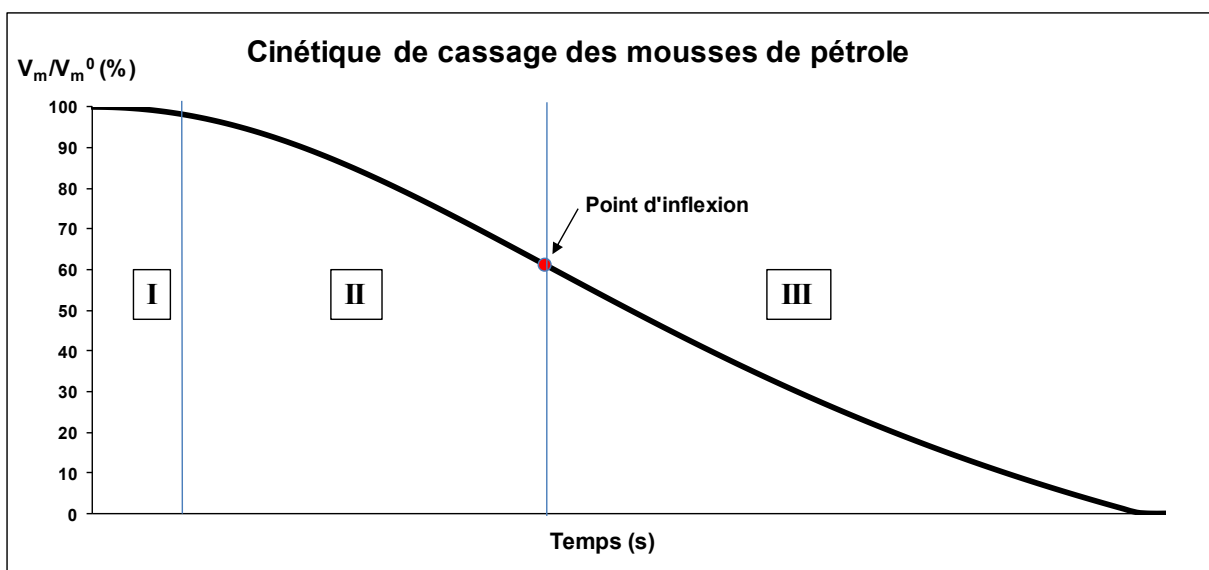


Figure V-22 Représentation schématique d'une courbe de cinétique de cassage

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

2.2. Vitesses de cassage

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

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

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

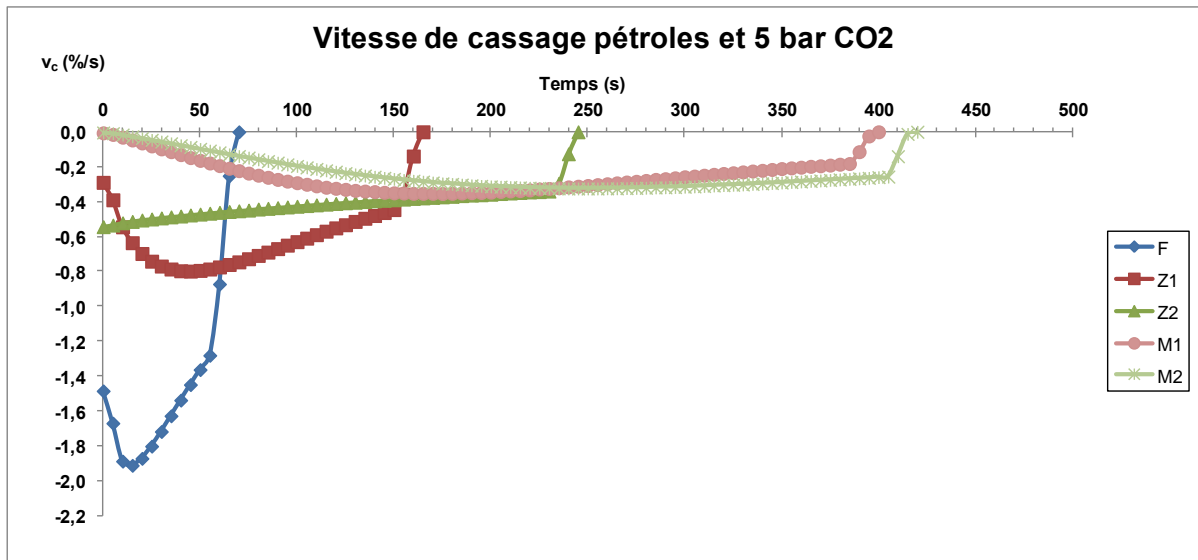


Figure V-23 Vitesses de cassage des pétroles et 5 bar de CO₂

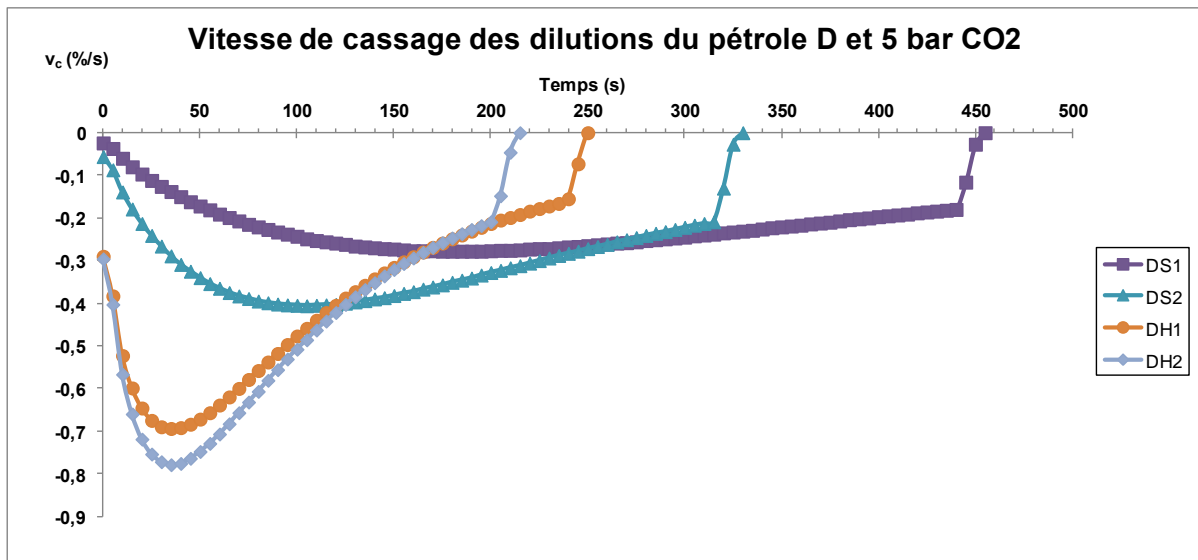


Figure V-24 Vitesses de cassage des dilutions du pétrole D et 5 bar de CO₂

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

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

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

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

Tableau V-6 Vitesses de cassage des pétroles

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

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

- **Vitesse initiale de cassage**

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

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

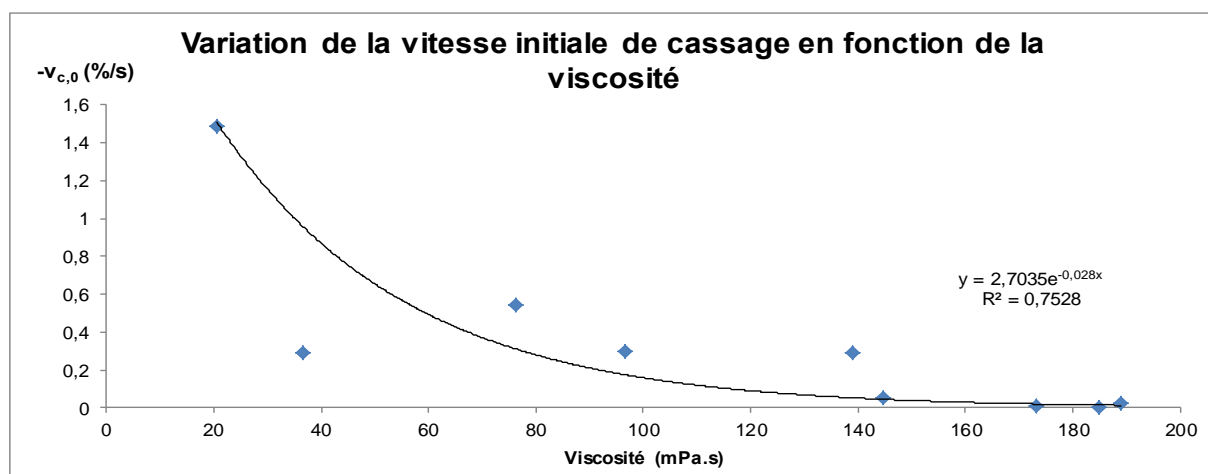


Figure V-25 Variation de la vitesse initiale en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO₂

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

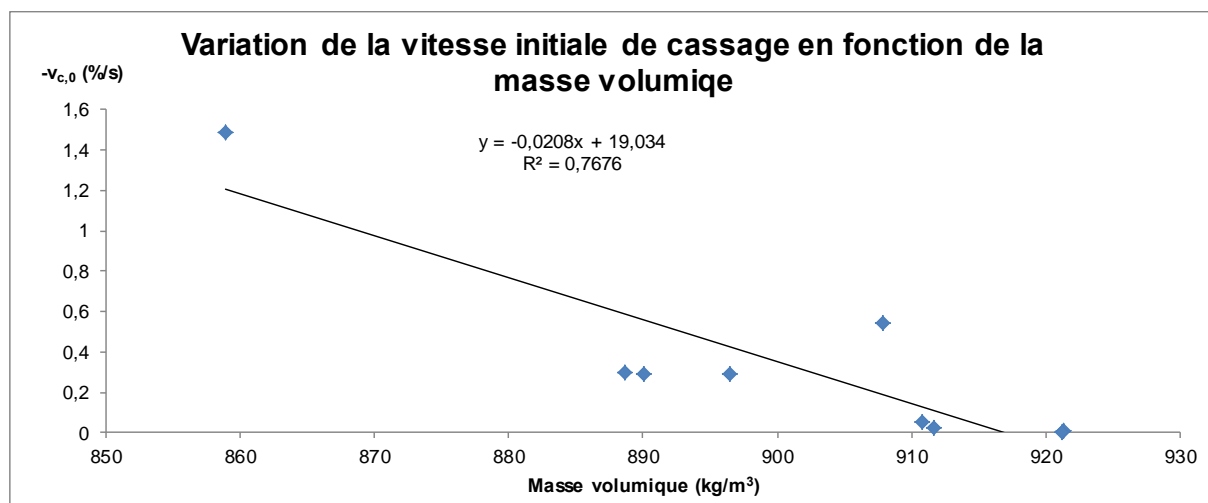


Figure V-26 Variation de la vitesse initiale en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO₂

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

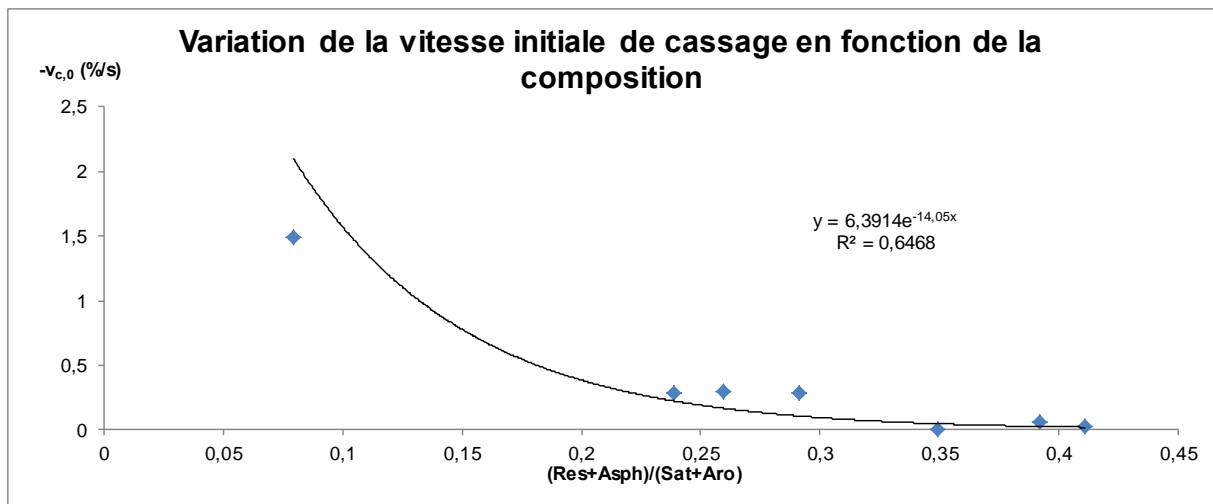


Figure V-27 Variation de la vitesse initiale en fonction de la composition du pétrole et 5 bar de CO_2

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

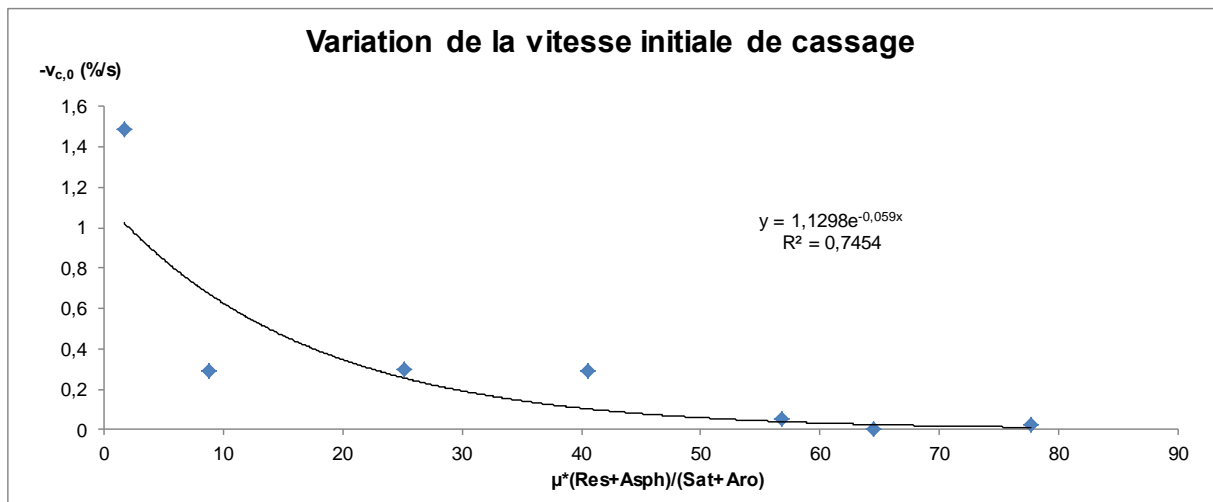


Figure V-28 Variation de la vitesse initiale en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole

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

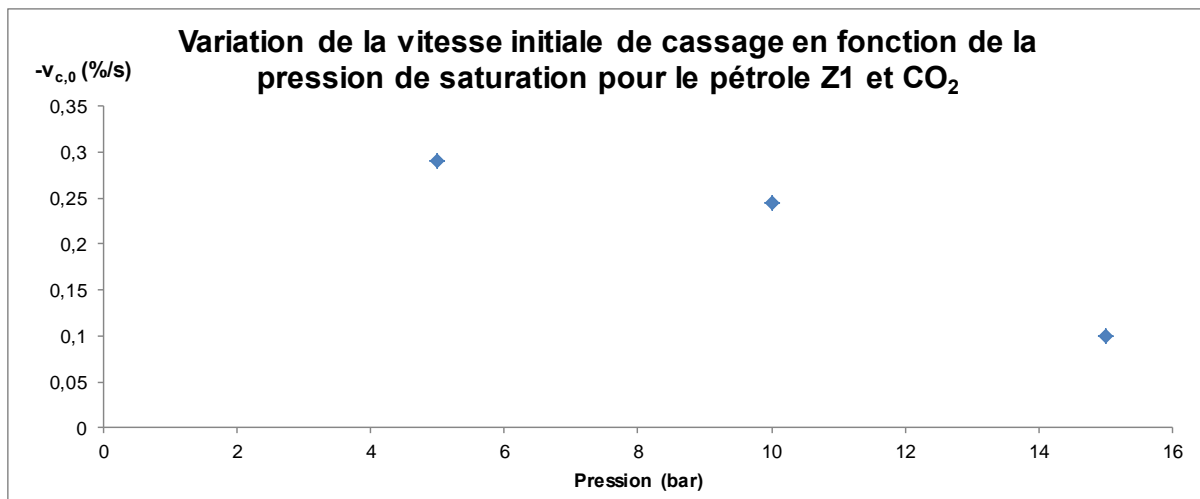


Figure V-29 Variation de la vitesse initiale en fonction de la pression de saturation dans le pétrole Z1 et CO₂

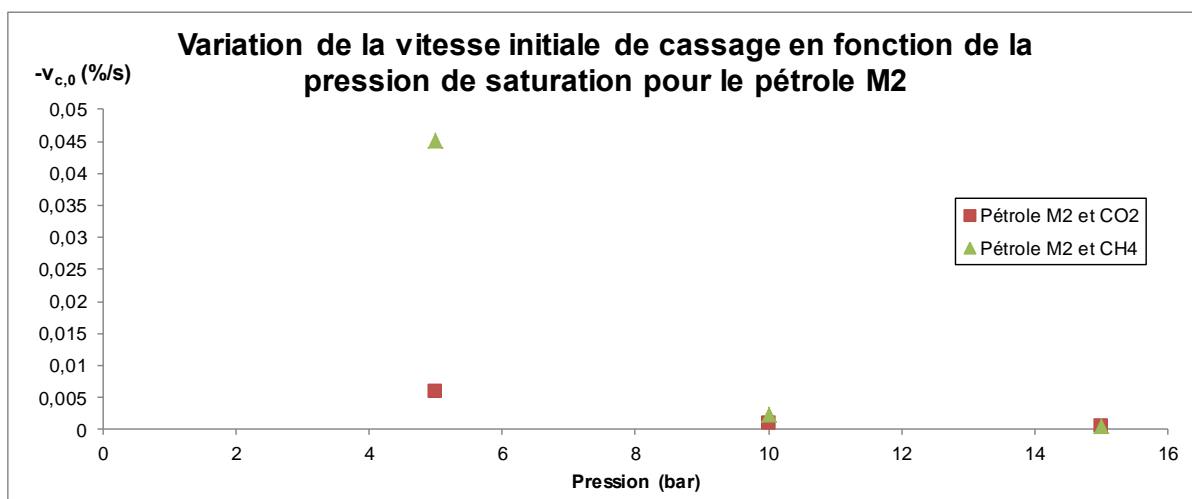


Figure V-30 Variation de la vitesse initiale en fonction de la pression de saturation dans le pétrole M2 et différents gaz

Si on compare les Figures V-29 et V-30, on observe que les vitesses dans le pétrole M2 à la même pression de saturation du gaz sont plus faibles que dans le pétrole Z1 car sa viscosité est plus élevée. De plus, on voit clairement que les mousses faites avec le CH₄ comme gaz de saturation forment des mousses moins stables initialement. Cette différence est due à la différence de solubilité du gaz dans le fluide, comme on l'a vu précédemment (Tableau V-3). En effet, le CO₂ est plus soluble et donc la quantité de gaz dissous est plus importante par rapport au CH₄.

- **Vitesse maximale de cassage**

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

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

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

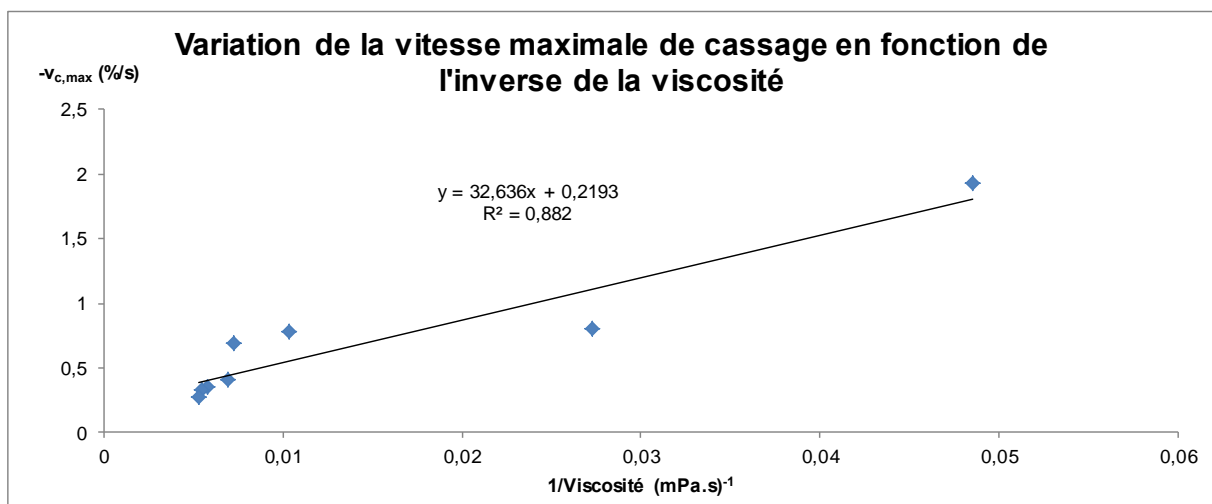


Figure V-31 Variation de la vitesse maximale en fonction de l'inverse de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO₂

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

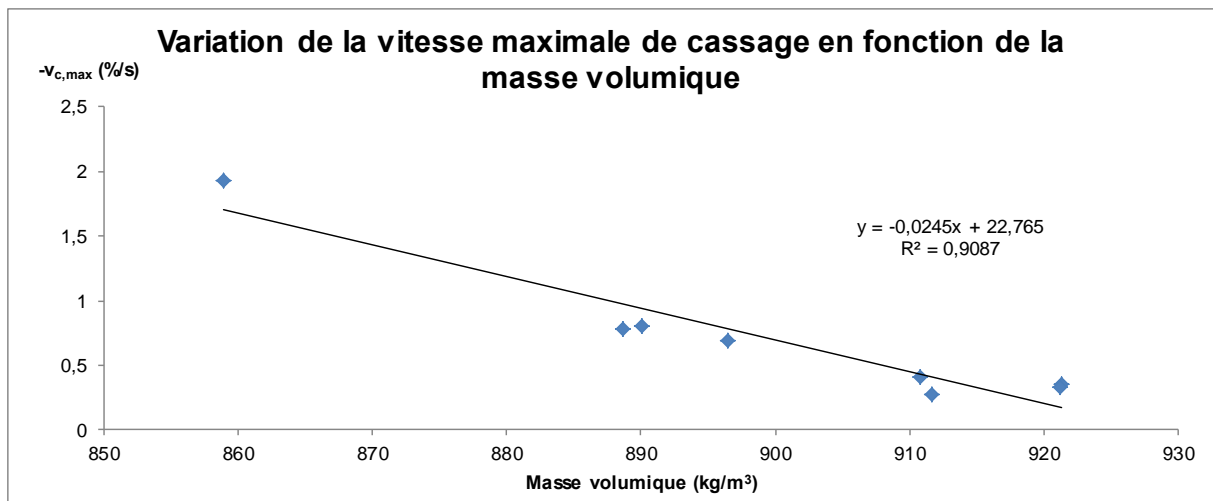


Figure V-32 Variation de la vitesse maximale en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO₂

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

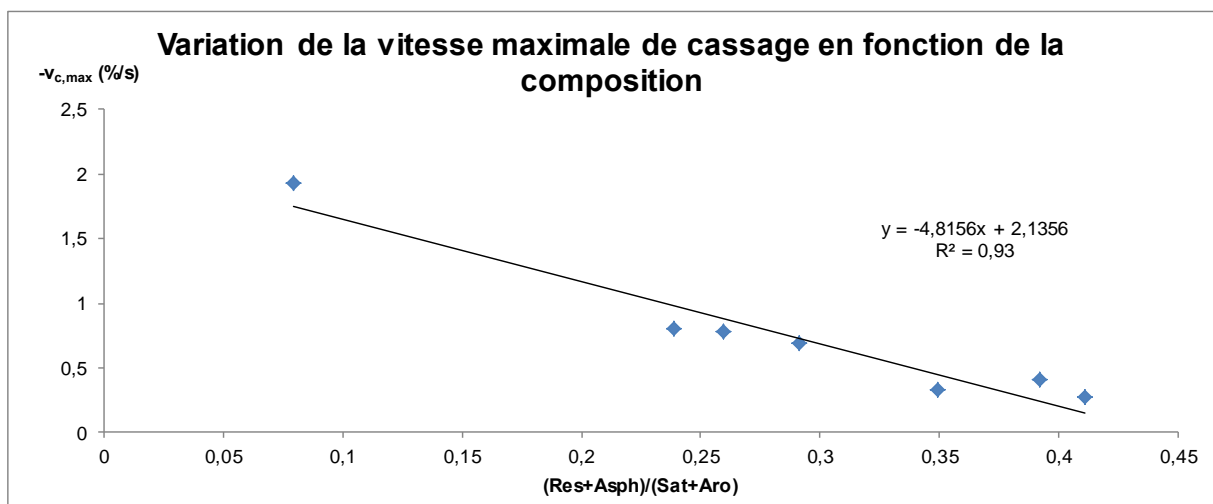


Figure V-33 Variation de la vitesse maximale en fonction de la composition du pétrole et 5 bar de CO₂

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

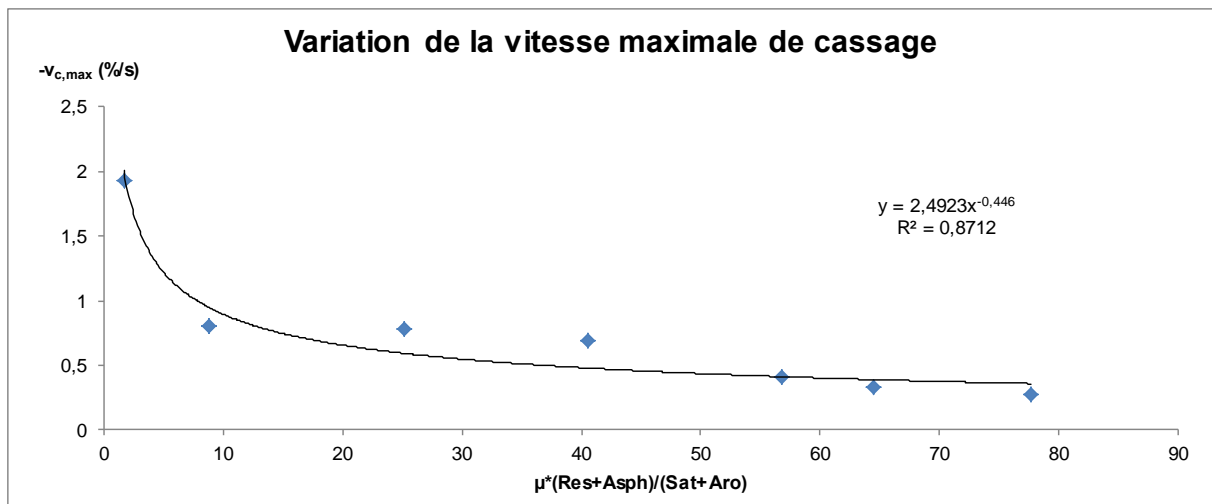


Figure V-34 Variation de la vitesse maximale en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole

- **Vitesse finale de cassage**

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

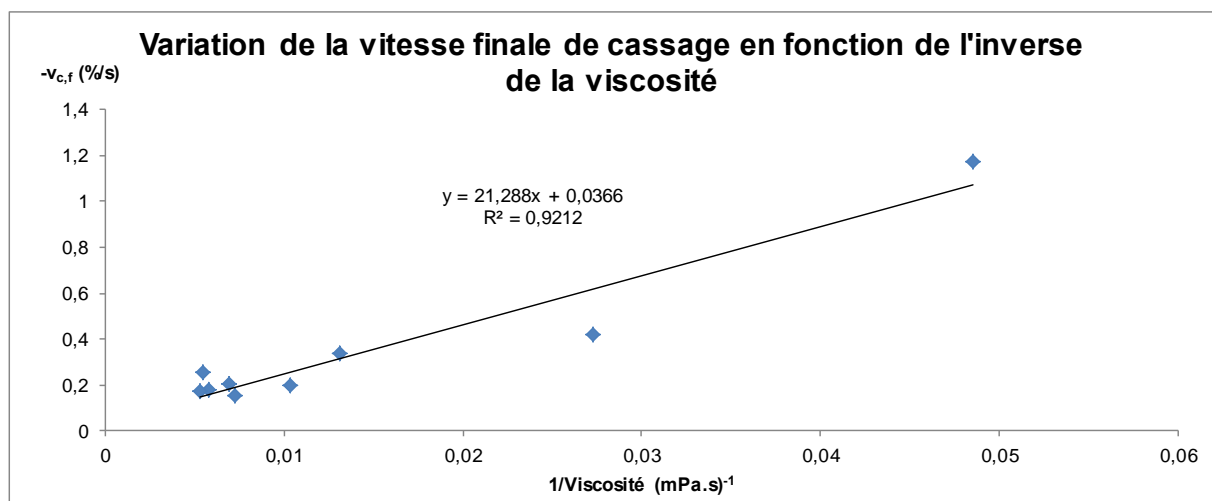


Figure V-35 Variation de la vitesse finale de cassage en fonction d'inverse de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO₂

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

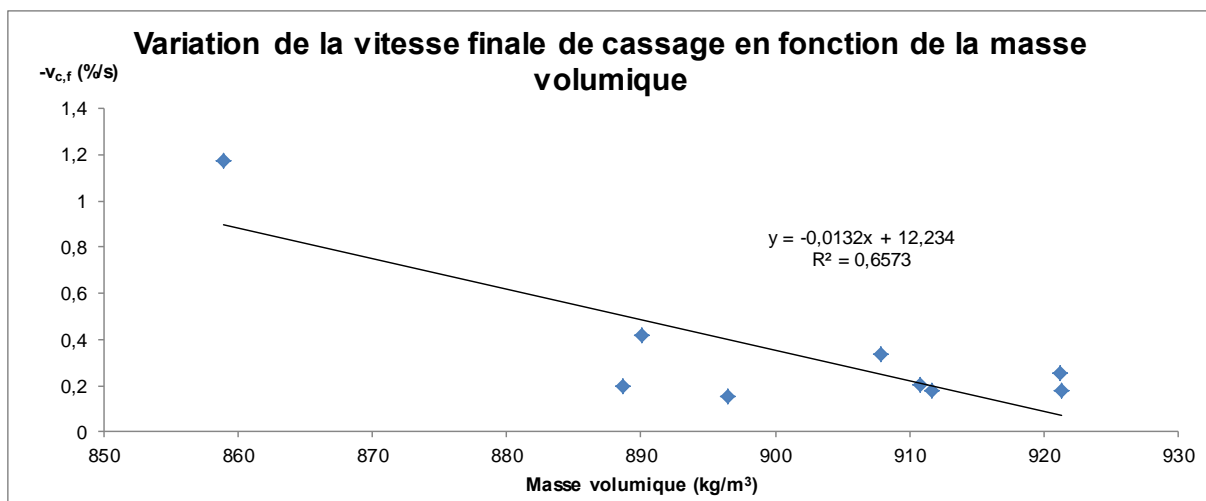


Figure V-36 Variation de la vitesse finale de cassage en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO₂

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

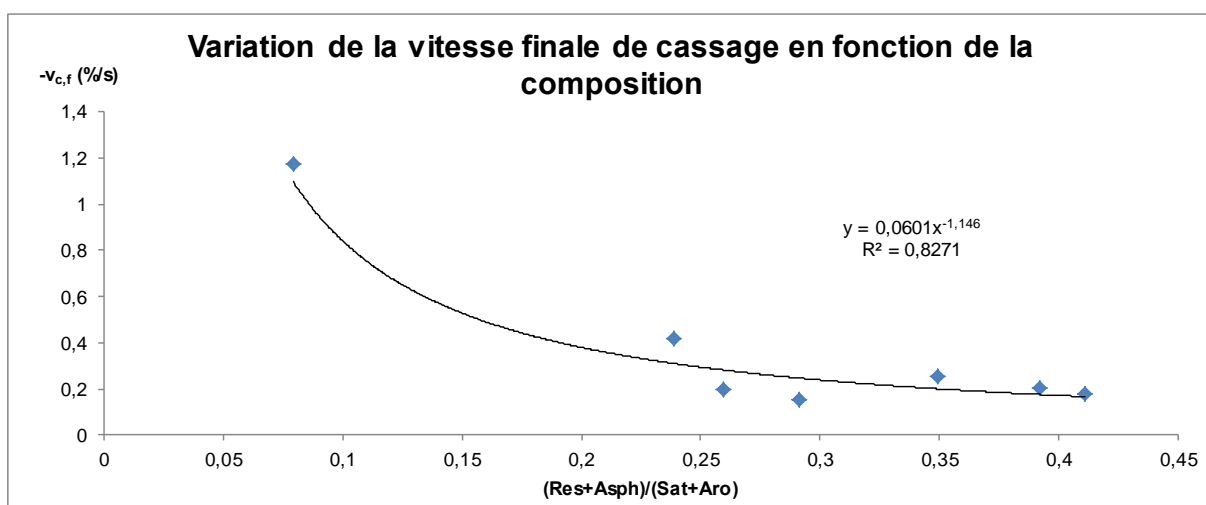


Figure V-37 Variation de la vitesse finale en fonction de la composition du pétrole et 5 bar de CO₂

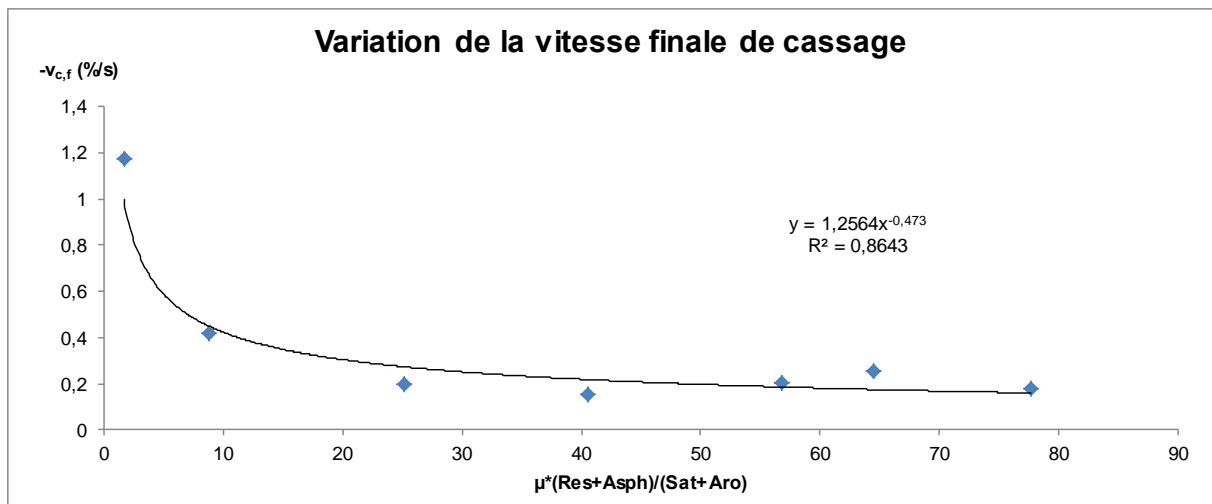


Figure V-38 Variation de la vitesse finale en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole

3. Cassage de la mousse par additifs chimiques

3.1. Mécanismes classiques de cassage des mousses par additifs chimiques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Additif	σ (mN/m)
S2	22,6±0,3
SOH1	24,0±0,2
FS1	21,7±0,3
S5	22,4±0,1

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

Additif	σ (mN/m)
S2	3,6±0,3
SOH1	2,0±0,1
FS1	1,5±0,3
S5	3,9±0,2

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2.1. Silicones PDMS (S1 à S4)

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

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

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

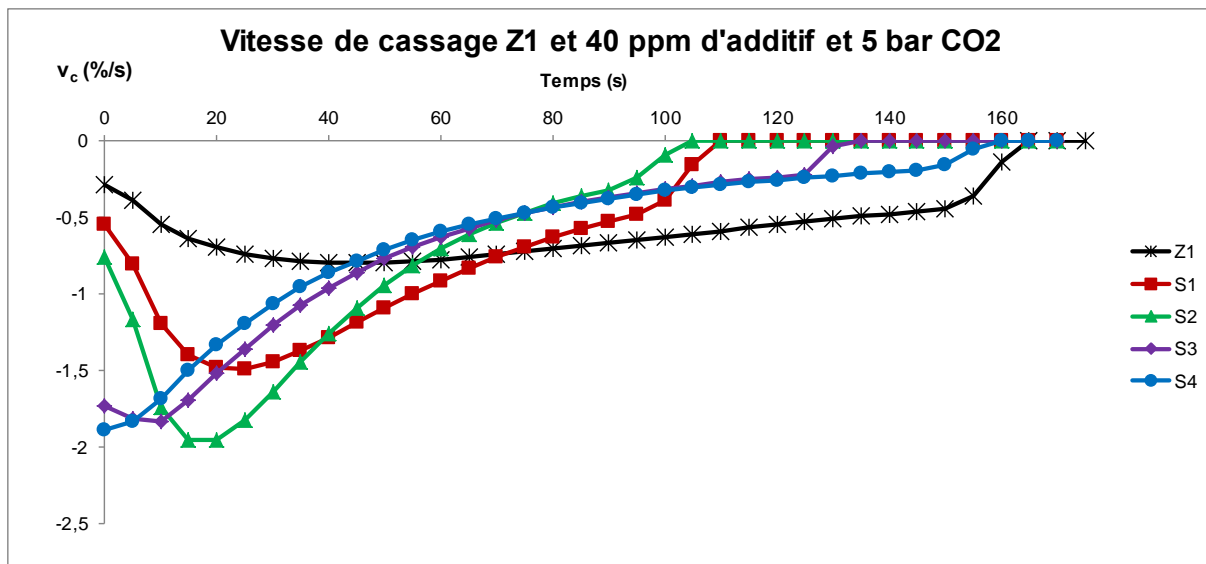


Figure V-39 Vitesse de cassage du pétrole Z1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO₂

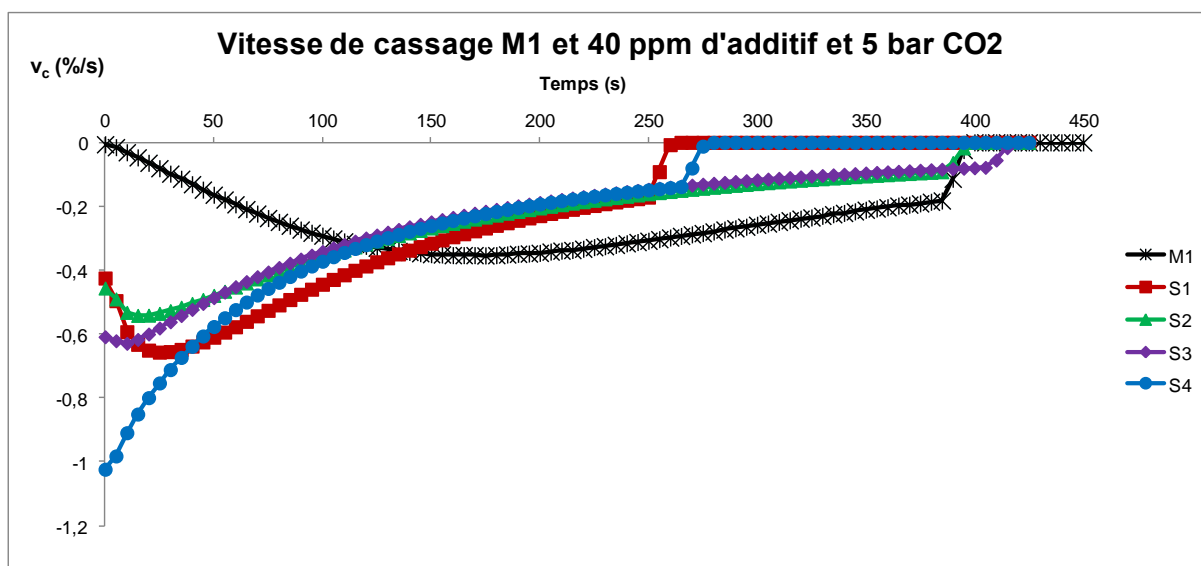


Figure V-40 Vitesse de cassage du pétrole M1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO₂

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

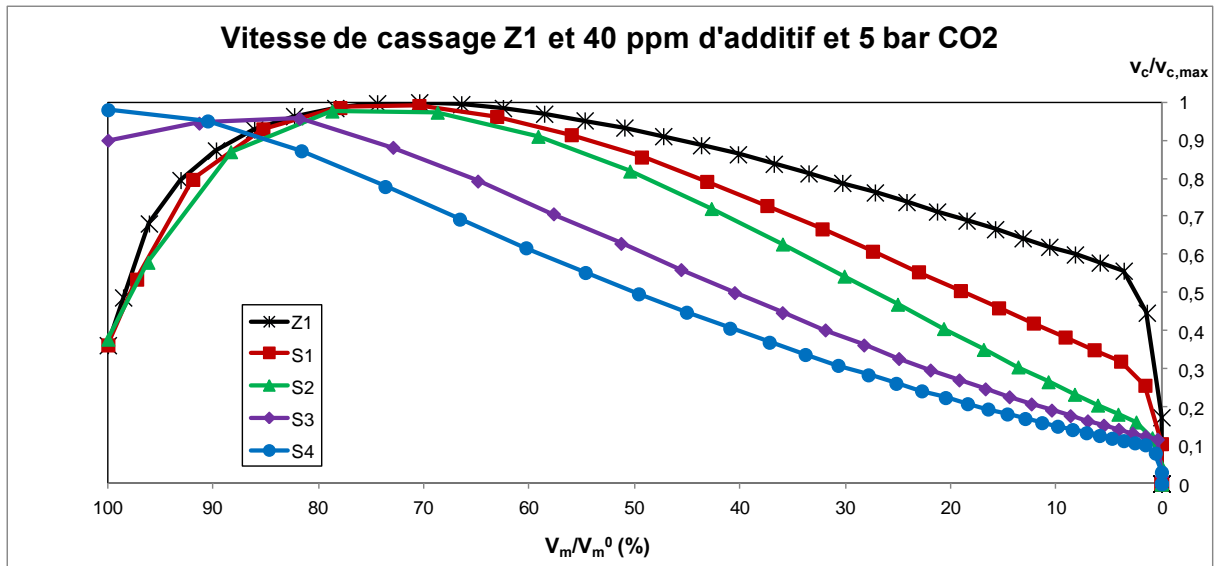


Figure V-41 Vitesses de cassage normalisées du pétrole Z1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO₂

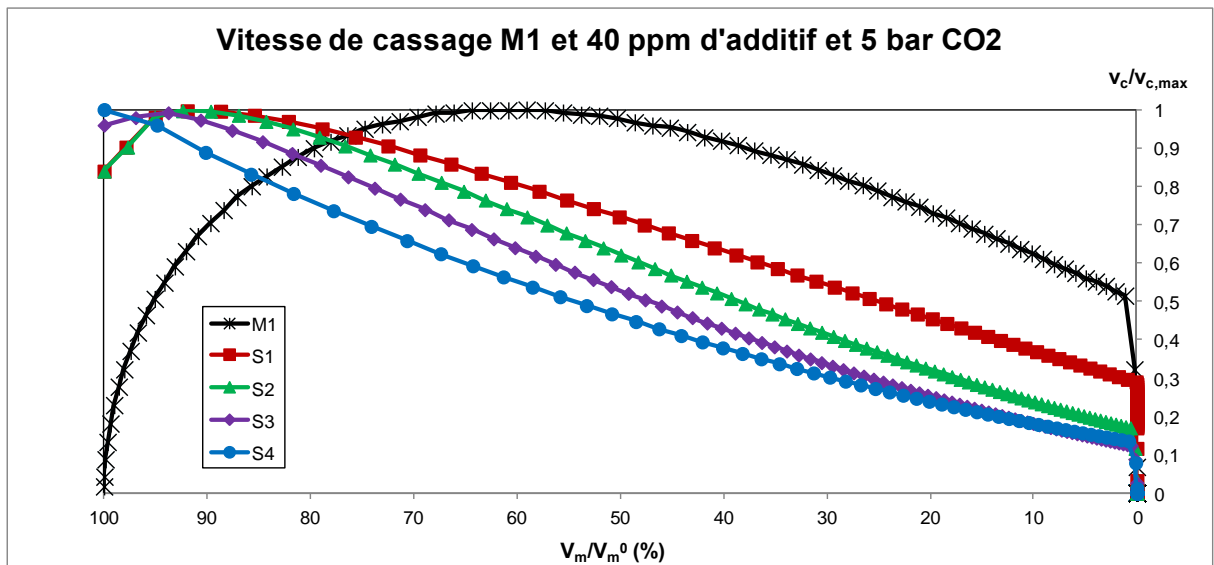


Figure V-42 Vitesses de cassage normalisées du pétrole M1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO₂

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

3.2.2. Silicones PDMS-OH (SOH1 à SOH3)

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

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

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

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

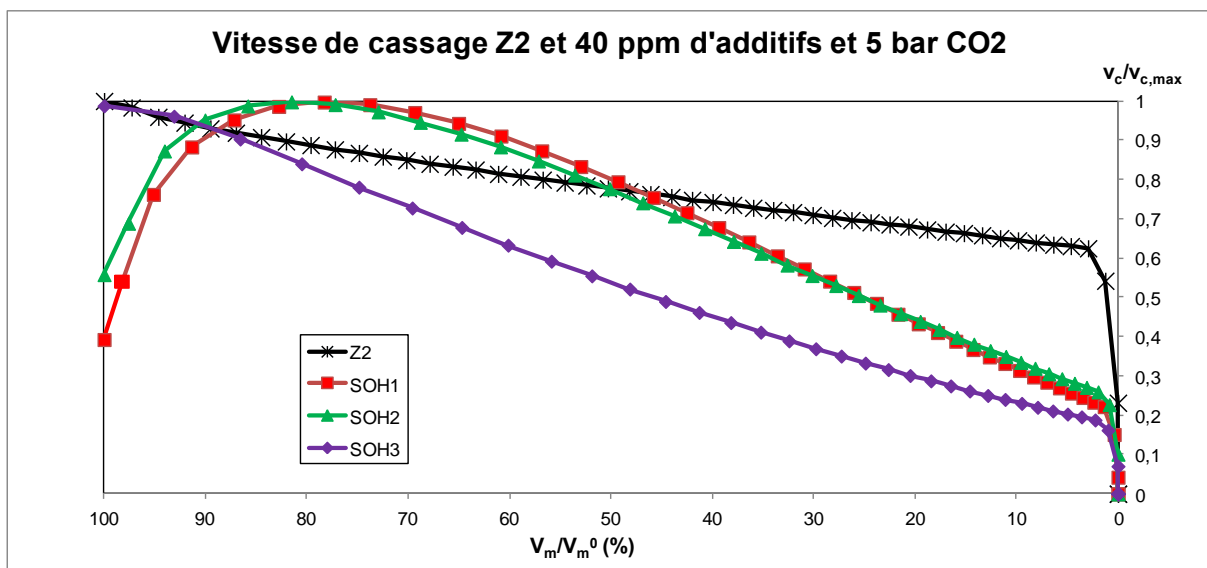


Figure V-43 Vitesses de cassage normalisées du pétrole Z2 et 40 ppm des silicones SOH et 5 bar de CO₂

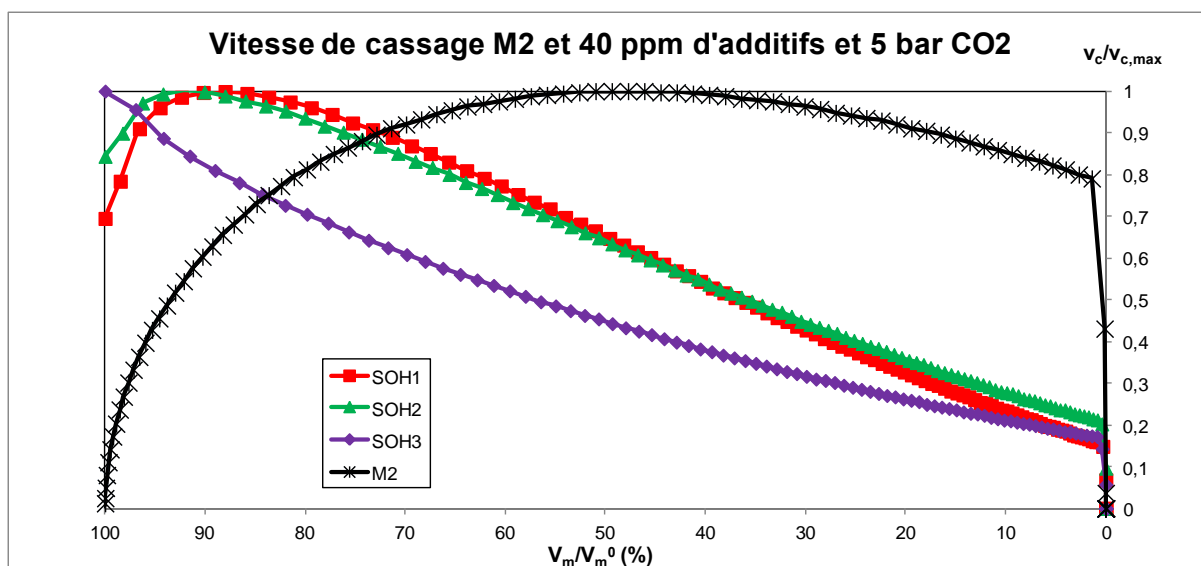


Figure V-44 Vitesses de cassage normalisées du pétrole M2 et 40 ppm des silicones SOH et 5 bar de CO₂

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

3.2.3. Fluorosilicone FS1 versus PDMS

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

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

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

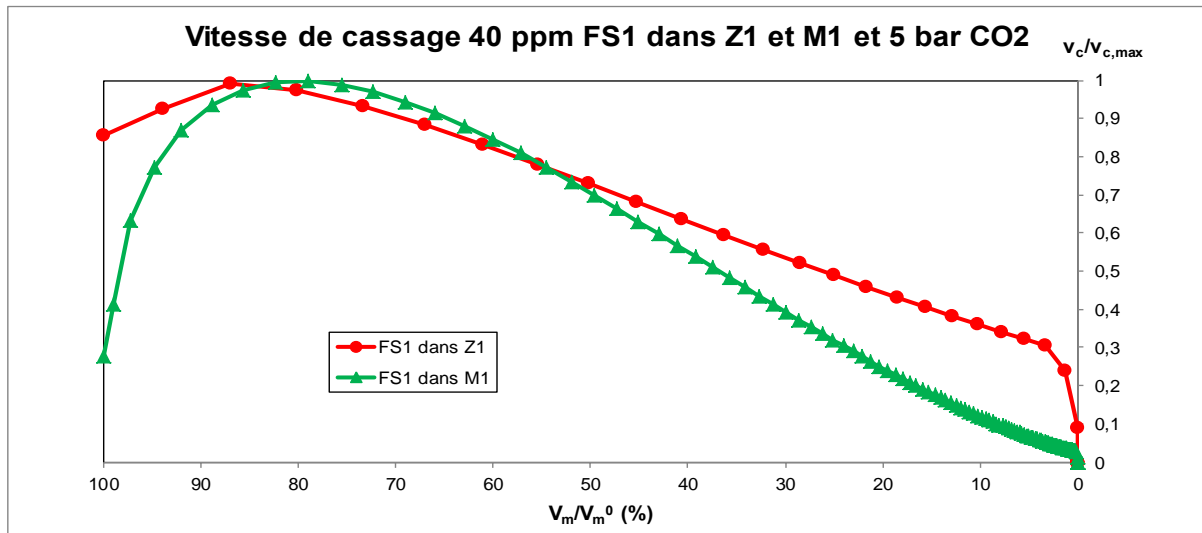


Figure V-45 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de FS1 dans les pétroles Z1 et M1 et 5 bar de CO_2

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

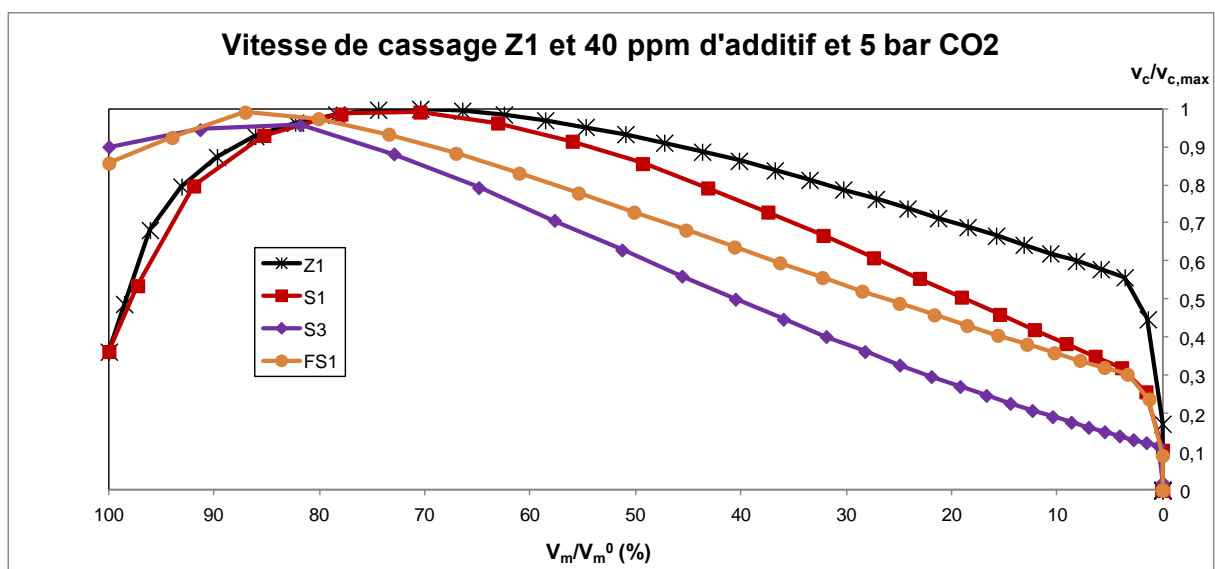


Figure V-46 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de FS1 dans le pétrole Z1 en comparaison des silicones PDMS S1 et S3 et 5 bar de CO_2

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

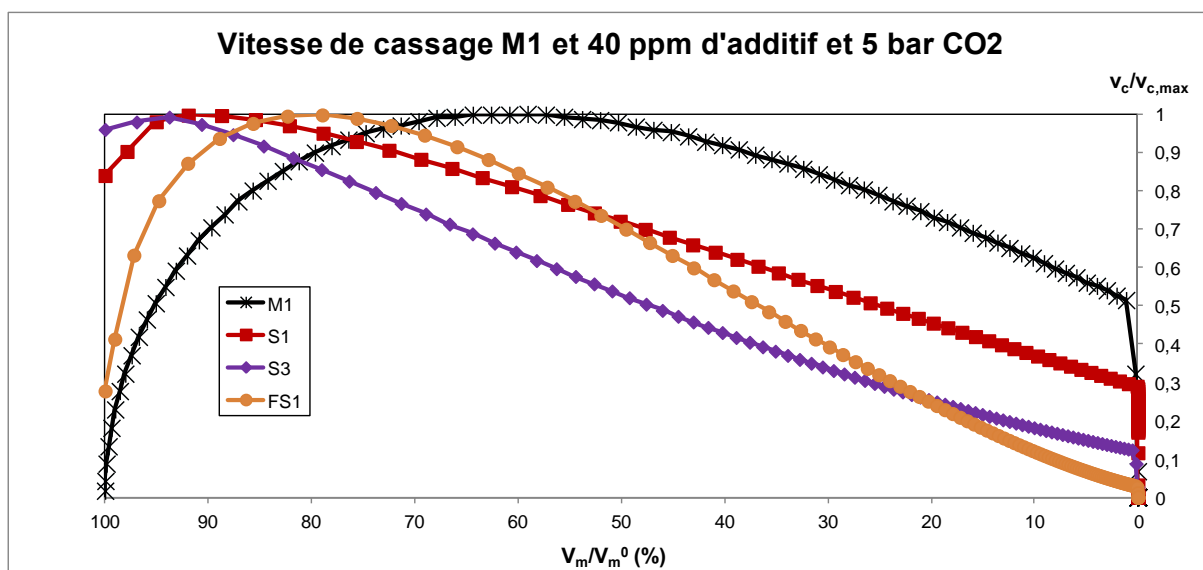


Figure V-47 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de FS1 dans le pétrole M1 en comparaison des silicones PDMS S1 et S3 et 5 bar de CO₂

3.2.4. Silicone S9 (formulation PDMS)

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

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

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

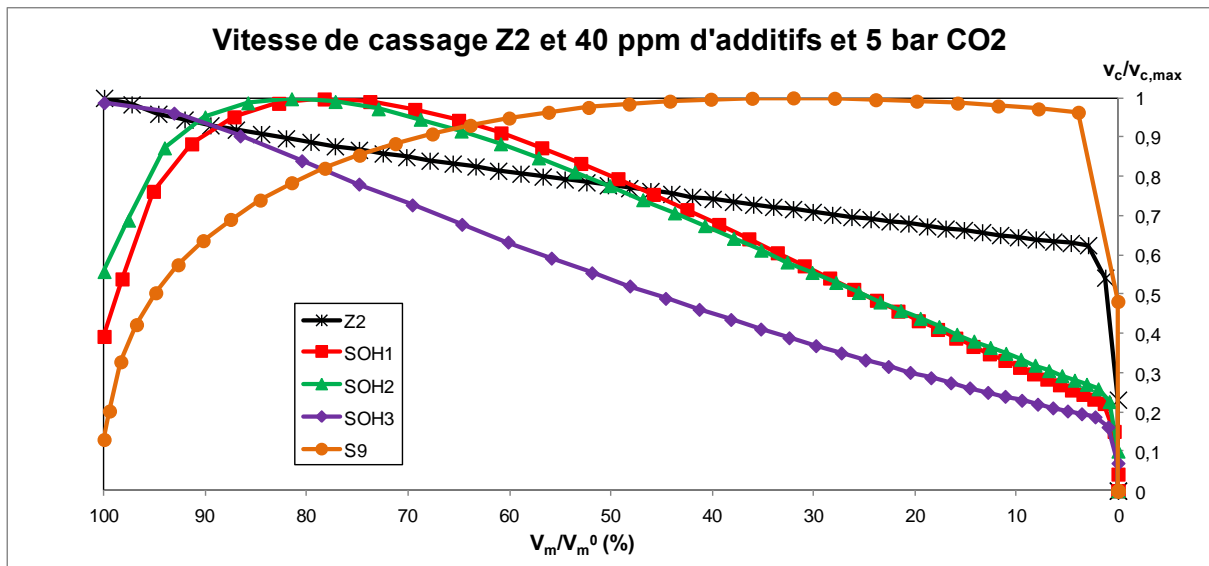


Figure V-48 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S9 dans le pétrole Z2 en comparaison des silicones PDMS-OH et 5 bar de CO₂

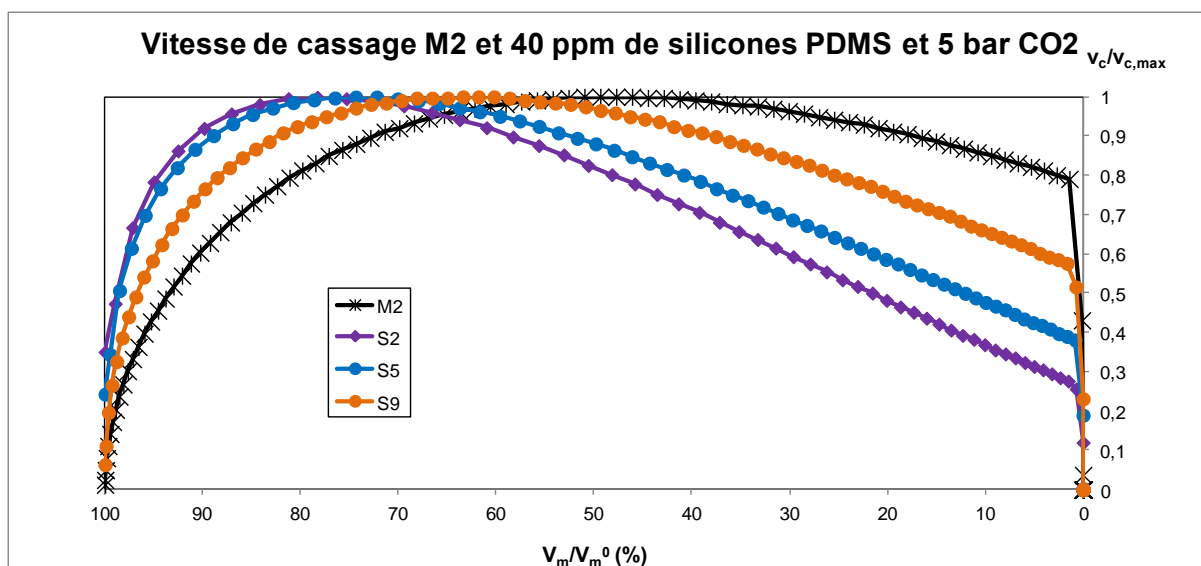


Figure V-49 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S9 dans le pétrole M2 en comparaison des silicones PDMS S2 et S5 et 5 bar de CO₂

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

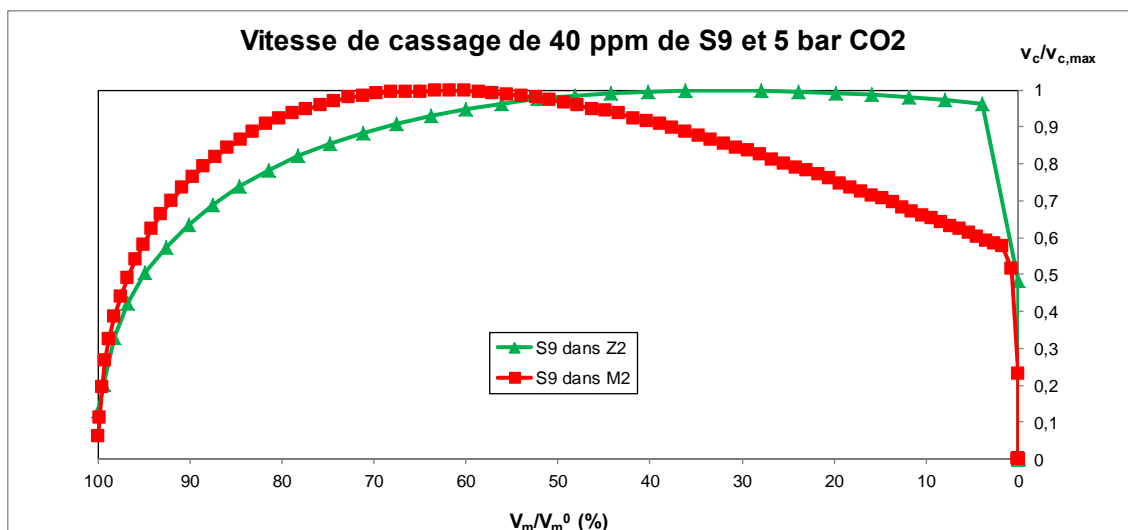


Figure V-50 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S9 dans les pétroles Z2 et M2 et 5 bar de CO₂

3.2.5. Silicone S2 dans le pétrole M2 et différents gaz

Pour terminer, nous avons étudié l'effet de la silicone S2 dans le pétrole M2 en utilisant le CO₂ et le CH₄ comme gaz de saturation. On a représenté sur la Figure V-51 la variation de la vitesse de cassage normalisée par rapport à la vitesse maximale de cassage en fonction du volume de mousse normalisé. Les vitesses caractéristiques sont données dans le Tableau V-16.

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

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

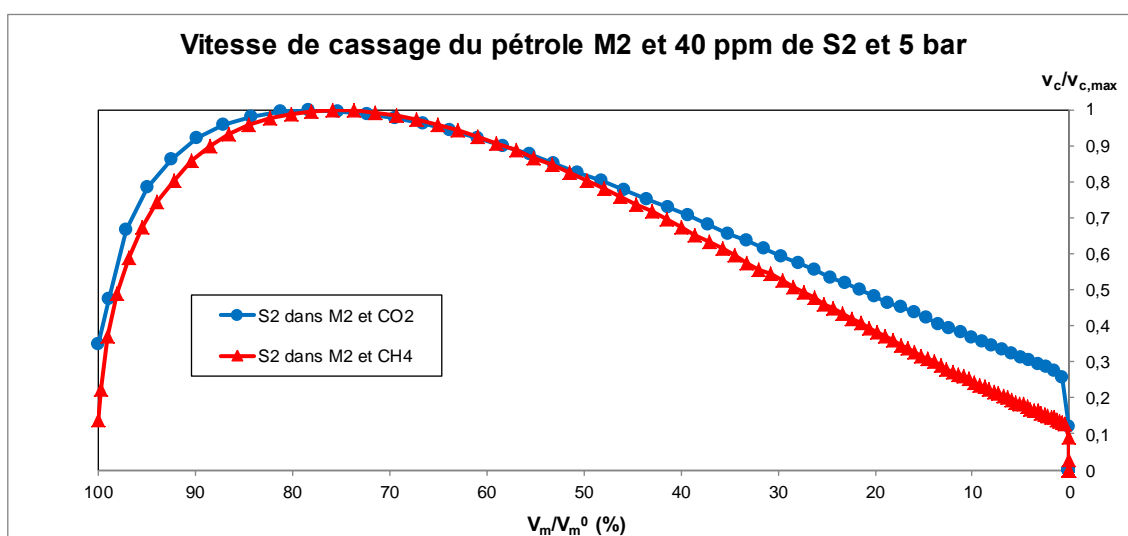


Figure V-51 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S2 dans le pétrole M2 et 5 bar de gaz

On constate que l'additif semble agir selon le même mécanisme de cassage dans les deux cas. Par contre, on peut voir que la vitesse relative de cassage est légèrement plus faible dans le cas du CH₄ par rapport au CO₂. Notons que l'additif S2 est plus efficace sur les mousses à base de CO₂.

4. Modélisation mathématique du cassage des mousses

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

4.1. Le modèle logistique

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

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

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

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

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

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

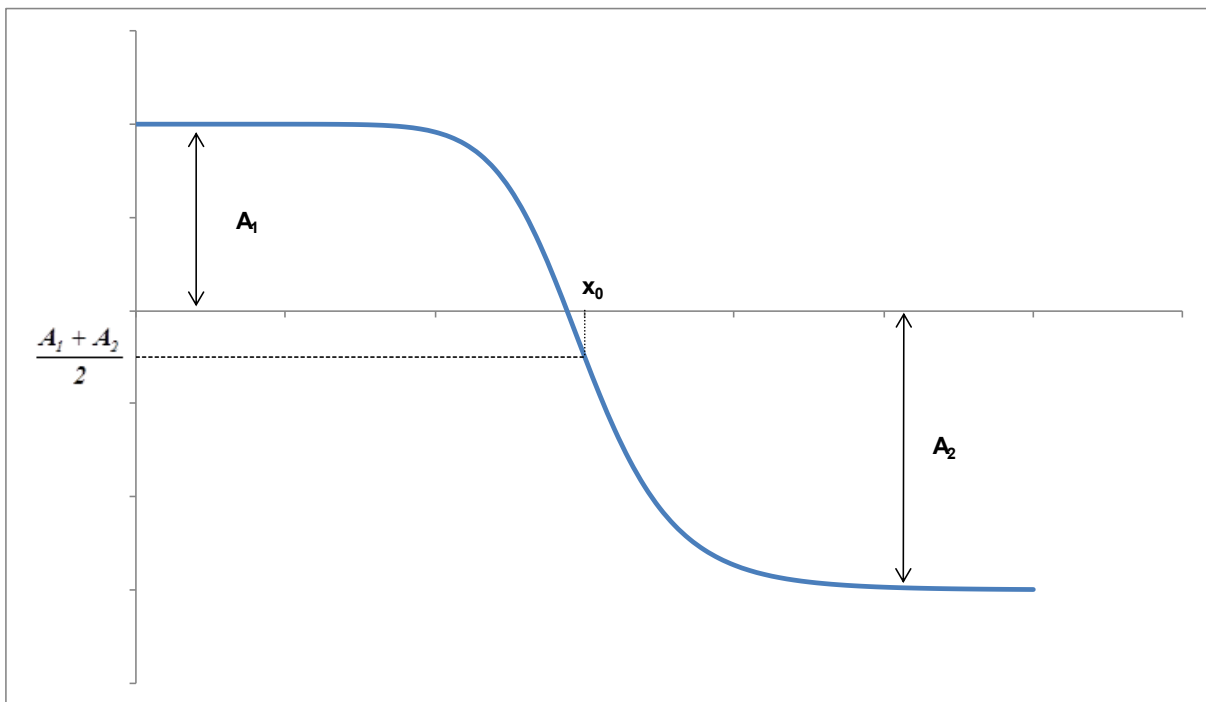


Figure V-52 Courbe typique obtenue avec le modèle logistique

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

Tableau V-17 Points caractéristiques de la courbe logistique

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

4.2. Influence des paramètres du modèle sur la courbe logistique

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

Tableau V-18 Paramètres du modèle à étudier

A_1	A_2	x_0	p
100	-150	150	1,25

- **Influence de A_2 sur le modèle**

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

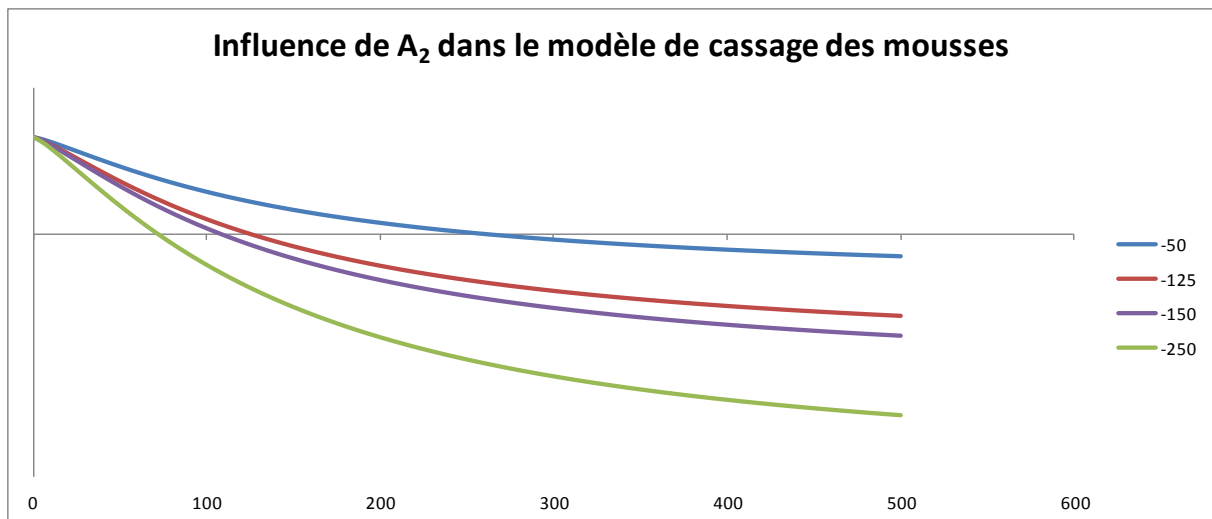


Figure V-53 Influence de A_2 sur la courbe du modèle logistique.

- **Influence de x_0 sur le modèle**

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

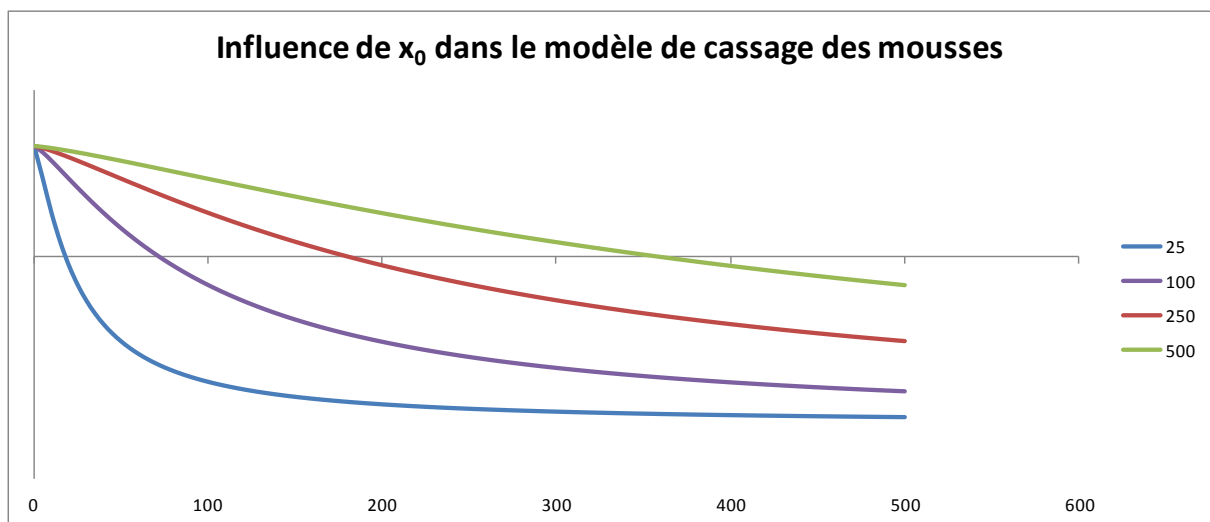


Figure V-54 Influence de x_0 sur la courbe du modèle logistique

- **Influence de p sur le modèle**

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

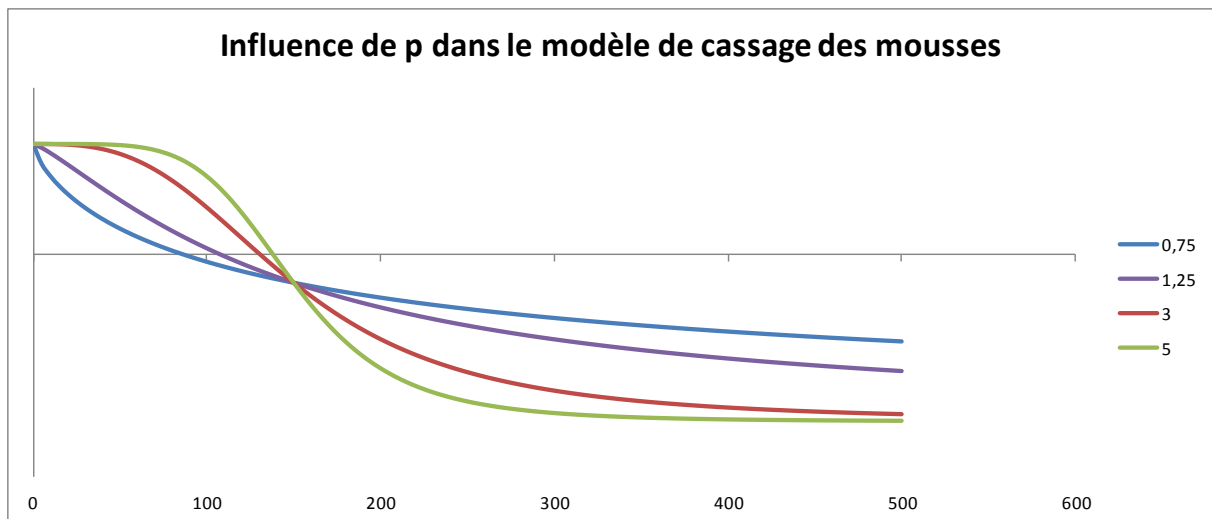


Figure V-55 Influence de p sur la courbe du modèle logistique

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

4.3. Analyse des paramètres du modèle de démoussage

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

- **Viscosité**

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

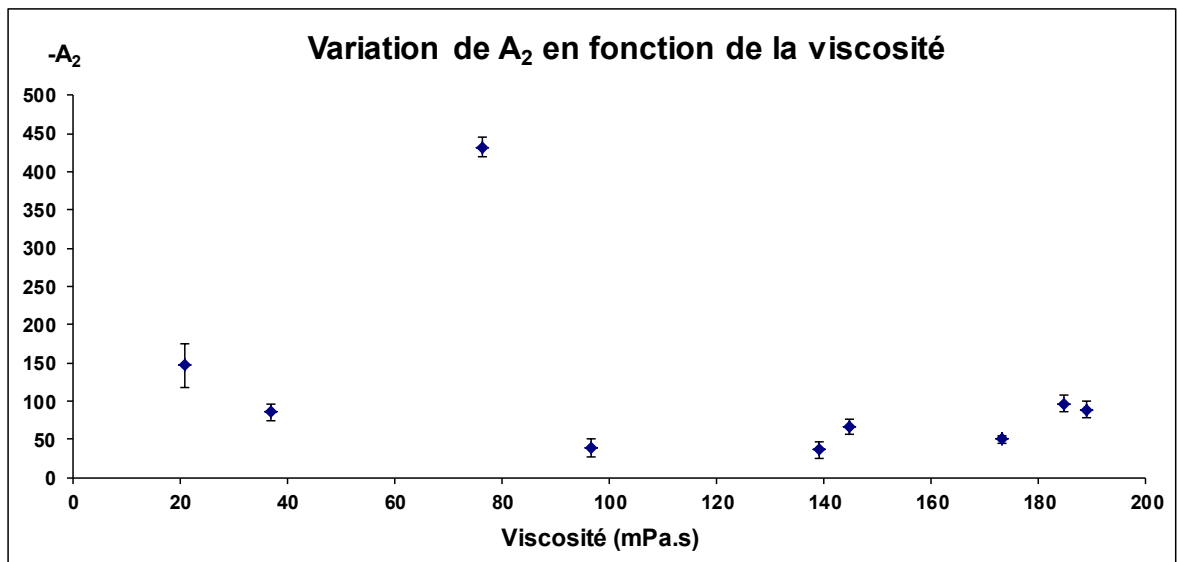


Figure V-56 Variation de A_2 en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO_2

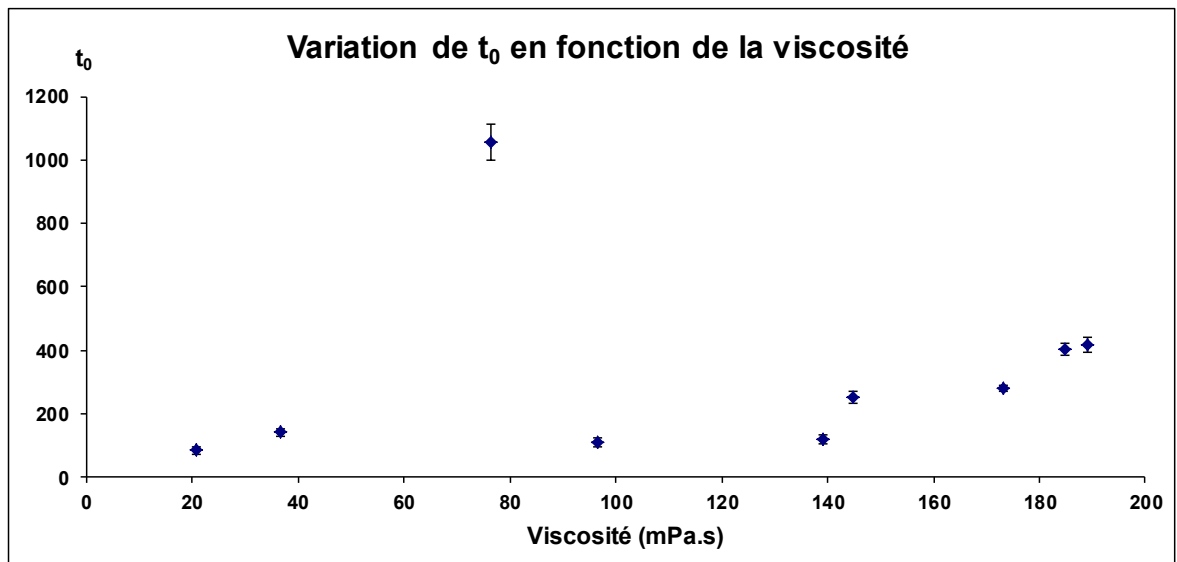


Figure V-57 Variation de t_0 en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO_2

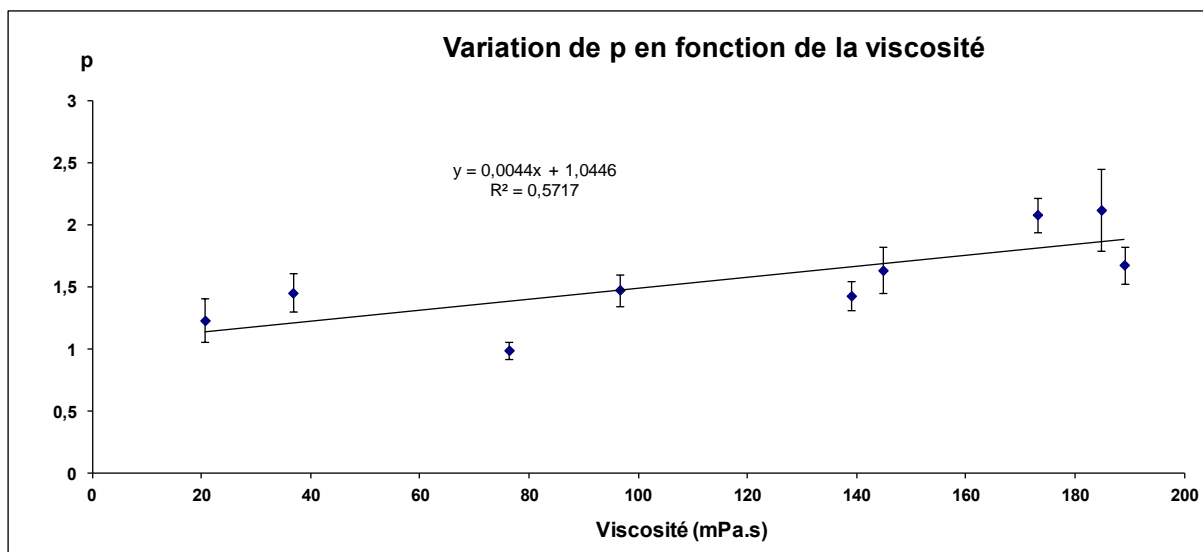


Figure V-58 Variation de p en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO₂

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

- **Masse volumique**

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

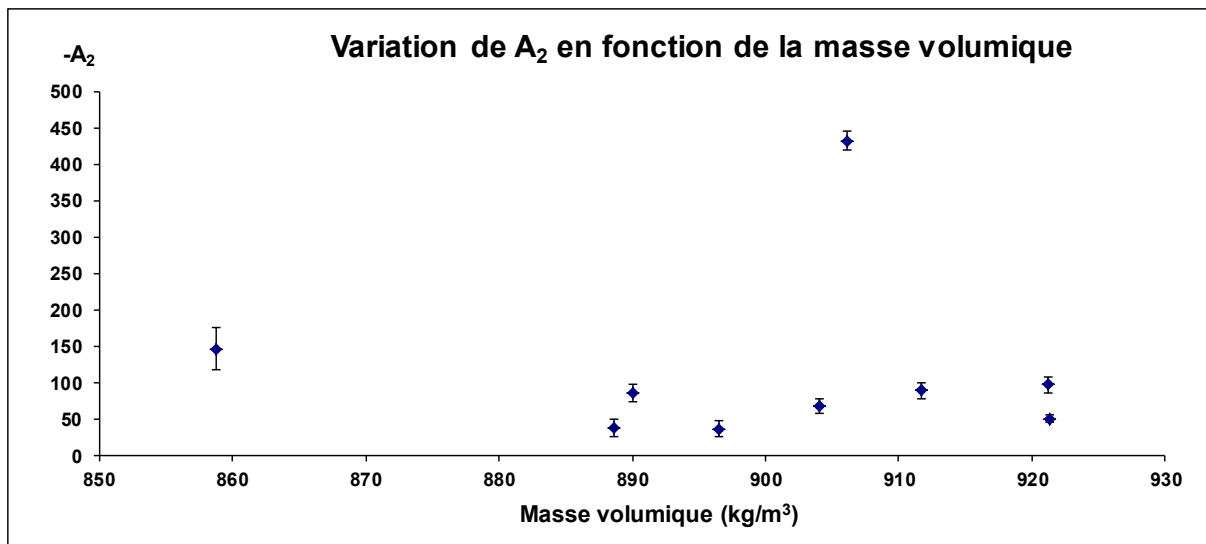


Figure V-59 Variation de A_2 en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO_2

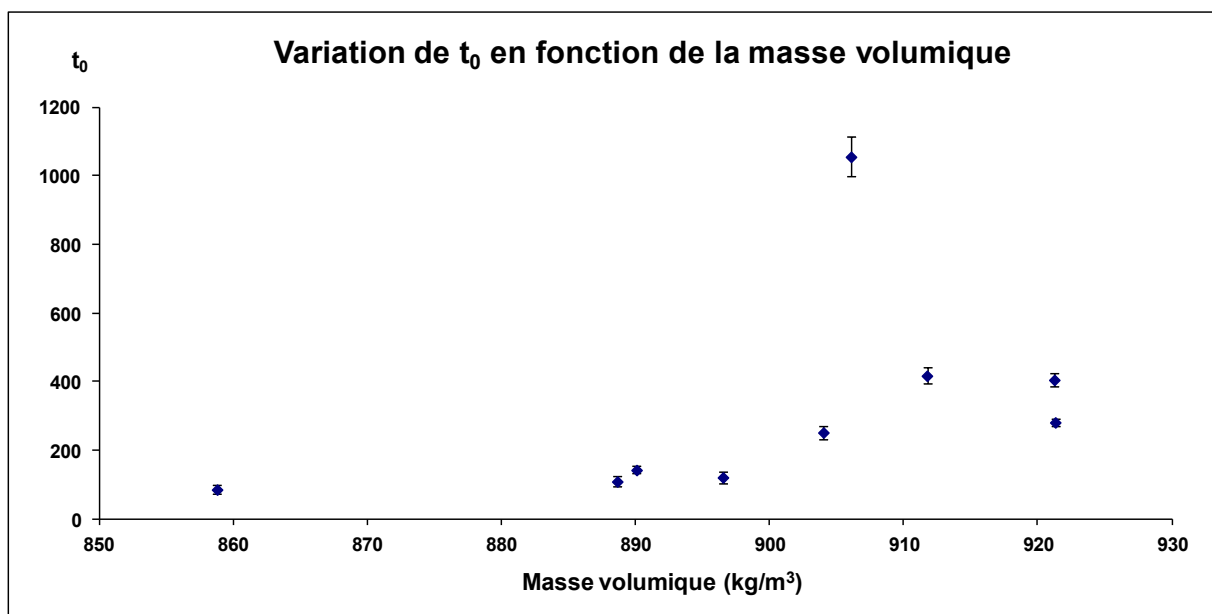


Figure V-60 Variation de t_0 en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO_2

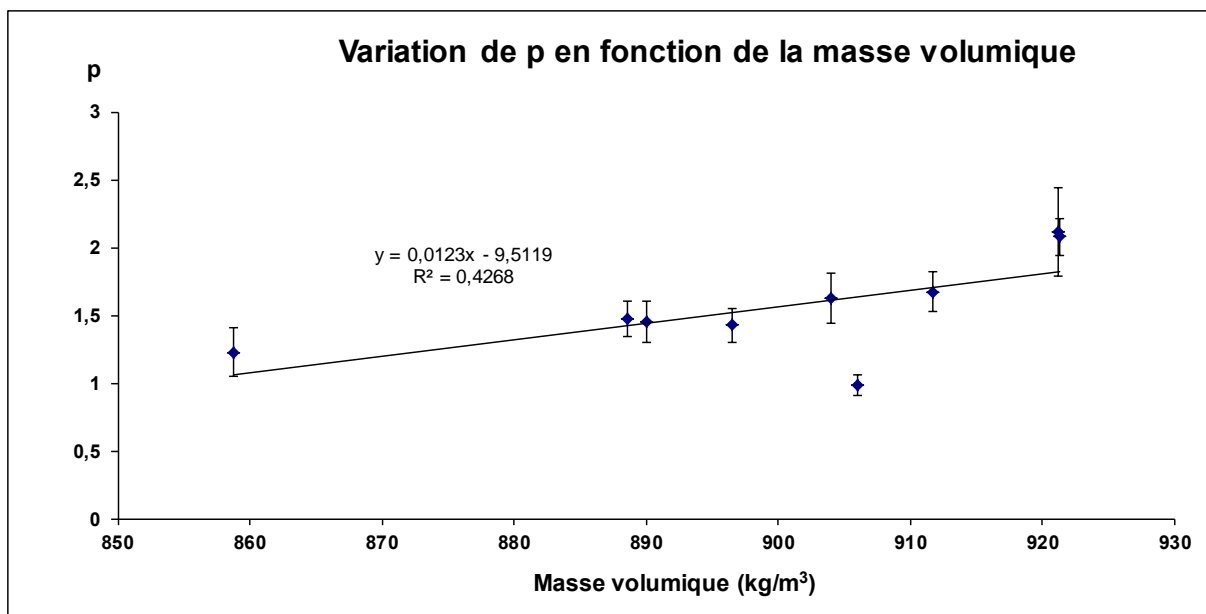


Figure V-61 Variation de p en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO₂

- **Composition**

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

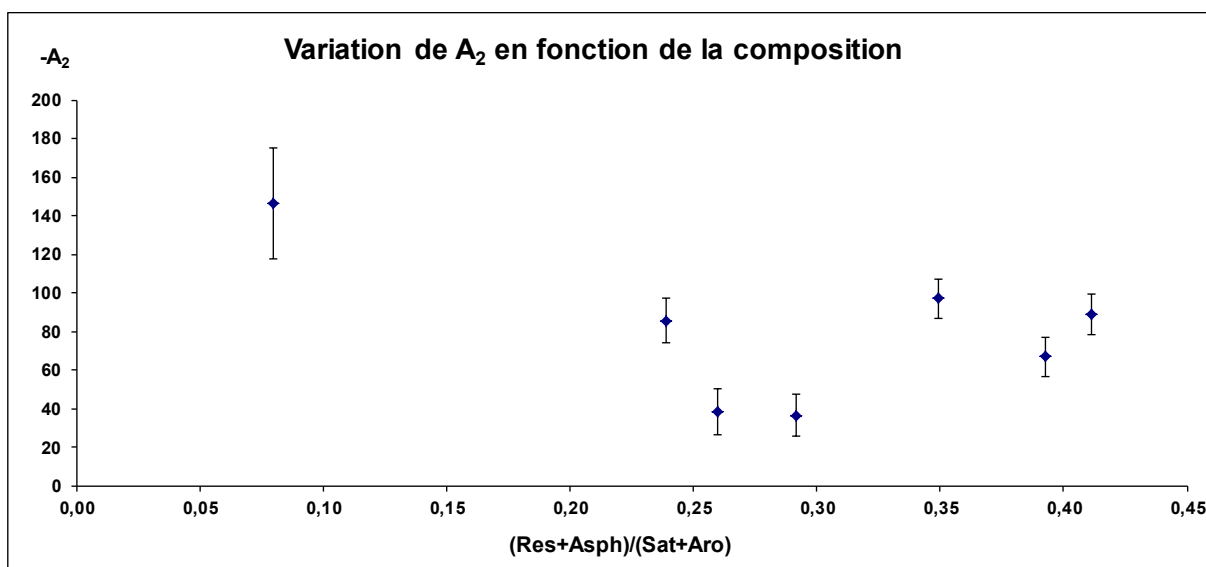


Figure V-62 Variation de A₂ en fonction de la composition des pétroles et 5 bar de CO₂

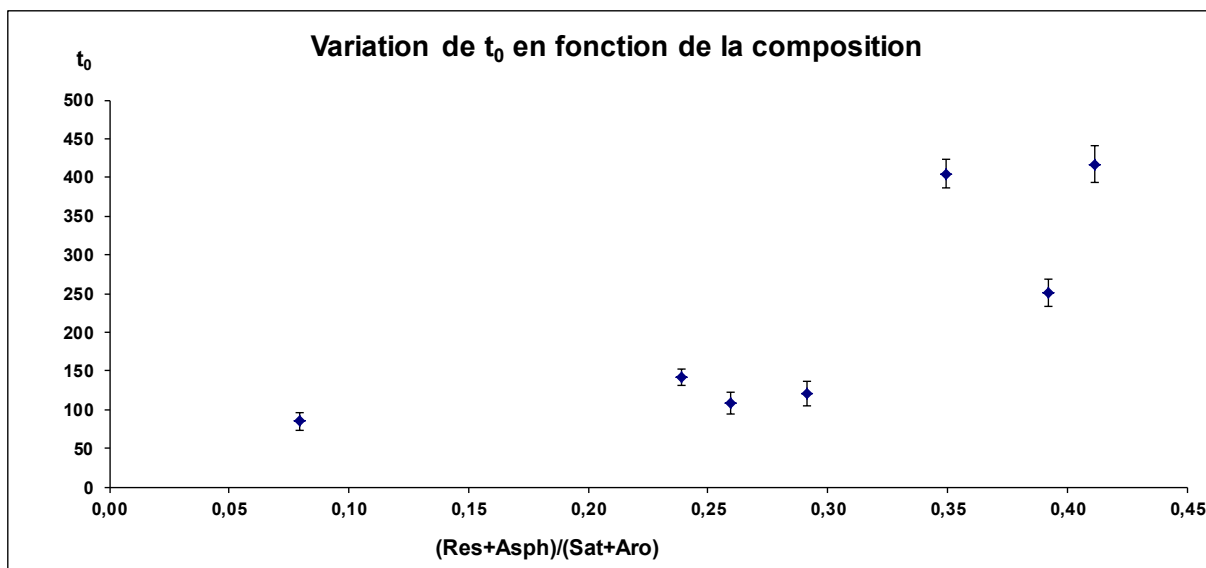


Figure V-63 Variation de t_0 en fonction de la composition des pétroles et 5 bar de CO_2

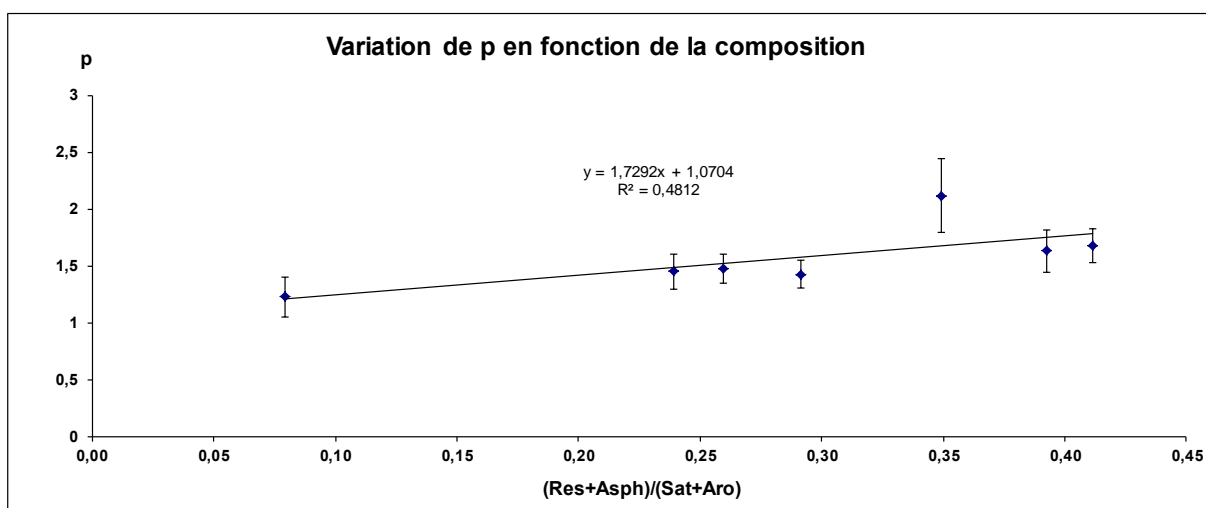


Figure V-64 Variation de p en fonction de la composition des pétroles et 5 bar de CO_2

5. Conclusion

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

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

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

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

Le type de gaz et la pression de saturation sont aussi des paramètres importants dans la stabilité des mousses de pétrole. Plus la pression de saturation augmente, plus la quantité de gaz dissous dans le pétrole augmente et plus le temps de vie est élevé. En revanche, l'effet sur la moussabilité est plus difficile à interpréter, de par la nature complexe du pétrole. C'est notamment le cas du pétrole M2 en présence de CO₂ (gaz acide), pour lequel on soupçonne des interactions entre le gaz et les composés basiques contenus dans le pétrole.

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

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

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

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

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

Chapitre VI. APPLICATION DU TEST DE MOUSSAGE PAR DEPRESSURISATION AUX SYSTEMES AQUEUX

Ce dernier chapitre est consacré à la présentation de quelques résultats expérimentaux obtenus sur des systèmes aqueux. En fait, après avoir validé l'utilisation du test de moussage par dépressurisation dans les systèmes pétroliers nous avons voulu vérifier si ce test pouvait également s'appliquer aux systèmes aqueux. Contrairement au pétrole, pour produire une mousse dans une solution aqueuse il faut ajouter un agent moussant tensioactif dans la phase liquide. Pour ces essais nous avons choisi le laurylsulfate de sodium ou SDS (sodium dodécyl sulfate) comme agent moussant.

1. Essais préliminaires

Les tests de formation de mousse aqueuse par dépressurisation ont été réalisés à 20°C dans les mêmes conditions qu'avec les systèmes pétroliers (voir la description du test chapitre 3). Dans un premier temps, on a utilisé le gaz N₂ comme gaz de saturation parce qu'il est plus soluble dans la phase aqueuse que dans le pétrole. Malheureusement, nous n'avons pas obtenu de mousse suffisamment stable pour pouvoir analyser le comportement des agents antimoussants ultérieurement.

Nous avons donc, comme dans le cas des pétroles, choisi d'utiliser le gaz CO₂ comme gaz de saturation. On a d'abord fait un essai avec une concentration en tensioactif SDS inférieure à la concentration micellaire critique (CMC), à savoir 5 mM ($C_{CMC}=8\text{mM}$ d'après Djuve *et al.* [2001]). Sur la Figure VI-1 qui représente l'évolution du volume de mousse normalisé en fonction du temps corrigé, on observe a priori une forte dispersion des résultats, avec cependant deux comportements clairement distincts. Une analyse des images enregistrées lors des tests de démoussage nous a permis de mettre en évidence que ces deux comportements sont essentiellement liés à la taille des bulles de gaz (tailles de bulle inférieures à 1mm pour les petites et supérieures à 1mm pour les plus grosses). Nous avons alors tenté d'analyser les causes de cette différence sur la taille des bulles et après différents essais, nous avons conclu que ce phénomène était essentiellement imputable au fait que les mousses aqueuses se forment non seulement lors de la dépressurisation mais également lors de la phase de saturation (pendant laquelle le système est agité) et aussi au fait que la formation de grosses

bulles semble favorisée par le contact brutal du fluide moussant avec le fond de l'éprouvette où on mesure l'évolution de la mousse.

Nous avons ensuite vérifié que l'on pouvait ajuster les données expérimentales avec le modèle Logistique, comme pour les mousses pétrolières. La Figure VI-1 montre les courbes modèles obtenues avec le système étudié (grosses et petites bulles).

Nous avons ensuite tenté de remédier à ces problèmes de taille de bulles pour améliorer la répétabilité des résultats. Pour limiter l'effet du contact brutal, nous avons pris la précaution de laisser couler le fluide moussant le long de la paroi de l'éprouvette.

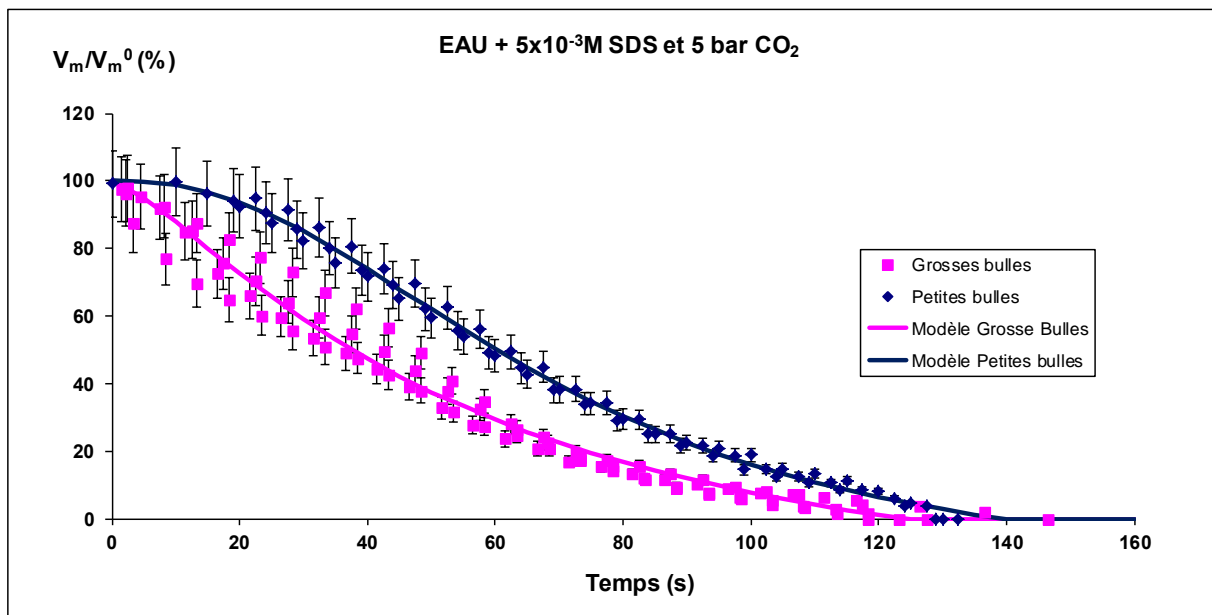


Figure VI-1 variation de la stabilité de la mousse en fonction de la taille des bulles

En ce qui concerne la phase de saturation avec le gaz, nous avons procédé à une étude de l'influence du système d'agitation. Contrairement aux mousses pétrolières, les mousses aqueuses peuvent se former facilement par simple agitation et un mélange très énergique peut entraîner la formation de la mousse dans la cellule de vieillissement et réduire la formation par dépressurisation. La Figure VI-2 montre les différences de cinétique de cassage (courbes modélisées) obtenues en utilisant l'étuve à rouleaux et la table d'agitation horizontale. Environ six essais ont été réalisés pour chaque type d'agitation. On voit que dans le cas de l'étuve à rouleaux, on obtient trois cinétiques différentes qui sont liées à la taille des bulles (petites <0,1mm, moyennes entre 0,1 et 1 mm, et grandes >1 mm). On voit aussi de façon logique que plus la taille est petite, plus la mousse est stable. Par contre, dans le cas de la table d'agitation horizontale, on trouve une seule tendance sur les six essais. Nous avons donc décidé de sélectionner ce système d'agitation pour réduire les incertitudes sur les mesures.

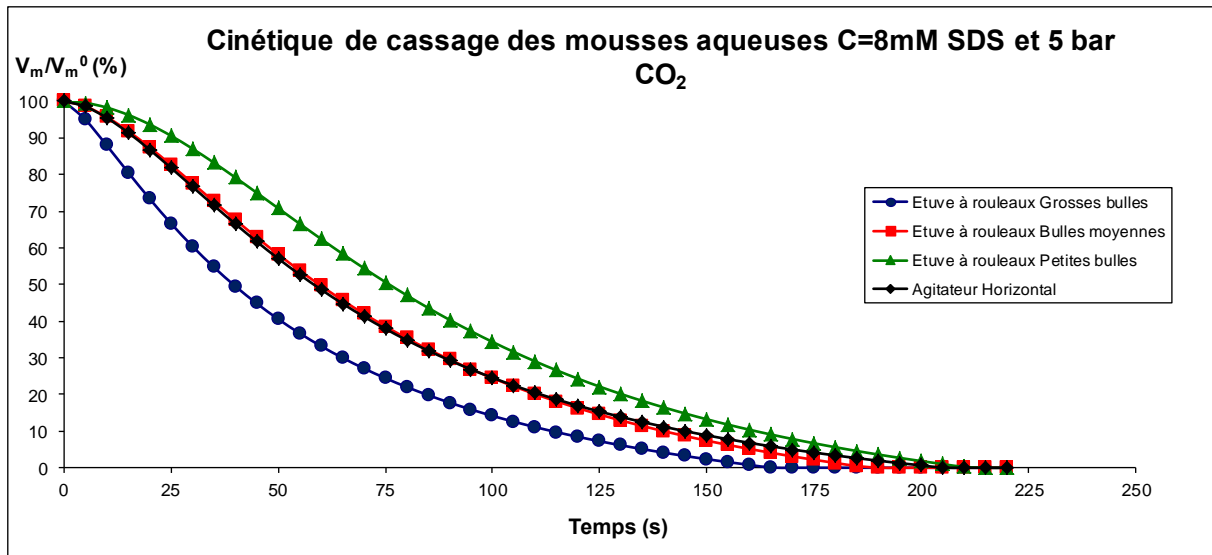


Figure VI-2 Cinétique de cassage des mousses aqueuses C=8mM SDS et 5 bar CO₂. Comparaison des méthodes d'agitation (courbes modélisées)

2. Etude des mousses aqueuses : Eau + SDS

2.1. Formation des mousses

Pour l'étude des propriétés moussantes dans les systèmes aqueux, nous avons utilisé trois concentrations différentes de SDS : 1, 5 et 8 mM. Comme souligné dans le chapitre 1 (revue bibliographique), l'ajout d'une molécule tensioactive dans l'eau entraîne une diminution de la tension superficielle de l'eau (72 mN/m) jusqu'à la CMC du tensioactif. Nous avons mesuré la tension superficielle des trois solutions aqueuses étudiées à l'aide du tensiomètre à goutte DSA 25. On observe comme attendu une diminution linéaire de la tension superficielle en fonction du logarithme de la concentration, puisqu'on se situe en deçà de la CMC (Figure VI-3).

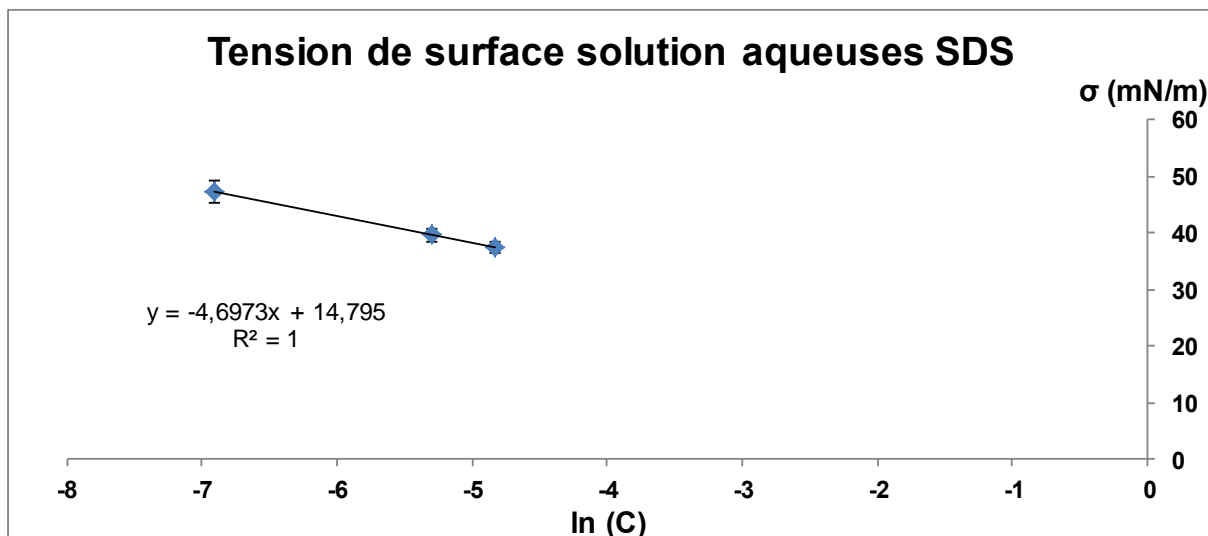


Figure VI-3 Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de SDS

Nous avons appliqué le test de moussage par dépressurisation aux trois solutions aqueuses, en utilisant la table d'agitation horizontale et en prenant soin de laisser couler le fluide moussant le long de la paroi de l'éprouvette. La Figure VI-4 représente la modélisation de la cinétique de démoussage selon le modèle logistique pour les différentes concentrations de SDS ($C=1, 5$ et 8mM). Les paramètres des modèles sont donnés en ANNEXE 9.

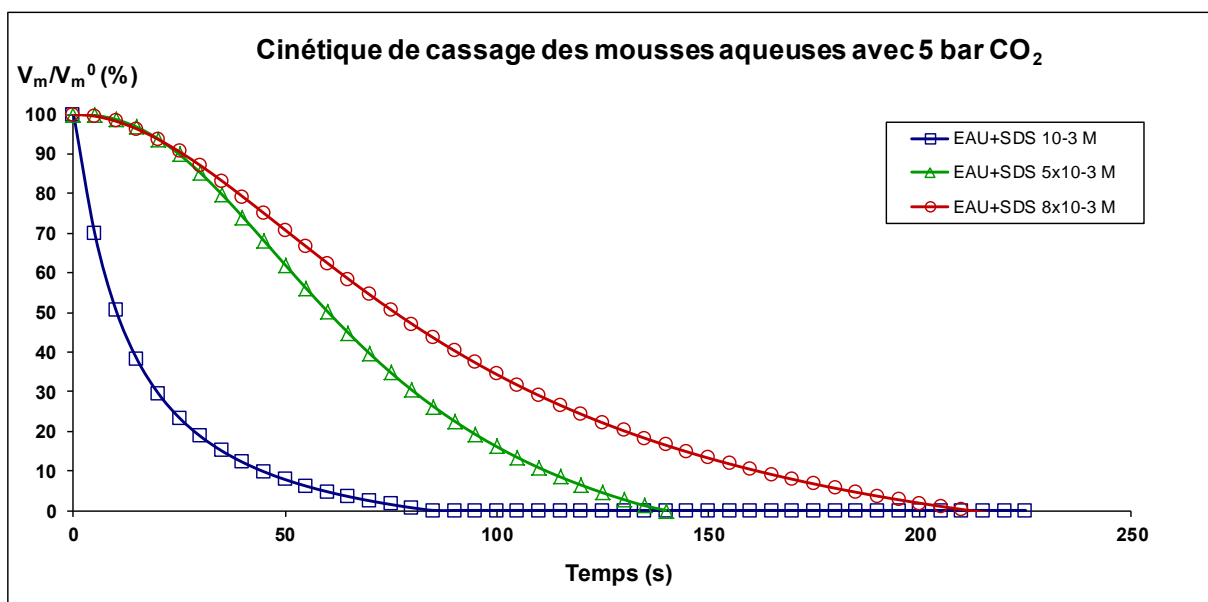


Figure VI-4 Cinétique de cassage des mousses aqueuses avec différentes concentrations de SDS et 5 bar CO_2

Sur cette figure, on voit que la stabilité de la mousse augmente logiquement avec la concentration de l'additif tensioactif. Si on compare l'indice de moussabilité pour chaque essai (voir Tableau VI-1), on constate que pour les concentrations les plus faibles, la quantité

de mousse créée est similaire, mais que pour la concentration la plus élevée, qui correspond à la concentration micellaire critique, cet indice diminue. Nous n'avons pas d'explication à ce comportement.

Tableau VI-1 Indice de moussabilité des mousses aqueuses avec différentes concentrations de SDS

	C=0,001M	C=0,005M	C=0,008M
V_m^0/V_1^{inf} (%)	362±12	377±9	330±15

2.2.Cassage des mousses : Eau + SDS et additifs

La méthodologie utilisée pour tester les additifs antimousses ou démoussants dans le cas des systèmes aqueux diffère sensiblement de celle pour les systèmes pétroliers, car comme nous l'avons déjà mentionné, les silicones utilisées pour casser les mousses aqueuses sont injectées sous forme d'émulsion huile silicone dans eau. Pour réaliser ces tests, la Société Bluestar Silicones nous a fourni les produits ainsi qu'une méthodologie appropriée (confidentielle) pour la formation de ces émulsions, sachant que quelques additifs ont été fournis directement sous forme émulsionnée. Les émulsions sont fabriquées avec 10% en masse de matière active. Comme dans le cas des mousses pétrolières, la quantité de matière active utilisée pour les tests des effets antimousse et démoussant est de 40 ppm en poids.

Les additifs testés sont les mêmes que ceux utilisés dans les essais sur les mousses pétrolières auxquels on a ajouté quelques produits plus spécifiques au traitement des mousses aqueuses (voir Tableau VI-2).

Tableau VI-2 Additifs utilisés dans les essais sur mousse aqueuse

Nom	Caractéristiques	Fournisseur
S1	PDMS	Bluestar Silicones
S2	PDMS	Bluestar Silicones
S3	PDMS	Bluestar Silicones
S4	PDMS	Bluestar Silicones
S5	PDMS modifié	Bluestar Silicones
S6	PDMS avec des particules solides	Bluestar Silicones
S7	PDMS avec des particules solides	Bluestar Silicones
S8	PDMS avec des particules solides	Bluestar Silicones
S9	PDMS modifié	Momentive
S10	Emulsion PDMS avec des particules solides	Bluestar Silicones
S11	Emulsion PDMS	Bluestar Silicones

S12	PDMS	Bluestar Silicones
SOH1	PDMS-OH	Bluestar Silicones
SOH2	PDMS-OH	Bluestar Silicones
SOH3	PDMS-OH	Bluestar Silicones
FS1	Fluorosilicone	Momentive

Les additifs ont été testés sur le système eau+SDS à 8 mM. La Figure VI-5 donne un exemple des courbes de cinétique de cassage pour les additifs qui ont montré des effets clairement démoussants (les silicones S6, S7 et S10).

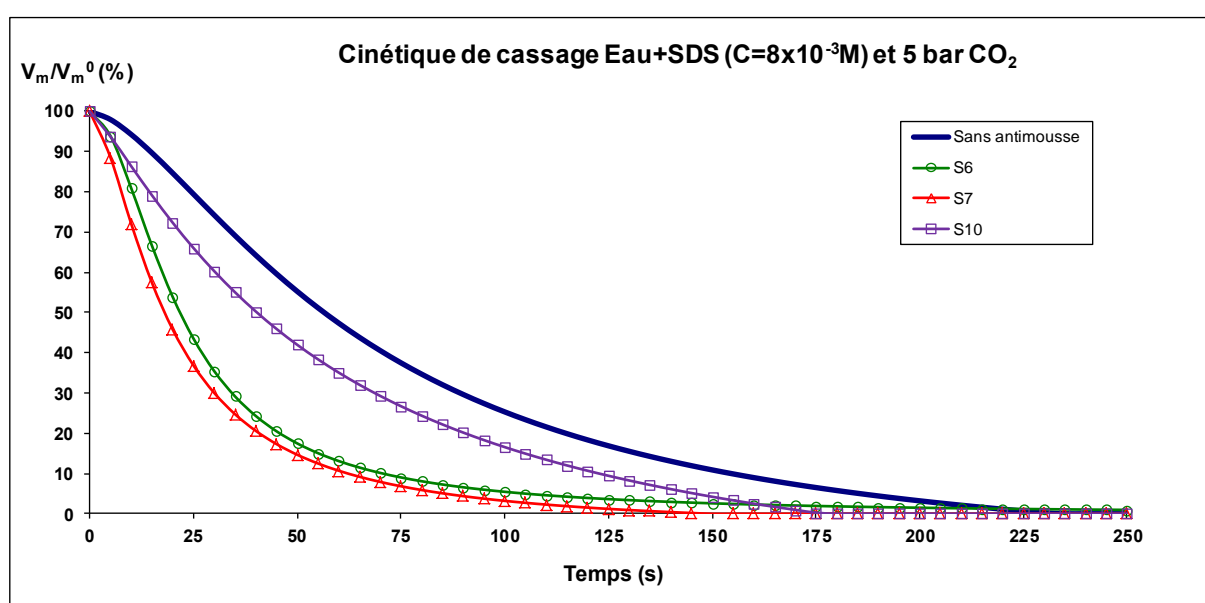


Figure VI-5 Cinétiques de cassage des mousses aqueuses ($C=0,008M$ de SDS) avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO_2 . Courbes de démoussage des additifs qui ont un effet démoussant

Il faut remarquer que les additifs S6 et S7 sont des démoussants très puissants car ils détruisent la mousse en très peu de temps. En revanche, tous les autres produits testés n'ont pas de comportement démoussant voire, dans quelques cas, ils favorisent la formation de mousse. Il faut noter qu'avec ce système, seuls les additifs contenant des particules solides présentent des propriétés cassantes de mousse (à l'exception de la silicone S8, voir Tableau VI-2). On a résumé dans le Tableau VI-3 les effets antimousse et démoussant obtenus après le traitement des données expérimentales à l'aide du modèle Logistique. On constate que les additifs n'ont pas d'effet antimousse aussi marqué que dans le cas des mousses pétrolières. On trouve aussi des additifs présentant des effets très moussants (comme le S1 ou le S11). Par contre, ceux qui agissent comme antimousses ont un effet très léger à l'exception de S8, S9, SOH3 et FS1.

Tableau VI-3 Tableau récapitulatif des effets des additifs sur les mousses aqueuses et 5 bar de CO₂. Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé

Additif	Effet Antimousse?	EA (%)	Effet Démoussant?	ED I	ED II
S1	X	16,3±1,1	✓X	0,7±0,1	1,4±0,1
S2	X	-0,3±0,1	XX	1,0±0,1	1,4±0,1
S3	✓	-1,0±0,1	XX	1,0±0,1	1,8±0,1
S4	✓	-3,0±0,1	✓X	0,9±0,1	1,6±0,1
S5	✓	-5,8±0,2	✓X	0,8±0,1	1,1±0,1
S6	✓	-8,7±0,3	✓✓	0,4±0,1	0,5±0,1
S7	✓	-1,6±0,1	✓✓	0,3±0,1	0,6±0,1
S8	✓	-14,6±0,4	✓X	0,9±0,1	1,5±0,1
S9	✓	-10,3±0,3	✓X	0,9±0,1	1,1±0,1
S10	X	2,5±0,1	✓✓	0,7±0,1	0,8±0,1
S11	X	33,2±2,1	XX	1,1±0,1	1,3±0,1
S12	X	2,1±0,1	XX	1,0±0,1	1,4±0,1
SOH1	✓	-8,6±0,2	XX	1,0±0,1	1,1±0,1
SOH2	✓	-8,8±0,2	XX	1,0±0,1	1,3±0,1
SOH3	✓	-17,2±0,7	✓X	0,7±0,1	1,4±0,1
FS1	✓	-10,4±0,2	✓X	0,9±0,1	1,0±0,1

3. Etude des mousses aqueuses : Eau glycinée + SDS

3.1. Formation des mousses

Afin d'obtenir des mousses plus stables et mieux différencier les effets des additifs, nous avons ajouté de la glycérine à la phase aqueuse pour augmenter sa viscosité. Nous avons fait un mélange 1:1 en poids pour augmenter la viscosité de 1 mPa.s à 6 mPa.s. Des quantités inférieures à 50% de glycérine ne produisent pas d'augmentation significative de la viscosité et des concentrations supérieures à 50% peuvent poser des problèmes de solubilité du SDS dans la phase liquide. La concentration de SDS choisie est celle correspondant à la CMC pour les systèmes aqueux (C=8mM). Si on compare les tensions superficielles obtenues dans les solutions de SDS ($\sigma=38\pm 2$ mN/m) et dans le mélange eau/glycérine ($\sigma=37\pm 1$ mN/m) on peut dire que l'ajout de la glycérine a un effet négligeable sur la tension superficielle du système.

Sur la Figure VI-6 on peut voir que l'augmentation de viscosité a un effet très significatif sur la stabilité de la mousse, comme attendu (le temps de vie de la mousse passe de 230s à 670s pour le mélange eau/glycérine). Si on regarde l'indice de moussabilité (Tableau VI-4), on voit en revanche que l'augmentation de viscosité entraîne une diminution de la quantité de mousse créée.

Tableau VI-4 Indice de moussabilité pour les mousses aqueuses et mélanges eau/glycérine

	Eau	Eau/Glycérine
V_m^0/V_1^{inf} (%)	362±12	247±6

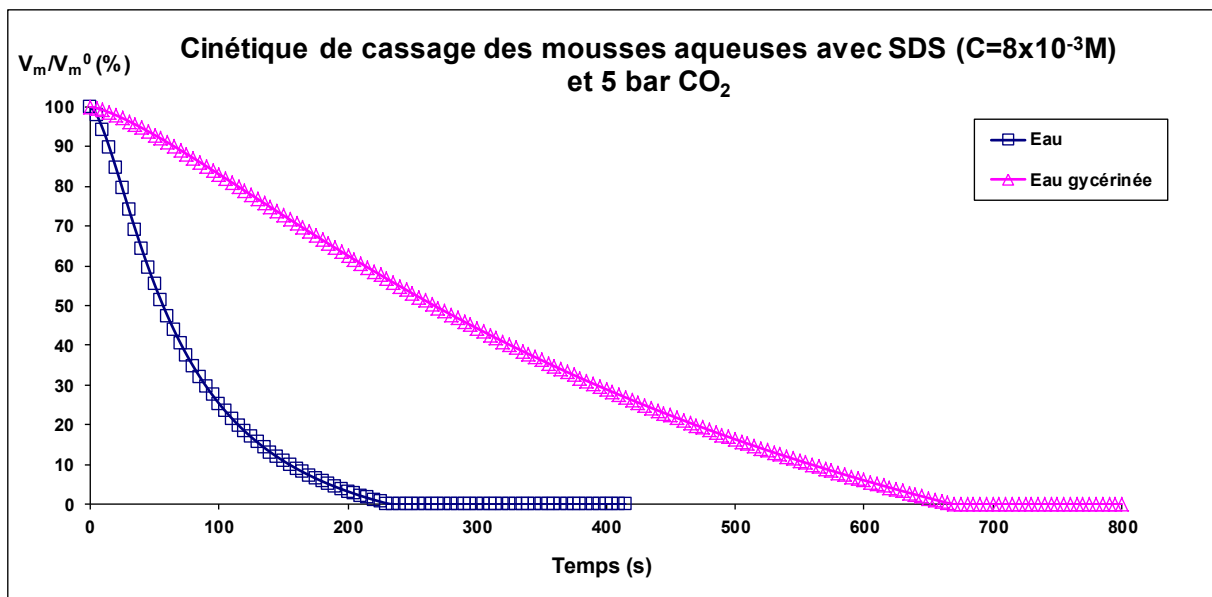


Figure VI-6 Cinétiques de cassage des mousses aqueuses ($C=0,008M$ de SDS) et 5 bar de CO_2 . Comparaison entre l'eau et l'eau glycinée

3.2. Cassage des mousses : Eau glycinée et additifs

Dans le cas des mousses à base d'eau glycinée, nous avons testé tous les additifs du Tableau VI-2 à l'exception des additifs S2, S10 et S11. Les produits ont été ajoutés sous forme d'émulsion en suivant la même procédure que précédemment, avec 40 ppm en poids de matière active. La Figure VI-7 représente les cinétiques de démoussage obtenues avec les additifs qui ont montré des effets nettement démoussants. Le Tableau VI-5 résume les effets démoussant et antimousse des additifs testés dans le système eau/glycérine.

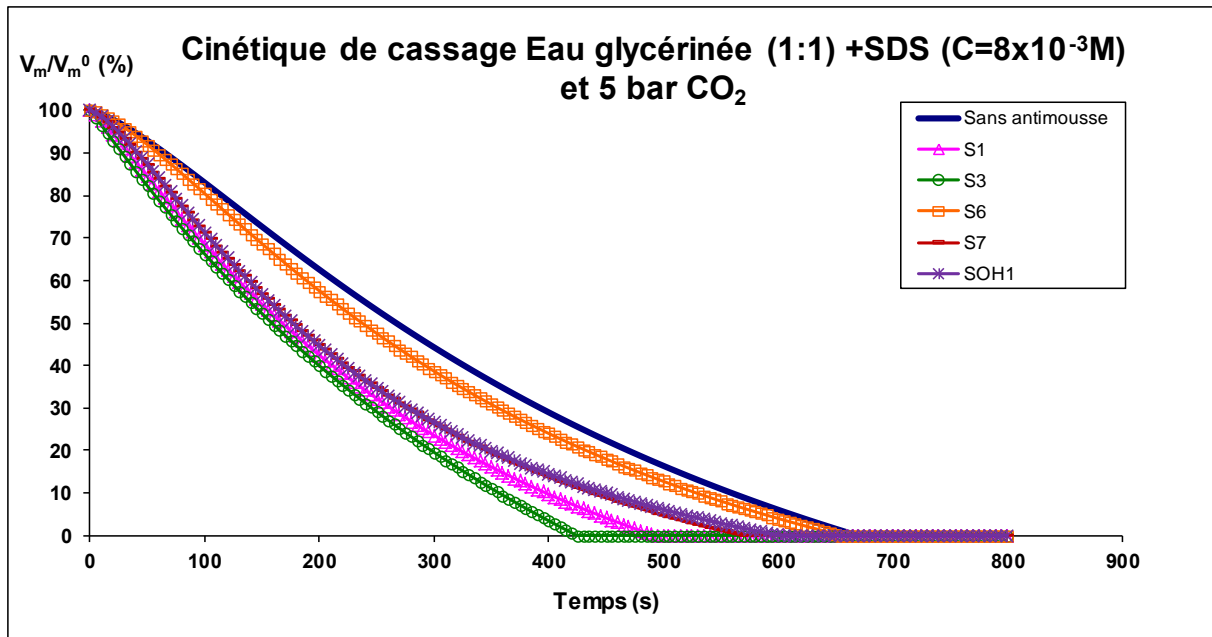


Figure VI-7 Cinétiques de cassage des mousses eau/glycérine ($C=0,008M$ de SDS) avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO_2 . Courbes de démoussage des additifs qui ont un effet démoussant

Tableau VI-5 Tableau récapitulatif des effets des additifs sur les mousses du mélange eau et glycérine (1:1) et 5 bar de CO_2 . Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé

Additif	Effet Antimousse?	EA(%)	Effet Démoissant?	ED I	ED II
S1	X	18,7±1,4	✓✓	0,6±0,2	0,7±0,2
S3	✓	-4,3±0,2	✓✓	0,6±0,1	0,6±0,1
S4	X	-0,1±0,0	XX	1,0±0,1	1,1±0,2
S5	X	9,7±0,3	XX	1,0±0,1	1,1±0,2
S6	X	4,8±0,1	✓X	0,9±0,1	1,0±0,2
S7	X	4,0±0,2	✓✓	0,7±0,1	0,9±0,1
S8	X	2,4±0,2	✓✓	0,8±0,1	0,9±0,2
S9	X	8,8±0,5	XX	1,1±0,3	1,2±0,4
S12	X	2,8±0,1	XX	1,0±0,1	1,1±0,2
SOH1	✓	-6,2±0,3	✓✓	0,7±0,1	0,9±0,1
SOH2	X	5,4±0,2	XX	1,0±0,2	1,1±0,2
SOH3	✓	-1,7±0,1	XX	1,1±0,2	1,1±0,2
FS1	X	8,2±0,3	XX	1,2±0,4	1,1±0,4

On peut constater que dans les cas des mousses eau/glycérine, la majorité des additifs n'a ni effet antimousse ni effet démoissant. Seules les silicones S3 et SOH1 montrent des caractéristiques antimoussante et démoissante. Si on compare ces résultats avec ceux obtenus dans les systèmes aqueux simples, on peut conclure que l'ajout de glycérine a comme

conséquence une diminution de l'efficacité des additifs chimiques. De plus, les seuls additifs présentant un effet significatif sont différents de ceux de l'étude précédente sur la solution de SDS seule. Les produits contenant des particules solides comme S6 et S7 s'avèrent ici moins performants que S3 et SOH1 (sans particules). Il est à ce stade difficile d'attribuer ce comportement à l'augmentation de viscosité ou à la présence de glycérine.

4. Mousse résiduelle

Lors des essais sur les systèmes aqueux (mousses aqueuses et mousses eau/glycérine), il faut noter que nous avons observé dans la plupart des cas une couche de mousse résiduelle très stable à la fin des essais.

Dans le cas des mousses aqueuses sans additif antimoussant, aucune mousse résiduelle n'a été trouvée. Par contre, dans les tests avec les additifs chimiques, on a identifié la présence d'une couche résiduelle de hauteur variable selon l'additif (sauf pour les additifs très efficaces S6, S7 et S10). Les valeurs de volume de mousse résiduelle sont résumées dans le Tableau VI-6 :

Tableau VI-6 Mousse résiduelle dans les essais avec l'eau (C=0,008M de SDS) et 5 bar de CO₂

	Moyenne (ml)	Déviatiion (ml)
Sans antimousse	0,0	0,0
S1	3,7	0,8
S2	3,0	0,6
S3	3,6	0,5
S4	3,4	0,9
S5	3,8	1,0
S6	0,0	0,0
S7	0,0	0,0
S8	4,0	0,7
S9	3,2	1,6
S10	0,0	0,0
S11	7,0	3,0
S12	3,4	0,5
FS1	3,6	0,5
SOH1	3,8	0,4
SOH2	2,6	0,5
SOH3	3,5	0,6

En revanche, dans le cas de l'eau glycinée, on trouve la présence de cette mousse résiduelle dans tous les essais (avec et sans additif). La présence de la glycérine a un effet stabilisant de cette dernière couche de mousse (voir Tableau VI-7) :

Tableau VI-7 Mousse résiduelle dans les essais avec l'eau glycinée (C=0,008M de SDS) et 5 bar de CO₂

	Moyenne (ml)	Déviaton (ml)
Sans antimousse	2,4	1,5
S1	4,0	1,0
S2	3,2	1,3
S3	2,8	0,4
S4	3,2	0,8
S5	3,5	0,6
S6	2,8	0,4
S7	2,8	0,4
S8	2,8	0,8
S9	3,8	1,5
S12	3,7	0,5
FS1	3,9	0,6
SOH1	3,3	1,0
SOH2	3,7	1,2
SOH3	4,3	0,8

D'après la littérature, il n'existe presque pas d'études sur cette mousse résiduelle. Denkov [2004] a proposé un modèle qui relie la hauteur de la mousse résiduelle aux barrières énergétiques (H_p) et à la taille des gouttes d'antimousse dans l'émulsion (H_R).

$$H_{res} = \max(H_p, H_R) \quad (6.1)$$

$$H_p = \frac{P_C^{CR}}{\rho g} \quad (6.2)$$

$$H_R = 0,155 \frac{\sigma_{A/E}}{\rho g} \frac{1}{R_D} \quad (6.3)$$

Où H_{res} est la hauteur de la mousse résiduelle, P_C^{CR} est la pression capillaire critique d'entrée pour la goutte d'antimousse, $\sigma_{A/E}$ est la tension de surface entre l'eau et l'air et R_D est le rayon de la goutte d'antimousse, ρ est la masse volumique du milieu et g est la constante d'accélération gravitationnelle.

Par contre, d'après Denkov, « a priori » il n'est pas possible d'établir une relation entre la hauteur de la mousse résiduelle et les paramètres physico-chimiques du milieu et de l'additif. Il faut noter que pendant nos essais (mousse aqueuse et non aqueuse), on a constaté que les bulles de mousse qui se trouvent proches des parois sont plus stables que celles du milieu, donc il existe un effet dû à la présence de la paroi. D'autre part, si on regarde la morphologie de ces mousses résiduelles, on observe clairement des mousses sèches avec des bulles polyédriques.

5. Conclusion

Nous avons montré dans cette petite étude que le test de moussabilité par dépressurisation peut s'appliquer à l'étude des mousses aqueuses. Cependant, les essais sur les solutions aqueuses sont beaucoup plus difficiles à maîtriser. En effet, des effets non liés à la dépressurisation peuvent modifier l'énergie totale fournie au système et favoriser la formation de bulles (comme l'agitation dans la cellule de préparation) ou le cassage de bulles (comme lors du contact brutal de la mousse avec le fond de l'éprouvette). Il faut donc être très vigilant et rigoureux dans la maîtrise des conditions expérimentales d'agitation et de préparation pour assurer des résultats reproductibles. Les modèles mathématiques utilisés pour la modélisation de la cinétique de cassage des mousses pétrolières est également pertinent pour la modélisation du comportement des mousses aqueuses formées par dépressurisation.

La concentration en agent moussant (SDS), joue un rôle significatif sur la stabilité et moussabilité du système. Plus la concentration est élevée, plus la mousse est stable.

L'ajout de glycérine au système pour augmenter la viscosité a aussi un effet majeur. La conséquence principale est une augmentation de la stabilité de la mousse alors que la quantité de mousse formée est moindre.

En utilisant le modèle Logistique pour ajuster nos données expérimentales, nous avons pu étudier la performance de plusieurs additifs chimiques à base de silicone en termes de dé moussants et antimousses. Dans les essais avec l'eau, la plupart d'entre eux sont inefficaces comme dé moussants (à l'exception de S6, S7 et S10 qui contiennent des particules solides), mais présentent des effets antimousse (sauf le S11 qui est un agent très moussant). Par contre, en présence de glycérine, les additifs perdent leurs performances. Enfin, il faut noter que l'on a observé une couche de mousse très stable (mousse résiduelle) dans la plupart des essais, ce que nous n'avons jamais observé dans le cas des mousses pétrolières.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion

Les mousses rencontrées dans l'industrie pétrolière comptent parmi les mousses non aqueuses les plus complexes et les plus problématiques. Lors de l'exploitation du pétrole, la dépressurisation dans les puits ou dans les opérations de traitement en surface peut entraîner la formation de mousses à l'origine de nombreux problèmes opérationnels si elles ne sont pas traitées. En effet, des dommages irréversibles peuvent être occasionnés aux différents équipements et unités de traitement utilisés pendant la production et ensuite le raffinage des pétroles. Par conséquent, il est essentiel d'employer des additifs qui empêchent la formation de ces mousses (additifs appelés agents antimousse) ou qui les détruisent le plus vite possible (additifs appelés agents démoussants). Cependant, il faut noter que jusqu'à présent, le développement de ces additifs a essentiellement été fait et optimisé dans le cadre des systèmes aqueux et que les études concernant le contrôle des mousses organiques dans les procédés industriels restent majoritairement empiriques. Même si certains des additifs utilisés sur les mousses aqueuses sont également efficaces sur certaines mousses pétrolières (notamment les silicones PDMS), il semble logique et pertinent de prendre en compte les particularités des pétroles pour améliorer l'efficacité de ces additifs et optimiser le développement de formulations adaptées pour le contrôle des mousses pétrolières. L'objectif principal de cette thèse était donc de contribuer à la compréhension du comportement des mousses non aqueuses et plus particulièrement des mousses pétrolières formées par dépressurisation, via le développement d'une nouvelle méthodologie expérimentale permettant de comparer quantitativement différents systèmes moussants ainsi que l'efficacité des additifs chimiques utilisés en tant qu'antimousse ou démoussant.

Dans une première partie, nous avons développé un système expérimental de moussage par dépressurisation qui, en comparaison des méthodes traditionnelles utilisées pour la formation des mousses aqueuses (agitation et/ou injection du gaz), permet d'être davantage représentatif des conditions rencontrées sur les champs pétroliers (formation de mousses par la nucléation de bulles à partir du gaz dissous dans le fluide du réservoir). Nous avons ensuite validé la méthodologie et le protocole expérimental pour l'étude des mousses pétrolières (type de gaz, temps de saturation, système d'agitation, condition d'éclairage...) afin d'obtenir des résultats reproductibles en termes d'évolution du volume de mousse en fonction du volume de liquide.

Pour pouvoir exploiter les données de cinétique de cassage (évolution du volume de mousse en fonction du temps), nous avons montré qu'il fallait corriger l'échelle de temps (pour tenir compte du temps de fermeture de la vanne qui détermine le temps initial dans chaque essai). Pour cela, nous avons déterminé par extrapolation le paramètre V_m^0 , qui représente le volume de mousse correspondant au point pour lequel il n'existe pas de liquide libre (volume maximal de mousse dans les conditions du test) afin d'en déduire la correction de temps Δt . En traçant les courbes de volume de mousse normalisé par rapport au volume de mousse maximale en fonction du temps corrigé, il est possible de voir que les courbes se superposent en tenant compte des incertitudes et que les essais sont comparables.

En étudiant les courbes cinétiques obtenues avec différents pétroles, nous avons réalisé que les cinétiques de cassage montrent systématiquement une forme sigmoïdale. Dans un premier temps, nous avons tenté de modéliser les courbes en utilisant les modèles développés pour les systèmes aqueux (modèles basés sur des exponentielles décroissantes) sans parvenir à bien corréler les données expérimentales. Par conséquent, nous avons testé plusieurs modèles de type sigmoïdal, parmi lesquels le modèle logistique s'est avéré le plus approprié. Ce modèle, qui est une modification du modèle de Hill, permet de comparer les différents pétroles en termes de démoussage (en analysant le temps de vie des mousses, t_f) mais aussi en termes de moussabilité, en exprimant le paramètre V_m^0/V_l^{inf} , qui représente la quantité maximale de mousse qu'on peut former dans les conditions du test (indice de moussabilité). L'utilisation de ce modèle permet également de modéliser l'évolution du volume de liquide libre ainsi que du volume total (liquide + mousse). Notons cependant que nous n'avons pas pu établir de corrélations nettes entre les paramètres de ce modèle et les caractéristiques des fluides utilisés. Seul l'un d'eux (le paramètre p) semble montrer une évolution sensiblement linéaire avec la viscosité.

En analysant les résultats obtenus sur les différents pétroles, on observe que la stabilité des mousses pétrolières formées par dépressurisation augmente avec la viscosité du fluide. En effet les systèmes visqueux offrent plus de résistance aux processus de drainage et de coalescence qui conduisent à la destruction de la mousse. D'autre part, on observe également une forte corrélation entre la stabilité et la composition des bruts : plus la concentration des composants tensioactifs dans les pétroles est élevée (asphaltènes et résines principalement), plus le temps de vie des mousses est important. Notons qu'il est difficile de séparer les effets de viscosité et de composition dans le cas des mousses pétrolières car une augmentation de la

concentration des composants les plus lourds (comme c'est le cas des asphaltènes et résines) a comme conséquence une augmentation de la viscosité. Cependant, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une relation linéaire entre le temps de vie de la mousse et le produit de la viscosité par le ratio (Résines + Asphaltènes)/ (Saturés + Aromatiques). Les mêmes tendances ont été observées concernant la moussabilité des pétroles, et dans ce cas également, on a pu obtenir une corrélation quasi linéaire entre l'indice de moussabilité et le produit de la viscosité par le ratio (Résines + Asphaltènes)/ (Saturés + Aromatiques). En revanche, nous n'avons pas observé d'impact significatif des propriétés de surface sur le comportement des mousses pétrolières étudiées.

La solubilité ainsi que la nature des gaz utilisés sont également des paramètres importants. En effet, plus la pression de saturation utilisée pour la préparation du fluide pétrolier augmente, plus la quantité de gaz dissous est élevée selon la loi de Henry, et plus la mousse formée par dépressurisation est stable. Par contre, il n'est pas possible d'établir une corrélation entre la pression du gaz et la moussabilité du brut. Ceci est probablement dû au fait que la moussabilité est fortement liée à la concentration en composants tensioactifs du fluide mais également à la nature du gaz (le gaz CO₂, contrairement au CH₄, est un gaz acide qui peut interagir avec les composants basiques des pétroles).

Dans la deuxième partie de cette thèse, nous avons testé différents additifs chimiques souvent utilisés dans l'industrie pétrolière (des PDMS et des fluorosilicones) pour évaluer et analyser l'action de ces additifs sur les propriétés moussantes des pétroles. Pour cela, les additifs ont été dilués dans les solvants appropriés et introduits dans les pétroles à une concentration de 40 ppm en poids. En utilisant le modèle mathématique développé pour l'étude de la cinétique de cassage des mousses pétrolières, nous avons pu facilement comparer l'efficacité des additifs en termes de stabilité et de moussabilité. Nous avons donc défini deux critères pour évaluer cette efficacité : l'Effet Antimousse (EA), défini par rapport à l'indice de moussabilité avec et sans additif, et l'Effet Démoussant (ED), défini par rapport au temps de demi-vie (EDI) et de vie (EDII) de la mousse avec et sans additif. Grâce à ces paramètres, nous pouvons aisément classer les produits et sélectionner le meilleur additif pour chaque pétrole en fonction des propriétés recherchées (antimousse, démoussant ou les deux). Il est important de noter que l'efficacité d'un additif est très spécifique du pétrole utilisé.

Nous avons également tenté de vérifier si les mécanismes classiques d'action des additifs chimiques définis pour les mousses aqueuses, pouvaient s'appliquer au cas des pétroles. Nous avons montré qu'un des additifs testé comme efficace était caractérisé par un coefficient d'étalement presque nul, ce qui laisse supposer que les mécanismes identifiés pour les systèmes aqueux ne sont pas forcément pertinents pour les pétroles. Il faut noter que dans le cas des mousses de pétrole, l'additif est introduit dilué dans un solvant et non pas émulsionné comme dans le cas des mousses aqueuses. Pour essayer de mieux comprendre l'effet des additifs, nous avons défini la vitesse de cassage de la mousse (v_c) en dérivant la courbe représentant l'évolution du volume de mousse en fonction du temps. En représentant la variation de cette vitesse normalisée par rapport à la vitesse maximale de cassage ($v_c/v_{c,max}$) en fonction du volume de mousse normalisé par rapport au volume de mousse maximal (V_m/V_m^0), on a mis en évidence que le comportement des silicones PDMS et PDMS-OH était similaire, ces additifs agissant dès le début du cassage. On a observé que plus la masse molaire de la silicone augmente, plus la vitesse de cassage initiale relative est élevée, mais que la tendance s'inverse après le maximum de vitesse. La fluorosilicone a un effet très similaire à celui des PDMS, mais très spécifique du pétrole. Enfin, on a montré que la formulation silicone S9 montre un comportement très particulier. Cet additif n'agit pas dès le début du processus de destruction, mais la vitesse de cassage est maintenue à un niveau proche du maximum de vitesse pratiquement jusqu'à la fin du cassage.

Dans la dernière partie de cette étude, nous avons voulu vérifier si la méthodologie développée dans le cas des mousses pétrolières pouvait s'appliquer aux mousses aqueuses formées par dépressurisation. Nous avons donc testé des solutions aqueuses à base de dodécyl sulfate de sodium (agent moussant) et de glycérine (viscosifiant). Nous avons montré que la méthodologie est tout à fait adaptée, mais les essais sont plus difficiles à maîtriser, principalement à cause de la propension des solutions aqueuses à former des mousses sous agitation (comme c'est le cas lors de la phase de saturation du fluide avec le gaz). Nous avons pu définir des conditions expérimentales permettant de minimiser ces effets, de façon à tester différents additifs antimousse et/ou démoussant à base de silicones, utilisés sous forme émulsionnée. Nous avons montré que l'on pouvait modéliser le comportement de ces mousses aqueuses en utilisant le même modèle mathématique que pour les mousses de pétrole, et que les paramètres décrivant l'effet antimousse et l'effet démoussant permettaient de classer les additifs selon leur efficacité. La principale différence réside dans la persistance, dans la

plupart des cas, d'une couche de mousse très stable à la fin de l'essai (mousse résiduelle), phénomène qui n'a pas été constaté dans le cas des mousses de pétrole.

En conclusion, nous disposons désormais d'un test et d'une méthodologie expérimentale validés et applicables à l'étude des mousses aqueuses comme non aqueuses formées par dépressurisation. Ce test permet d'étudier le comportement moussant et démoussant des fluides aussi complexes que les pétroles bruts, ainsi que la comparaison et la sélection des additifs antimousse ou casseurs de mousse les plus appropriés. Malgré la complexité des systèmes étudiés, nous avons pu identifier certains paramètres clés dans le comportement des mousses de pétrole, comme la viscosité et la teneur en composés tensioactifs (résines et asphaltènes) dans le pétrole.

Perspectives

La méthodologie développée dans le cadre de cette thèse devrait permettre, en travaillant de façon systématique sur des systèmes un peu plus modèles, de mieux identifier les mécanismes impliqués dans la formation, la stabilité et la destruction des systèmes non aqueux. On pourrait par exemple poursuivre l'étude avec des pétroles synthétiques reconstitués à partir de fractions SARA (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes) issues de la distillation et de la chromatographie préparative sur différents pétroles. On pourrait ainsi analyser de façon plus fine l'impact des grandes familles chimiques composant le pétrole sur les propriétés moussantes à iso-viscosité par exemple. Cette méthodologie devrait également permettre de développer dans le futur des structures chimiques ou des formulations à base de silicones plus adaptées au traitement des mousses non aqueuses.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse peuvent, d'un point de vue industriel, améliorer la sélection des additifs pour le traitement de mousses pétrolières grâce à l'utilisation des critères caractérisant l'effet antimousse (EA) et l'effet démoussant (ED). D'autre part, l'utilisation du modèle de cinétique de démoussage ainsi que du modèle d'évolution du liquide libre peut permettre d'améliorer le design des séparateurs gaz/liquide afin de limiter le surdimensionnement de ces unités.

Cependant, pour se placer dans des conditions encore plus représentatives des applications industrielles, il apparaît intéressant de faire évoluer le montage :

- Contrôle de la température : il serait souhaitable de placer le dispositif dans une étuve à température contrôlée de façon à pouvoir travailler dans une gamme de température allant de l'ambiante à 60°C (température typique rencontrée dans les séparateurs en production).
- Optimisation de la détection des interfaces : on pourrait améliorer le système d'éclairage ou bien d'utiliser des techniques de détection autres qu'optique (comme une cellule équipée de capteurs de capacitance électrique).
- Contrôle de la quantité de gaz libérée : on pourrait compléter le montage avec un gazomètre pour mesurer en continu la quantité de gaz libérée lors de l'essai.

REFERENCES

- Abivin P., Henaut I., Argillier J.-F., Moan M. (2009a), *Rheological behaviour of foamy oils*, Energy and Fuels, 23, p. 1316-1322
- Abivin P., Henaut I., Chaudemanche C., Argillier J. F., Chinesta F., Moan M. (2009b), *Dispersed systems in heavy crude oils*, Oil and Gas Science and Technology 64(5), p. 557-570
- Adil I., Maini B. B. (2007) *Role of asphaltenes in foamy oil flow*, Journal of Canadian Petroleum Technology 46(4), p. 8-23
- Alexandrov K. G., Marinova K. D., Danov I. B. (2009), *Interfacial rheology with high-viscosity oils*, KRÜSS Application Note AN265e
- Arora P., Kovscek A. R. (2001), *Mechanistic modelling of solutions gas drive in viscous oils*, 2001 SPE International Thermal Operations and heavy oil Symposium, SPE paper 69717, Margarita Island, Venezuela, 12-14 March
- Barigou M. (2001), *Foam rupture by mechanical and vibrational methods*, Chemical Engineering Technology 24, p. 659-663
- Bauget F., Langevin D., Lenormand R. (2001), *Dynamic surface properties of asphaltenes and resins at the oil-air interface*, Journal of Colloid and Interface Science 239, p. 501-508
- Beneventi D., Carre B., Gandini A. (2001), *Role of surfactant structure on surface and foaming properties*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 189, p. 65-73
- Bergeron V. (2003), *Antimousses et agents démoussants-Mécanismes d'action*, Techniques de l'Ingénieur, Traité génie des procédés J-2-205, J-2-206 et J-2-207
- Bergeron V., Hanssen J. E., Shoghl F. N. (1997a), *Thin-film forces in hydrocarbon foam films and their application to gas-blocking foams in enhanced oil recovery*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 123-124, p. 609-622
- Bergeron V., Cooper P., Fischer C., Giermanska-Kahn J., Langevin D., Pouchelon A. (1997b), *Polydimethylsiloxane (PDMS)-based antifoams*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 122, p. 103-120
- Bhakta A., Ruckenstein E. (1997), *Decay of standing foams: drainage, coalescence and collapse*, Advances in Colloid and Interface Science 70, p. 1-124
- Bikerman J. J. (1973), *Foams*, Springer-Verlag, Berlin.
- Binks B. P., Rocher A., Kirkland M. (2011), *Oil foams stabilised solely by particles*, Soft Matter 7, p. 1800-1808

Binks B. P., Davies C. A., Fletcher P. D. I., Sharp E. L. (2010), *Non-aqueous foams in lubricating oil systems*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 360, p. 198-204

Binks, B.P, Horozov, T.S. (2006), *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*, Cambridge University Press, Cambridge

Binks B. P. (2002), *Particles as surfactants—similarities and differences*, Current Opinion in Colloid and Interface Science, 7, p. 21-41

Blázquez C., Emond E., Schneider S., Dalmazzone C., Bergeron V. (2013), *Non-Aqueous and Crude Oil Foams*, Oil & Gas Science and Technology, DOI: 10.2516/ogst/2013186

Blázquez C., Schneider S., Emond E., Dalmazzone C., Bergeron V. (2013), *A novel methodology for investigating the creation and destruction of crude oil foams*, Chemistry in the Oil Industry XIII – Oilfield Chemistry – New Frontiers, Manchester, UK

Bondino I., McDougall S. R., Hamon G. (2009), *Pore-scale modelling of the effect of viscous pressure gradients during heavy oil depletion experiments*, Canadian International Petroleum Conference, Paper 2009-187, Calgary, Canada, 16-18 June

Callaghan I. C. (1989), *Non-Aqueous Foams: Study of Crude Oil Foam Stability*, Foams: Physics, Chemistry and Structure, Ed. Wilson A., J., Springer, Chapter 7, p. 89-104

Callaghan I. C., Gould C. M., Reid A. J., Seaton D. H. (1985a), *Crude-oil foaming problems at the sullom voe terminal*, Journal of Petroleum Technology, December 1985, p. 2211-2218

Callaghan I. C., McKechnie A. L., Ray J. E., Wainwright J. C. (1985b), *Identification of crude oil components responsible for foaming*, Society of Petroleum Engineers Journal 25(2), p. 171-175

Callaghan I. C., Gould C. M., Hamilton R. J., Neustadter E. L. (1983), *The relationship between the dilatational rheology and crude oil foam stability. 1. preliminary studies*, Colloids and Surfaces 8, p. 17-28

Callaghan I. C., Neustadter E. L. (1981), *Foaming of crude oils: a study of non-aqueous foam stability*, Chemistry & Industry (London) 2, p. 53-57

Cantat I., Cohen-Addad S., Elias F., Graner F., Höhler R., Pitois O., Rouyer F., Saint-James A. (2010), *Les mousses : Structure et dynamique*, Belin

Cassani F., Ortega P., Davila A., Rodríguez W., Serrano J. (1992), *Evaluation of foam inhibitors at the Jusepin oil/gas separation plant, El Furrial field, Eastern Venezuela*, In Proceedings SPE Latin American Engineering Conference, Caracas, 8-11 March 1992, SPE N°23681

Chin R. W., Inlow H. L., Keja T., Hebert P. B., Bennett J. R., Yin T. C. (1999), *Chemical defoamer reduction with new internals in the Mars TLP Separators*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE paper 56705, Houston, Texas, 3-6 October

Claridge J. C., Prats M. (1995), *Proposes model and mechanism for anomalous foamy heavy oil behaviour*, In Proceedings SPE International Heavy Oil Symposium, Alberta, 19-21 June 1995, SPE N° 29243

Cohen-Addad S., Höhler R., Pitois O. (2013), *Flow in Foams and Flowing Foams*, The Annual Review of Fluid Mechanics, 45, p. 241-267

Colbert J. C. (1981), *Foam and Emulsion Control Agents and Processes*, Noyes Data Corporation

Dalmazzone C., Blázquez C., Schneider S., Emond E., Bergeron V. (2013), *Formation and Breaking of Crude Oil Foams*, Chemistry in the Oil Industry XIII – Oilfield Chemistry – New Frontiers, Manchester, UK

De Vries A. J. (1958a), *Foam Stability. Part I. Structure and Stability of Foams*, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 77(1), p. 81-91

De Vries A. J. (1958b), *Foam Stability. Part II. Gas Diffusion in Foams*, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 77(3), p. 209-223

De Vries A. J. (1958c), *Foam Stability. Part III. Spontaneous Foam Destabilization Resulting from Gas Diffusion*, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 77(3), p. 283-296

De Vries A. J. (1958d), *Foam Stability. Part IV. Kinetics and Activation Energy of Film Rupture*, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 77(4), p. 383-399

De Vries A. J. (1958e), *Foam Stability. Part V. Mechanism of film rupture*, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 77(5), p. 441-463

Delgado J., Salas C., Iglesias E., Acosta M. (2008), *Venezuelan crude oil foamability*, Revista Ciencia e Ingeniería, 29(1) p. 19-26

Denkov N. D. (2004), *Mechanism of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams*, Langmuir 20, p. 9643-9505

Djuve J., Pugh R. J., Sjoblom J. (2001), *Foaming and dynamic surface tension of aqueous polymer/surfactants solutions I: ethyl(hydroxyethyl) cellulose and sodium dodecyl sulphate*, Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 186, p. 189-202

Dutta A., Chengara A., Nikolov A. D., Wasan D. T., Chen K., Campbell B. (2004), *Destabilization of aerated food products: effects of Ostwald ripening and gas diffusion*, Journal of Food Engineering 62, p. 177-184

Exerowa D., Kruglyakov P.M. (1998), *Foam and foam films: Theory, Experiment, Application*, Möbius, D., Miller, R (eds), Elsevier, Amsterdam

Fraga A. K., Rezende D. A., Santos R. F., Mansur C. R. E. (2011), *Method to evaluate foaming in petroleum*, Brazilian Journal of Petroleum and Gas 5(1), p. 25-33

Fransen G., Carbajal R., Guevara I. (2009), *Foam detection in process units*, Society of Petroleum Engineers Journal, SPE 122236

Freer E. M., Wong H., Radke C. J. (2005), *Oscillation drop/bubble tensiometry: effect of viscous forces on the measurement of interfacial tension*, Journal of Colloid and Interface Science, 282, p. 128-132

Friberg S. E. (2010), *Foams from non-aqueous systems*, Current Opinion in Colloid & Interface Science 15, p. 359-364

Friberg S. E., Blute E., Stenius P. (1989), *Foam stability in a glycerol system*, Journal of Colloid interface Science 127(2), p. 573-582

Friberg S. E., Greene B. (1984), *A nonaqueous foam with excellent stability*, Journal of Colloid interface Science 101(2), p. 593-595

Garret P. R. (1992), *Defoaming. Theory and Industrial Applications*, Surfactant Science Series 45 CRC, Marcel Dekker, New York

George D. S., Hayat O., Kovscek A. R. (2005), *A microvisual study of solutions-gas-drive mechanisms in viscous oils*, Journal of Petroleum Science & Engineering 46, p. 101-119

Georgieva D., Cagna A., Langevin D. (2009), *Link between surface elasticity and foam stability*, Soft Matter 5, p 2063-2071

Gesztelyi R., Zsuga J., Kemeny-Beke A., Varga B., Juhasz B., Tosaki A. (2012), *The Hill equation and the origin of quantitative pharmacology*, Archive for History of Exact Science, 66, p. 427-438

Goutelle S., Maurin M., Rougier F., Barbaut X., Bourguignon L., Ducher M., Maire P. (2008), *The Hill equation: a review of its capabilities in pharmacological modeling*, Fundamental & Clinical Pharmacology, 22, p. 633-648

Goyon J., Bertrand F., Pitois O., Ovarlez G. (2010), *Shear Induced Drainage in Foamy Yield-Stress Fluids*, Physical Review Letters, 104 (12), 128301

Hollinger H. B. (1990), *Thermodynamic of foams*, Journal of Colloid and Interfacial Science, 143(1), p. 278-286

Huan-Quan S., Lei Z., Zhen-Quan L., Zhang L., Lan L., Sui Z. (2011), *Interfacial dilatational rheology related to enhance oil recovery*, Soft Matter, 7, p. 7601-7611

Huerta M., Otero C., Rico A., Jimenez I., Mirabal M., Rojas G. (1996), *Understanding foamy oil mechanisms for heavy oil reservoirs during primary production*, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, SPE paper 36749, Denver, Colorado, 6-9 October

Joseph D. D., Kamp A. M., Bai R. (2002), *Modelling foamy oil flow in porous media*, International Journal of Multiphase Flow 28, p. 1659-1686

Joseph D. D., Kamp A. M., Ko T., Bai R. (2003), *Modelling foamy oil flow in porous media II: Nonlinear relaxation time model of nucleation*, International Journal of Multiphase Flow 29, p. 1489-1502

Karakashev S. L., Grozdanova M. V. (2012), *Foams and antifoams*, Advances in Colloid and Interface Science 176-177, p. 1-17

Koehler S. A., Hilgenfeldt S., Stone H. A. (2000), *A Generalized View of Foam Drainage : Experiment and Theory*, Langmuir 16, p. 6327-6341

Kruglyakov P. M., Karakashev S. I., Nguyen A. V., Vilkova N. G. (2008), *Foam drainage*, Current Opinion in Colloid and Interface Science 13, p. 163-170

Lambert J., Cantat I., Delannay R., Renault A., Graner F., Glazier J., A., Veretennikov I., Cloetens P. (2005), *Extraction of relevant physical parameters from 3D images of foams obtained by X-ray tomography*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 263, p. 295-302

Langevin D. (2000), *Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties*, Advances in Colloid and Interface Science 88, p. 209-222

Lemlich R. (1972), *Adsorptive bubble separation techniques*, Academic Press, New York and London

Lieberman N., Golden S. (1989), *Foaming is leading cause of tower flooding*, Oil and Gas Journal 87 (August 14), 45

Maini B. B., Busahmin B. (2010), *Foamy oil flow and its role in heavy oil production, Porous Media and Its Application in Science, Engineering and Industry*, Third international Conference, AIP Conferences Proceedings vol. 1254, p. 103-108, Montecatini, Italy, 20-25 June

Maldonado-Valderrama J., Martín-Rodríguez A., Gálvez-Ruiz M. J., Miller R., Langevin D., Cabrerizo-Vílchez M. A. (2008), *Foams and emulsions of β -casein examined by interfacial rheology*, Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 323, p. 116-122

Manning F. S., Thompson R. E. (1995), *Oilfield Processing- Volume Two: Crude Oil*, Penwell publishing Company, Tulsa, Oklahoma

Marcano L., Gutierrez X., Perez B., Martínez E. (2009), *Effect of some physicochemical variables on the formation and stability of foam in an oil-air system and their correlation with the formation of foamy crude oil*, Society of Petroleum Engineers, SPE 123060

Meléndez Huerta (1982), F. *El origen del petróleo*, COLPA N°37, Ed. Universidad Complutense de Madrid, Madrid

Mellema M., Benjamins J. (2004), *Importance of the Marangoni effect in the foaming of hot oil with phospholipids*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 237, p. 113-118

Mittal K. L., Kumar P. (2000), *Emulsions, foams and thin films*, Marcel Dekker Inc., New York

Morrison I. D., Ross S. (1983), *The Equation of State of a Foam*, Journal of Colloid and Interface Science, 95(1), p. 97-101

Morrison I. D. (1996), *Ross's rule: Sydney Ross and the phase diagram*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 118, p. 257-261

Newbery J., Thierry J. C. (2007), *El petróleo*, Colección Los Raros, Ed. Colihue y Biblioteca Nacional. Buenos Aires, Argentina

Pacho D., Davies G. (2003), *Detection and monitoring of oil foams using raw capacitance data*, Industrial & Engineering Chemistry Research 42(3), p. 636-645

Peng J., Tang G.-Q., Kovscek A. R. (2009), *Oil chemistry and its impact on heavy oil solutions gas drive*, Journal of Petroleum Science and Engineering 66, p. 47-59

Poindexter M. K., Zaki N. N., Kilpatrick P. K., Marsh S. C., Emmons D. H. (2002), *Factors contributing to petroleum foaming. 1. Crude oil systems*, Energy and Fuels 16, p. 700-710

Prud'homme R. K., Khan S. A. (1996), *Foams: Theory, Measurements and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York

Pugh R. J. (1996), *Foaming, foam films, antifoaming and defoaming*, Advances in Colloid and Interface Science 64, p. 67-142

Quintero C. G. (2008), *Comportement Rhéologique et Propriétés Interfaciales des systèmes Emulsionnés d'Intérêt Industriel*, N° National de thèse 2008PA114835

Rezende D. A., Bittencourt R. R., Mansur C. R. E. (2011), *Evaluation of the efficiency of polyether-based antifoams for crude oil*, Journal of Petroleum Science and Engineering, 76, p. 172-177

Robb I. D. (1997), *Specialist Surfactants*, Blackie Academic & Professional, Chapman & Hall, London

Ross S., Nishioka G. (1975), *Foaminess of binary and ternary solutions*, The Journal of Physical Chemistry 79(15), p. 1561-1565

Saab J. (2011), *Les acides naphthéniques dans les bruts pétroliers : Extraction, analyse et caractérisation des Acides Naphthéniques contenus dans divers bruts pétroliers*, Editions Universitaires Européennes

Salager J.-L., Choplin L. (2003), *Mousses : Formation, formulation et propriétés*, Techniques de l'Ingénieur, Traité génie des procédés J-2-200

Sanders P. A. (1970), *Stabilization of Aerosol Emulsions and Foams*, Journal of the Society of Cosmetic Chemists 21, p. 377-391

Schramm L. L. (1994), *Foams: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*, American Chemical Society

Shaban H. I. (1995), *A study of foaming and carry-over problems in oil and gas separators*, Gas Separation & Purification 9(2), p. 81-86

Sheludko A. (1967), *Thin liquid films*, Advances in Colloid Interfaces Science 1, p. 391-403

Shen V. K., Debenedetti P. G. (2003), *A kinetic theory of homogeneous bubble nucleation*, Journal of Chemical Physics, 118(2), p. 768-783

Sheng J. J., Maini B. B., Hayes R. E., Tortoke W. S. (1999a), *Critical Review of Foamy Oil Flow*, Transport in Porous Media, 35, p. 157-187

Sheng J. J., Maini B. B., Hayes R. E., Tortike W. S. (1999b), *A non-equilibrium model to calculate foamy oil properties*, Journal of Canadian Petroleum Technology 38(4), p. 38-45

Sheng J. J., Maini B. B., Hayes R. E., Tortike W. S. (1997), *Experimental study of foamy oil stability*, Journal of Canadian Petroleum Technology 36(4), p. 31-37

Shrestha R. G., Shrestha L. K., Solans C., Gonzalez C., Aramaki K. (2010), *Nonaqueous foam with outstanding stability in diglycerol monomyristate/olive oil system*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 353, p. 157-165

Shrestha L. K., Shrestha R. G., Sharma S. C., Aramaki K. (2008), *Stabilization of non-aqueous foam with lamellar liquid crystal particle in diglycerol monolaurate/olive oil system*, Journal of Colloid and Interface Science 328, p. 172-179

Shrestha L. K., Shrestha R. G., Solans C., Aramaki K. (2007), *Effect of water on foaming properties of diglycerol fatty acid ester-oil system*, Langmuir 23(13), p. 6918-6926

Shrestha L. K., Aramaki K., Kato H., Takase Y., Kunieda H. (2006), *Foaming properties of monoglycerol fatty acid ester in nonpolar oil systems*, Langmuir 22, p. 8337-8345

Stevenson P. (2012), *Foam Engineering: Fundamentals and Applications*, Wiley-Blackwell

Székrenyész T., Liktor K., Sándor N. (1992a), *Characterization of foam stability by the use of foam models 1. Models and derived lifetimes*, Colloids and Surfaces, 68, p. 267-273

Székrenyész T., Liktor K., Sándor N. (1992b), *Characterization of foam stability by the use of foam models 2. Results and discussion*, Colloids and Surfaces, 68, p. 275-282

Vignes-Adler M., Weaire D. (2008), *New foams: Fresh challenges and opportunities*, Current Opinion in Colloid & Interfaces Science 13, p. 141-149

Wang J., Yuan Y., Zhang L., Wang R. (2009), *The influence of viscosity on stability of foamy oil in the process of heavy oil solution gas drive*, Journal of Petroleum Science and Engineering 66, p. 69-74

Wauquier J. P. (1994), *Pétrole brut, Produits pétroliers, Schémas de fabrication : le raffinage du pétrole, Vol 1*, Editions Technip, Paris

Weaire D. et Hutzler S. (2005), *The physics of Foams*, Oxford University Press

Wylde J. J. (2010), *Successful Field Application of Novel Nonsilicone Antifoam Chemistries for High-foaming Heavy-Oil Storage Tanks in Northern Alberta*, Society of Petroleum Engineers Journal, SPE N°117176

Zaki N. N., Poindexter M. K., Kilpatrick P. K. (2002), *Factors contributing to petroleum foaming. 2. Synthetic crude oil systems*, Energy and Fuels 16, p. 711-717

ANNEXE 1 : Nomenclature

a	Activité
d	Diamètre
g	Constante d'accélération de la pesanteur
k_B	Constante de Boltzmann
n	Nombre de moles
p	Paramètre du modèle de démoussage
q	Paramètre du modèle d'évolution du liquide libre
r	Rayon
t₀	Paramètre du modèle de démoussage
t_{50%}	Temps de demi-vie de la mousse
t_f	Temps de vie de la mousse
v	Volume de la sphère
v_c	Vitesse de cassage
v_{c,0}	Vitesse de cassage initiale
v_{c,f}	Vitesse de cassage finale
v_{c,max}	Vitesse de cassage maximale
x	Fraction molaire
x₀	Paramètre du modèle d'évolution du liquide libre
A	Surface
A'₁	Paramètre du modèle de démoussage
A'₂	Paramètre du modèle de démoussage
A₁	Paramètre du modèle de démoussage
A₂	Paramètre du modèle de démoussage
B₁	Paramètre du modèle d'évolution du liquide libre
B₂	Paramètre du modèle d'évolution du liquide libre
B_{a/i}	Coefficient de pontage
E_{a/i}	Coefficient d'entrée
G	Energie libre de Gibbs

H	Enthalpie
H_P	Hauteur de la mousse résiduelle due aux barrières énergétiques
H_R	Hauteur de la mousse résiduelle due à la taille du globule antimoussant
H_{res}	Hauteur de la mousse résiduelle
H_t	Hauteur totale de la mousse
J	Taux de nucléation
K_L	Constante d'adsorption de Langmuir
M_m	Masse molaire
P	Pression
P_c^{CP}	Pression capillaire critique d'entrée
Q	Chaleur
R	Constante des Gaz parfaits
R_D	Rayon du globule antimoussant
S	Entropie
S_{a/i}	Coefficient d'étalement
T	Température
T_{crist}	Température de cristallisation des paraffines
U	Energie interne
V	Volume de gaz
V_i	Volume total du système
V_l	Volume de liquide libre
V_l^{inf}	Volume de liquide total
V_l^m	Volume de liquide dans la mousse
V_m	Volume de mousse
V_m⁰	Volume de mousse maximal
W	Travail
W[*]	Energie de formation des nuclei
Δt	Facteur de correction du temps
Γ_∞	Concentration d'excès de surface
Γ_i	Concentration de surface
Π	Pression de disjonction

μ	Viscosité
μ_i	Potentiel chimique
ε	Module viscoélastique
ε'	Module d'élasticité de surface
ε''	Module de viscosité de surface
ρ	Masse volumique
σ	Tension interfaciale
ν	Viscosité cinématique
φ	Angle de phase
ϕ_l^V	Fraction volumique du liquide dans la mousse
ω	Fréquence

°API	Gravité API
CMC	Concentration Micellaire Critique
EA	Effet Antimousse
ED	Effet Démoussant
GPL	Gaz de Pétrole Liquéfié
PDMS	Polydiméthylsiloxane
SARA	Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes
SDS	Sodium Dodécyl Sulphate
TAN	Total Acid Number
TBN	Total Base Number

ANNEXE 2 : Propriétés des produits

- Composition des fluides pétroliers

Pétrole	Saturés (%)	Aromatiques (%)	Résines (%)	Asphaltènes (%)	TAN (mg KOH/g)	TBN (mg KOH/g)	Eau (%)
F	66,7±1,1	25,4±1,1	7,3±1,1	<0,1	<0,1	-	<0,5
Z1	50,7±1,1	29,5±1,1	14,8±1,1	4,4±0,4	0,24±0,1	<0,5	<0,5
M2	44,7±1,1	27,5±1,1	21,1±1,1	4,1±0,4	1,1±0,1	2,6±0,5	<0,5
D	36,2±1,1	27,8±1,1	18,3±1,1	17,0±2,3	0,11±0,1	-	<0,5
DS1	47,5±0,9	22,8±0,9	15,0±0,9	13,9±1,9	<0,1	-	<0,5
DS2	49,2±0,9	22,0±0,9	14,5±0,9	13,4±1,8	<0,1	-	<0,5
DH1	59,2±0,7	17,7±0,7	11,6±0,7	10,8±1,5	<0,1	-	<0,5
DH2	62,6±0,6	16,1±0,6	10,6±0,6	9,8±1,3	<0,1	-	<0,5

- Paramètres physicochimiques des fluides pétroliers

Pétrole	ρ (kg/m ³)		μ (mPa.s)		$\sigma^{20^\circ\text{C}}$ (mN/m)	Paraffines	
	a x10 ⁻¹	b	A	B		Présence	T _{cris} (°C)
F	-6,96	869,3	-12,661	4584,6	25,6±0,3	Oui	29±1
Z1	-8,95	908,8	-6,4408	2944,8	25,4±0,1	Oui	13±1
Z2	-6,812	921,5	-	-	27,5±0,2	Oui	15±1
M1	-6,99	935,4	-10,851	4692,6	27,8±0,2	Oui	13±1
M2	-7,292	936,0	-11,603	4928,2	28,9±0,1	Oui	11±1
D	-6,76	968,0	-16,039	7205,4	-	Non	-
DS1	-6,386	925,5	-9,5518	4342	28,6±0,1	Non	-
DS2	-6,866	924,6	-8,0587	3820,4	28,0±0,1	Non	-
DH1	-6,651	909,8	-10,392	4498,4	27,2±0,1	Non	-
DH2	-6,672	902,0	-9,9962	4276,1	25,1±0,2	Non	-

Masse volumique : 20°C ≤ T ≤ 40°C

$$\rho = aT[^\circ\text{C}] + b$$

Viscosité : 20°C ≤ T ≤ 40°C

$$\mu = \exp\left(A + \frac{B}{T[\text{K}]}\right)$$

- Thermogrammes

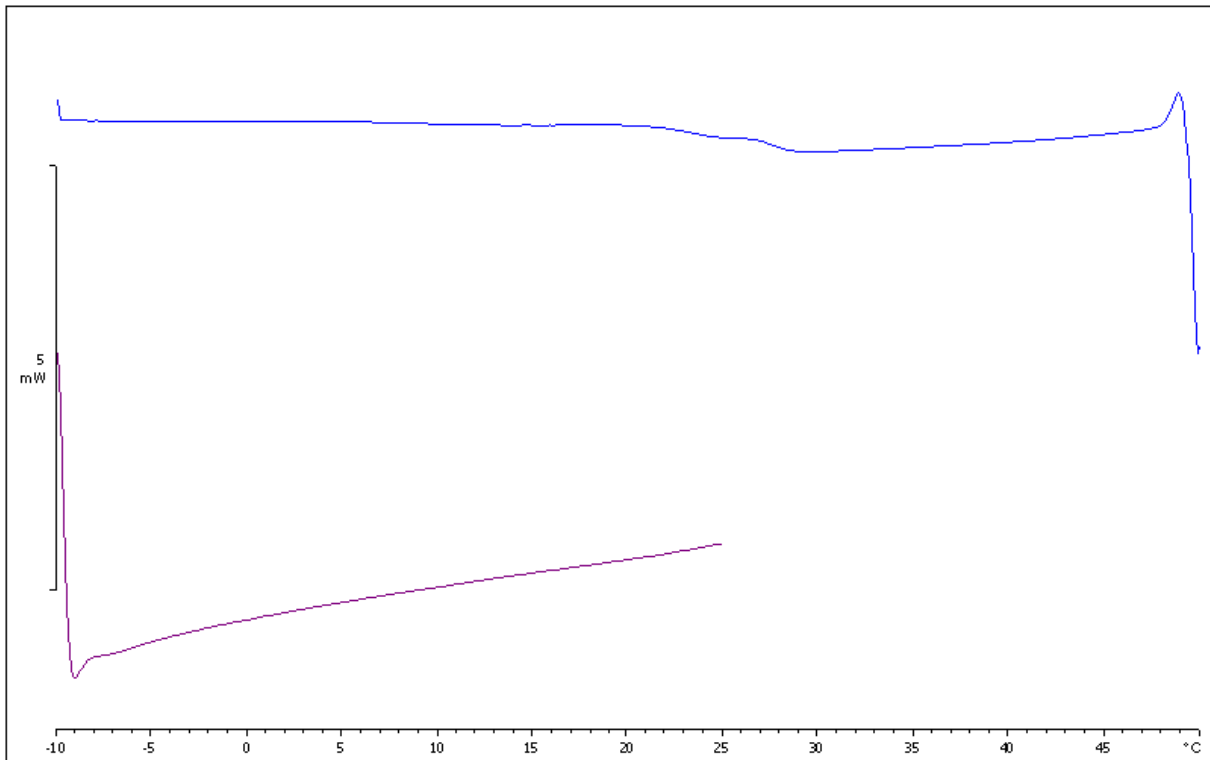


Figure A2-1 Thermogramme du pétrole F

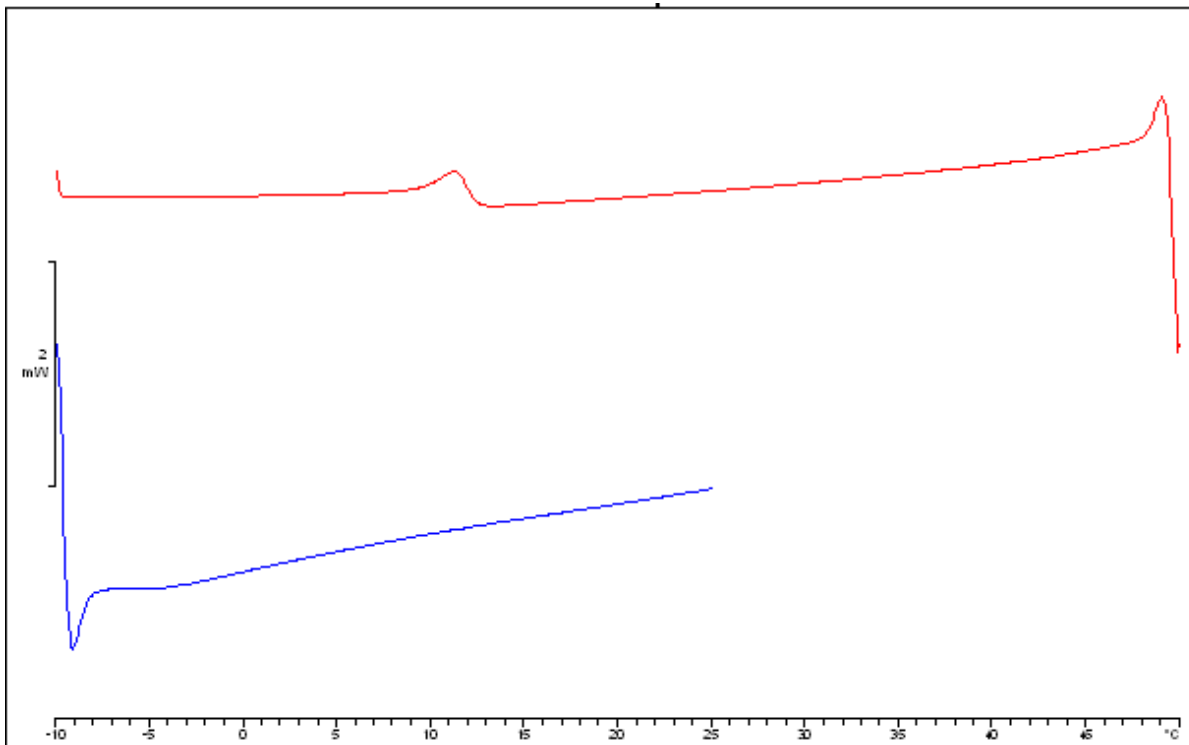


Figure A2-2 Thermogramme du pétrole Z1

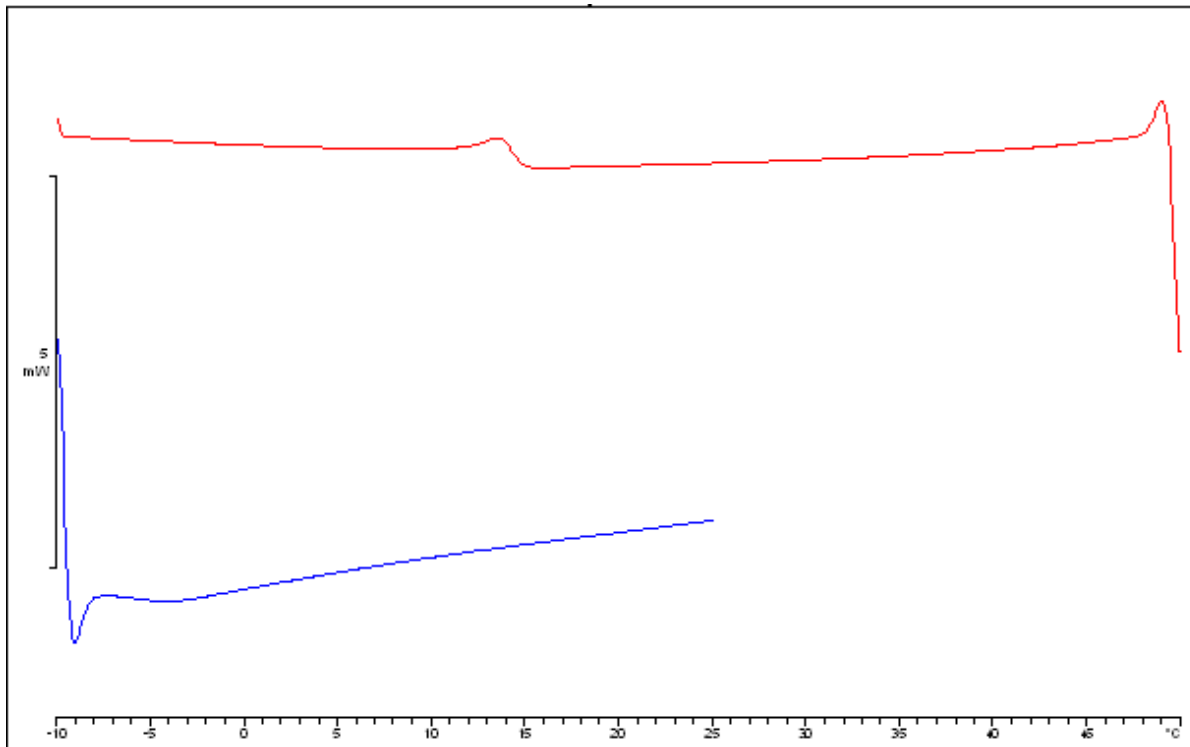


Figure A2-3 Thermogramme du pétrole Z2

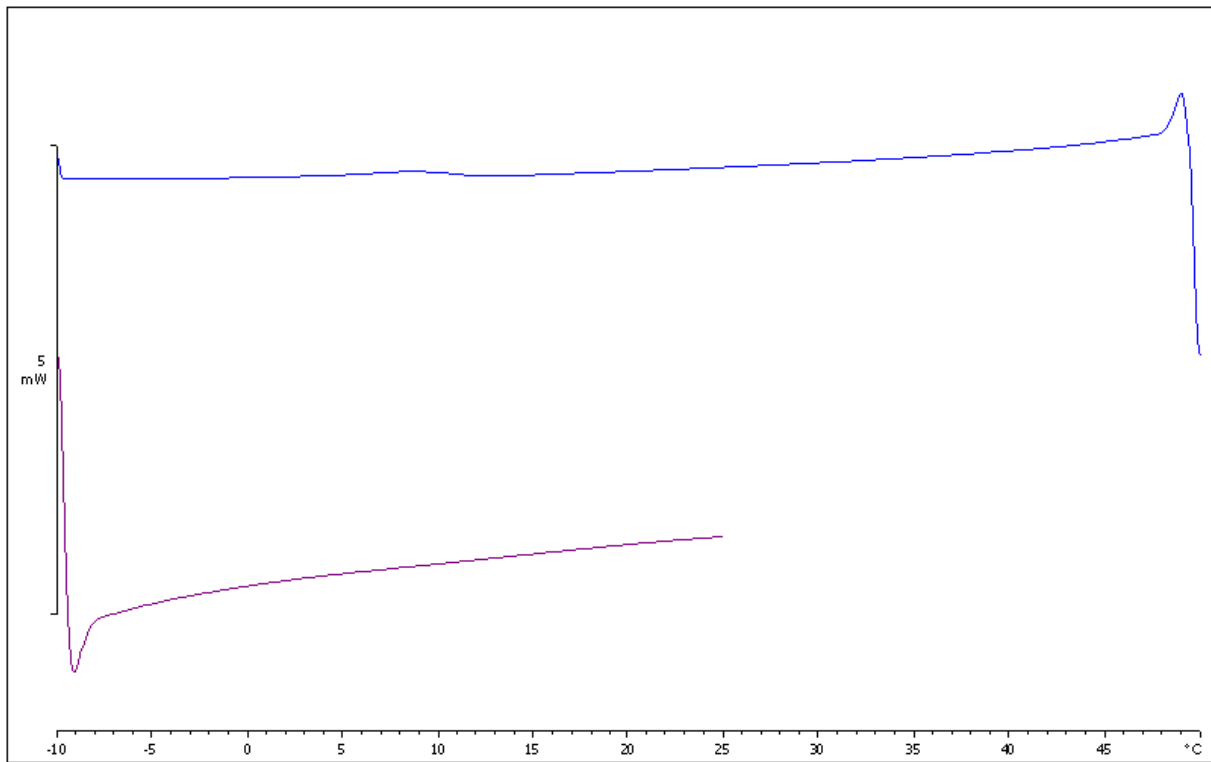


Figure A2-4 Thermogramme du pétrole M1

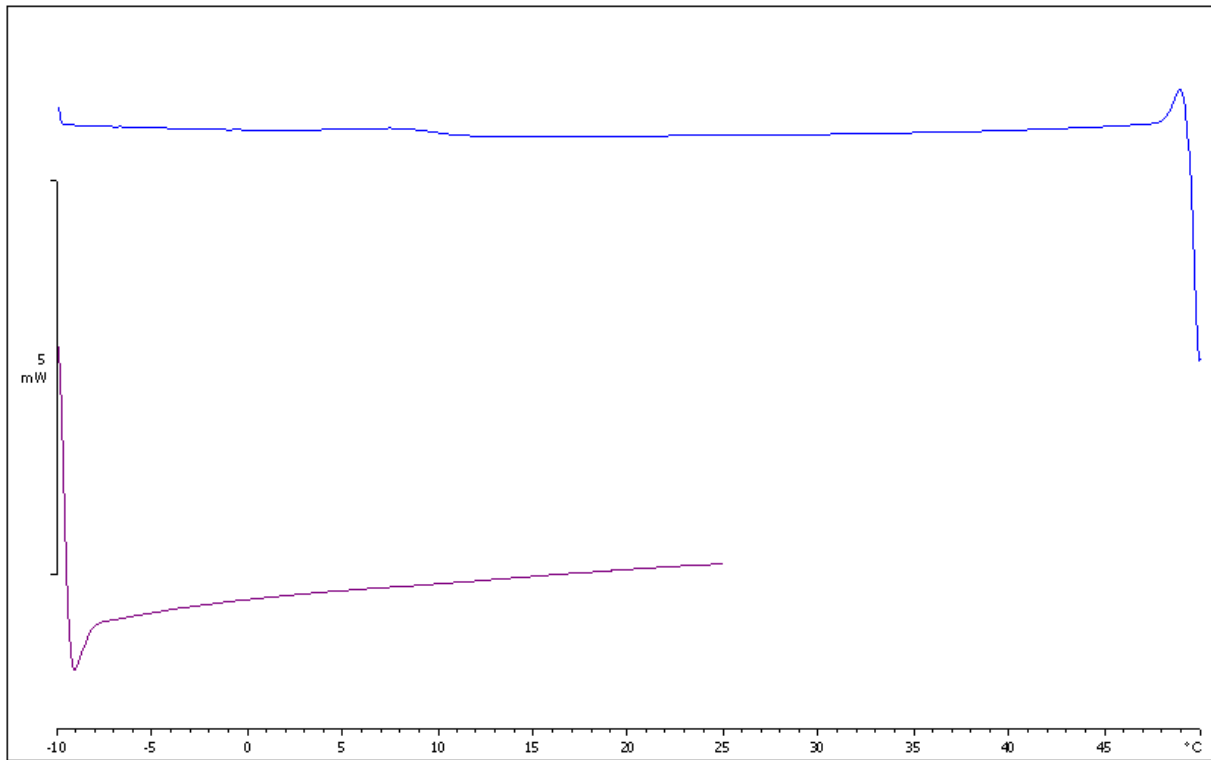


Figure A2-5 Thermogramme du pétrole M2

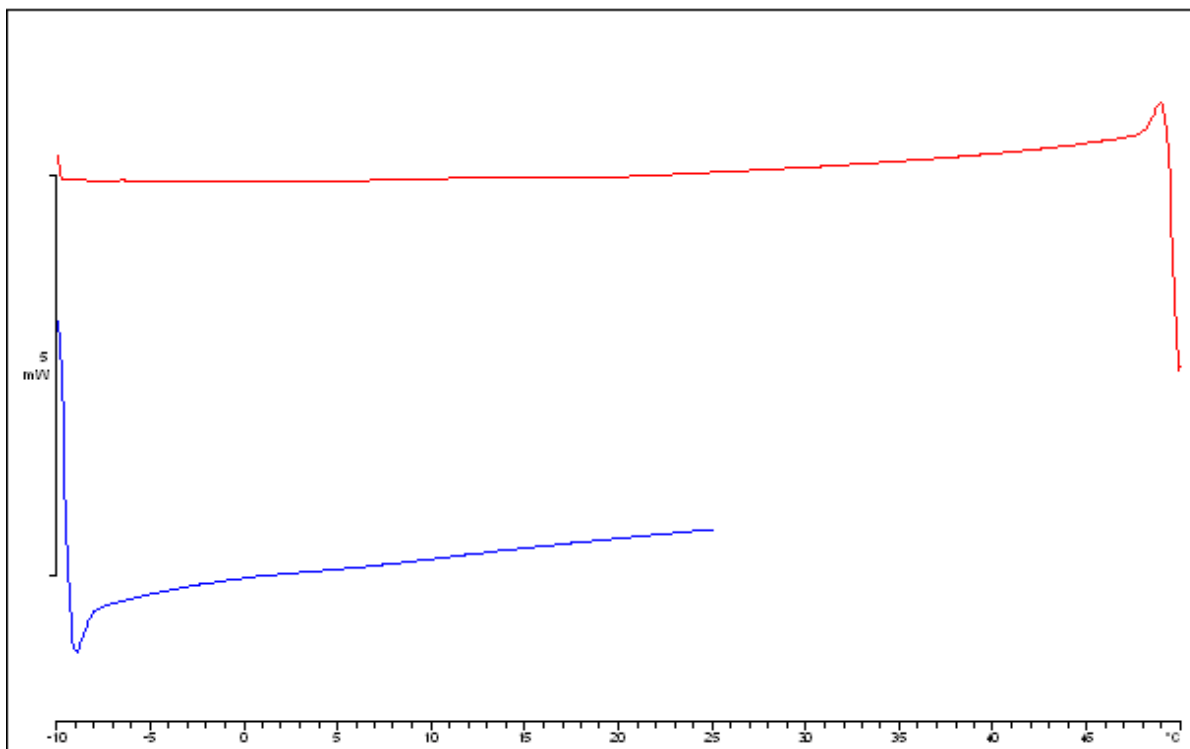


Figure A2-6 Thermogramme du pétrole D

- Propriétés des additifs chimiques (données du fournisseur)

Nom	ρ (Kg/m³)	ν (cSt)	M_m (g/mol)	Fournisseur
S1	970	1000	40000	BSI
S2	970	12500	80000	BSI
S3	973	60000	125000	BSI
S4	973	500000	150000	BSI
SOH1	973	14000	77000	BSI
SOH2	973	50000	110000	BSI
SOH3	973	135000	144282	BSI
FS1	1120	20000	-	Momentive
S9	910	160	16000	Momentive
FS2	1248	10000	-	Dow Corning

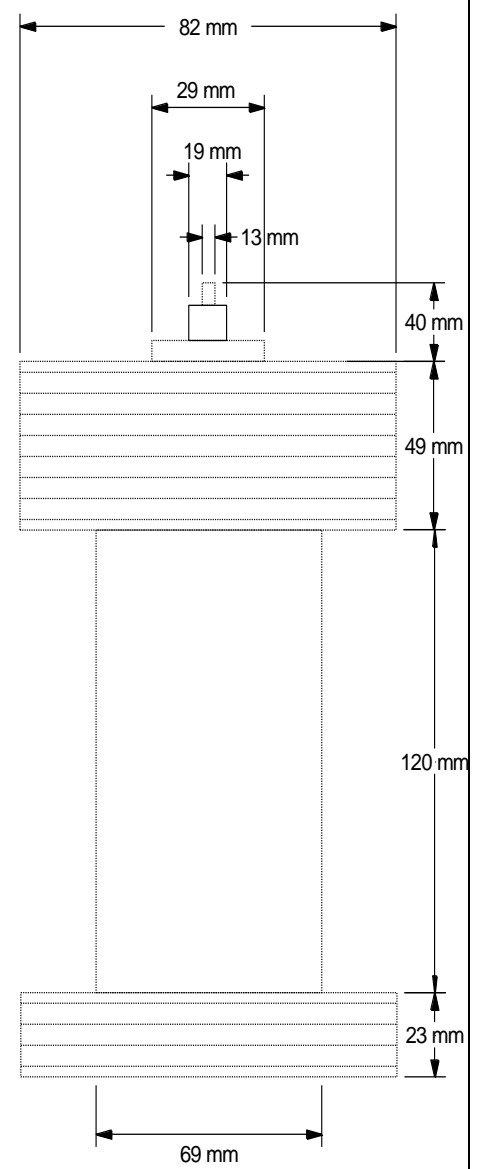
ANNEXE 3 : Schémas du montage expérimental

Thèse: Formation, Stabilité et cassage des mousses non aqueuses				
Entité : Bluestar Silicones / IFP Energies Nouvelles				
Emplacement : Rueil-Malmaison				
Date : Septembre 2014				
1	N° équipement : A-001		Quantité : 1	
2	Service : Serpentin Maturation Mousse			
3	Fluide : Dispersion gaz-liquide / Mousse			
4	Diamètre : 1/8 "		Epaisseur : 0,5 mm	
5	Longueur (T/T) : 27,2 cm		Poids : 0,157 kg	
6	Horizontal/Vertical : Vertical		Nombre de tours : 20	
7	Pression		Température	
8	Opérationnel	Design	Opérationnel	Design
9	1 bar	Non défini	20 °C	Non défini
10				
11	Matériel			
12	Corps	AISI 316		
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				

The diagram illustrates a vertical experimental setup. It features a central vertical coil with a diameter of 29 mm. The top section of the coil is 30 mm high. The main body of the coil is 67 mm high. The total height of the entire assembly, including the top section and the coil, is 175 mm. The coil is connected to a horizontal inlet and outlet at the bottom.

Thèse: Formation, Stabilité et cassage des mousses non aqueuses
 Entité : Bluestar Silicones / IFP Energies Nouvelles
 Emplacement : Rueil-Malmaison
 Date : Septembre 2014

1	N° équipement : A-002		Quantité : 3	
2	Service : Cellule de vieillissement			
3	Fluide : Dispersion gaz-liquide / Mousse			
4	Volume : 400 cm ³			
5	Diamètre : 69 mm		Epaisseur : 9,4 mm	
6	Longueur (T/T) : 232 mm		Poids : 5,45 kg	
7	Horizontal/Vertical : Vertical			
8	Pression		Température	
9	Opérationnel	Design max	Opérationnel	Design max
10	5-15 bar	140 bar	20 °C	260 °C
11				
12	Matériel			
13	Corps	AISI 316		
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				
21				
22				
23				
24				
25				
26				
27				
28				
29				
30				
31				
32				
33				
34				
35				
36				



ANNEXE 4 : Procédure d'analyse

- **Préparation de l'échantillon pour test antimousse**

1. Diluer l'additif dans le solvant approprié.
2. Avec un seringue de précision, prendre la quantité nécessaire de la dilution d'additif et mélanger avec le pétrole.
3. Agiter l'échantillon dans la table d'agitation horizontale à vitesse maximale pendant 60 minutes.

- **Test de mousse par dépressurisation**

1. Purger l'air avec le gaz de saturation.
2. Introduire 100 ml de pétrole dans la cellule et fermer.
3. Introduire la pression désirée de gaz. Maintenir jusqu'à arriver à la stabilisation de la pression dans la cellule (3 minutes environ).
4. Fermer la vanne, mettre le bouchon et utiliser du Snoop pour vérifier la présence des fuites.
5. Mettre la cellule dans la table d'agitation horizontale et agiter à une vitesse de 200 rpm pendant 70 minutes.
6. Mettre la cellule sur le support et brancher le serpentin 1/8".
7. Régler la vanne pointeau au repère désiré (1/2 tour pour nos essais).
8. Placer l'éprouvette (250 ml) dans le cadre support et laisser une distance entre l'éprouvette et le tube autour de 0,5 cm. Mettre le cylindre d'aluminium rigide dans l'éprouvette pour éviter les projections.
9. Allumer la source de lumière de fibre optique et démarrer la vidéo et le chronomètre.
10. Ouvrir la vanne quart de tour.
11. Fermer la vanne quand le niveau de mousse arrive à 50 ml et bloquer le liquide qui peut tomber avec un verre de montre.
12. Arrêter le chronomètre et la vidéo quand toute la mousse a disparu.
13. Répéter la procédure pour la deuxième décompression.

- **Traitement des données:**

1. Ouvrir le fichier .AVI avec le logiciel "iSpeed 2 Viewer". Si le fichier enregistré a une extension .MP4, convertir ce fichier en .AVI.

2. Calibrer l'image en utilisant les repères de l'éprouvette et la base de l'éprouvette (échelle 10 ml = 1 cm)
3. Prendre les valeur de la hauteur du film air/mousse et mousse/pétrole en fonction du temps et un point sur la base de l'éprouvette pour faire le point zéro ou point de référence.
4. Exporter toutes les valeurs dans un classeur Excel.
5. Calculer les volumes de liquide et total selon l'expression suivante:

$$V_j = (y_{\text{point zéro}} - y_j) \cdot \text{calibrage} \quad \therefore \quad \text{calibrage} = \frac{V_{\text{max}} - V_{\text{min}}}{y_{\text{max}} - y_{\text{min}}}$$

Où $V_{\text{min}} = 0$ et $y_{\text{min}} = y_{\text{point zéro}}$

6. Calculer le volume de mousse avec l'expression suivante :

$$V_m = V_i - V_l$$

Où V_m est le volume de mousse, V_i est le volume total mesuré (correspondant à la hauteur de l'interface air/mousse) et V_l est le volume de liquide sans bulles (correspondant à la hauteur de l'interface mousse/liquide).

ANNEXE 5 : Procédure de nettoyage

- **Nettoyage de la cellule de vieillissement**

1. Débrancher le serpentin de la cellule de vieillissement.
2. Vider le pétrole qui reste pressurisé dans la cellule à l'aide d'un béccher ou d'un flacon en faisant attention à la sortie du gaz.
3. Dépressuriser la cellule de vieillissement sous hotte ou sorbonne en bloquant les projections de pétrole avec du papier ouate.
4. Ouvrir la cellule et retirer la plus grande quantité possible à l'aide du papier ouate pour diminuer la quantité de solvants ultérieurement.
5. Nettoyer la cellule avec du dichlorométhane en faisant spécialement attention à la sortie et aux vannes.
6. Laisser évaporer le dichlorométhane qui reste dans la cellule dans la hotte et vérifier que la cellule est propre.
7. Utiliser de l'air comprimé pour éliminer le dichlorométhane qui reste dans les tuyaux et les vannes de la cellule (à faire sous hotte).

- **Nettoyage du serpentin**

1. Vider le pétrole qui reste dans le serpentin à l'aide de l'air comprimé dans le bidon des déchets correspondant (faire attention aux projections).
2. Nettoyer le serpentin avec du dichlorométhane en le faisant rentrer par la vanne de régulation. Pour cela, il est possible d'utiliser un adaptateur de 1/8 pouce à 1/4 pouce.
3. Utiliser l'air comprimé pour bien vider le serpentin de dichlorométhane.
4. Répéter le nettoyage pour bien s'assurer que le serpentin est propre.

- **Nettoyage des éprouvettes**

1. Récupérer le pétrole déjà dégazé dans un béccher.
2. Nettoyer les éprouvettes sous hotte en utilisant du dichlorométhane en faisant attention aux taches qui peuvent être présentes à l'extérieur de l'éprouvette.
3. Laisser sécher les éprouvettes sous la hotte.
4. Vérifier qu'elles sont propres avant chaque utilisation.

- **Nettoyage dans le cas des mousses aqueuses**

1. La procédure à suivre est la même que celle décrite précédemment en changeant le dichlorométhane par de l'eau distillée.
2. Effectuer un dernier rinçage avec de l'acétone.

ANNEXE 6 : Paramètres du modèle de démoussage

- Courbe V_m/V_m^0 en fonction du temps

Pétrole	Additif	Pression	A ₁		A ₂		t ₀		p		R ²	Chi ²
			Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur		
F	-	5 bar CO ₂	100	0	-147	29	85	12	1,23	0,18	0,960	37
Z1	-	5 bar CO ₂	100	0	-85	12	142	11	1,45	0,15	0,967	31
	-	10 bar CO ₂	100	0	-76	5	174	6	1,40	0,07	0,990	9
	-	15 bar CO ₂	100	0	-91	6	230	8	1,56	0,08	0,992	8
	S1	5 bar CO ₂	100	0	-36	6	55	9	1,62	0,21	0,965	31
	S2	5 bar CO ₂	100	0	-18	6	36	3	1,72	0,14	0,981	18
	S3	5 bar CO ₂	100	0	-30	4	46	7	1,19	0,12	0,964	25
	S4	5 bar CO ₂	100	0	-35	4	57	12	1,06	0,11	0,961	24
	FS1	5 bar CO ₂	100	0	-64	8	81	7	1,17	0,15	0,984	11
FS2	5 bar CO ₂	100	0	-204	127	186	79	1,20	0,15	0,982	16	
M1	-	5 bar CO ₂	100	0	-50	5	281	9	2,08	0,14	0,980	24
	S1	5 bar CO ₂	100	0	-51	7	150	12	1,25	0,17	0,935	42
	S2	5 bar CO ₂	100	0	-45	7	194	18	1,13	0,05	0,985	9
	S3	5 bar CO ₂	100	0	-42	18	183	46	1,06	0,12	0,904	63
	S4	5 bar CO ₂	100	0	-59	15	158	32	0,99	0,08	0,985	7
	FS1	5 bar CO ₂	100	0	-7	2	96	3	1,60	0,08	0,974	12
DS1	-	5 bar CO ₂	100	0	-89	11	417	24	1,67	0,15	0,974	26
DS2	-	5 bar CO ₂	100	0	-67	10	251	18	1,63	0,18	0,954	45
DH1	-	5 bar CO ₂	100	0	-36	11	120	16	1,42	0,12	0,972	28
DH2	-	5 bar CO ₂	100	0	-38	12	108	14	1,47	0,13	0,974	27

Pétrole	Additif	Pression	A ₁		A ₂		t ₀		P		R ²	Chi ²
			Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur		
Z2	-	5 bar CO ₂	100	0	-432	13	1055	57	0,99	0,07	0,992	7
	SOH1	5 bar CO ₂	100	0	-32	10	90	11	1,49	0,13	0,966	29
	SOH2	5 bar CO ₂	100	0	-43	8	104	10	1,34	0,07	0,989	9
	SOH2	5 bar CO ₂	100	0	-65	6	107	7	1,02	0,10	0,972	19
	S9	5 bar CO ₂	100	0	-245	48	259	28	1,64	0,17	0,964	35
M2	-	5 bar CO ₂	100	0	-97	10	405	19	2,12	0,33	0,949	48
	-	10 bar CO ₂	100	0	-112	12	465	18	2,34	0,17	0,981	22
	-	15 bar CO ₂	100	0	-80	9	442	16	2,46	0,19	0,980	24
	SOH1	5 bar CO ₂	100	0	-37	16	212	44	1,20	0,13	0,950	38
	SOH2	5 bar CO ₂	100	0	-57	9	282	17	1,11	0,09	0,976	18
	SOH3	5 bar CO ₂	100	0	-84	7	359	25	0,96	0,07	0,976	16
	S9	5 bar CO ₂	100	0	-69	8	332	17	1,76	0,17	0,957	37
	S2	5 bar CO ₂	100	0	-40	19	144	29	1,46	0,21	0,949	26
	S5	5 bar CO ₂	100	0	-54	17	219	33	1,50	0,13	0,981	15
	-	5 bar CH ₄	100	0	-106	8	550	23	1,45	0,08	0,984	14
	-	10 bar CH ₄	100	0	-174	30	687	52	2,05	0,21	0,978	25
	-	15 bar CH ₄	100	0	-165	25	840	51	2,21	0,20	0,980	23
	S2	5 bar CH ₄	100	0	-17	3	166	6	1,71	0,06	0,993	5

• Courbe V_m/V_1^{inf} en fonction du temps

Pétrole	Additif	Pression	A'1		A'2		t0		p		R ²	Chi ²
			Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur		
F	-	5 bar CO ₂	171	12	-250	23	85	12	1,23	0,18	0,945	151
Z1	-	5 bar CO ₂	179	10	-152	16	142	11	1,45	0,15	0,941	192
	-	10 bar CO ₂	164	3	-124	5	174	6	1,40	0,07	0,989	30
	-	15 bar CO ₂	163	4	-149	6	230	8	1,56	0,08	0,988	36
	S1	5 bar CO ₂	150	11	-53	9	55	9	1,62	0,21	0,959	112
	S2	5 bar CO ₂	139	6	-25	4	36	3	1,72	0,14	0,984	39
	S3	5 bar CO ₂	145	9	-44	6	46	7	1,19	0,12	0,958	91
	S4	5 bar CO ₂	153	9	-54	6	57	12	1,06	0,11	0,963	77
	FS1	5 bar CO ₂	158	11	-101	12	81	7	1,17	0,15	0,975	61
FS2	5 bar CO ₂	192	21	-388	79	186	79	1,20	0,15	0,887	302	
M1	-	5 bar CO ₂	277	9	-137	11	281	9	2,08	0,14	0,968	304
	S1	5 bar CO ₂	168	9	-86	8	150	12	1,25	0,17	0,962	105
	S2	5 bar CO ₂	162	4	-73	3	194	18	1,13	0,05	0,982	38
	S3	5 bar CO ₂	163	9	-68	7	183	46	1,06	0,12	0,920	185
	S4	5 bar CO ₂	156	5	-92	5	158	32	0,99	0,08	0,988	25
	FS1	5 bar CO ₂	146	4	-10	2	96	3	1,60	0,08	0,982	28
DS1	-	5 bar CO ₂	252	14	-221	22	417	24	1,67	0,15	0,940	432
DS2	-	5 bar CO ₂	248	13	-166	16	251	18	1,63	0,18	0,957	269
DH1	-	5 bar CO ₂	221	10	-80	9	120	16	1,42	0,12	0,966	202
DH2	-	5 bar CO ₂	171	7	-65	6	108	14	1,47	0,13	0,974	92

Pétrole	Additif	Pression	A'1		A'2		t0		P		R ²	Chi ²
			Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur		
Z2	-	5 bar CO ₂	221	7	-950	36	1055	57	0,99	0,07	0,986	65
	SOH1	5 bar CO ₂	173	8	-55	6	90	11	1,49	0,13	0,966	98
	SOH2	5 bar CO ₂	175	4	-75	4	104	10	1,34	0,07	0,988	32
	SOH2	5 bar CO ₂	180	6	-116	7	107	7	1,02	0,10	0,976	71
	S9	5 bar CO ₂	222	8	-534	27	259	28	1,64	0,17	0,962	208
M2	-	5 bar CO ₂	302	23	-272	19	405	19	2,12	0,33	0,968	338
	-	10 bar CO ₂	322	9	-359	19	465	18	2,34	0,17	0,975	303
	-	15 bar CO ₂	234	6	-186	11	442	16	2,46	0,19	0,982	118
	SOH1	5 bar CO ₂	180	14	-67	11	212	44	1,20	0,13	0,894	270
	SOH2	5 bar CO ₂	195	8	-111	8	282	17	1,11	0,09	0,969	86
	SOH3	5 bar CO ₂	184	7	-154	9	359	25	0,96	0,07	0,966	78
	S9	5 bar CO ₂	300	14	-203	17	332	17	1,76	0,17	0,952	369
	S2	5 bar CO ₂	179	14	-72	9	144	29	1,46	0,21	0,955	71
	S5	5 bar CO ₂	202	12	-108	11	219	33	1,50	0,13	0,965	107
	-	5 bar CH ₄	231	6	-243	9	550	23	1,45	0,08	0,984	75
	-	10 bar CH ₄	327	11	-560	30	687	52	2,05	0,21	0,979	264
	-	15 bar CH ₄	360	8	-587	22	840	51	2,21	0,20	0,988	176
	S2	5 bar CH ₄	175	4	-30	2	166	6	1,71	0,06	0,994	13

ANNEXE 7 : Paramètres du modèle de l'évolution du liquide libre

Pétrole	Additif	Pression	B ₁		B ₂		x ₀		q		R ²	Chi ²
			Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur		
F	-	5 bar CO ₂	0	0	117	6	22	2	1,66	0,14	0,975	21
Z1	-	5 bar CO ₂	0	0	112	5	59	4	1,97	0,18	0,963	35
	-	10 bar CO ₂	0	0	109	3	68	3	1,93	0,11	0,982	16
	-	15 bar CO ₂	0	0	109	2	90	2	2,25	0,09	0,992	9
	S1	5 bar CO ₂	0	0	120	10	35	5	1,46	0,22	0,943	37
	S2	5 bar CO ₂	0	0	107	6	22	2	1,80	0,22	0,958	34
	S3	5 bar CO ₂	0	0	106	6	20	2	1,53	0,19	0,954	28
	S4	5 bar CO ₂	0	0	101	2	23	1	1,72	0,11	0,969	16
	FS1	5 bar CO ₂	0	0	105	5	31	2	1,88	0,25	0,964	22
FS2	5 bar CO ₂	0	0	123	19	43	10	1,51	0,23	0,970	17	
M1	-	5 bar CO ₂	0	0	222	32	467	110	1,13	0,07	0,987	13
	S1	5 bar CO ₂	0	0	110	4	64	4	1,61	0,16	0,939	28
	S2	5 bar CO ₂	0	0	107	2	75	2	1,57	0,08	0,964	15
	S3	5 bar CO ₂	0	0	105	3	61	3	1,48	0,11	0,948	32
	S4	5 bar CO ₂	0	0	103	2	52	2	1,87	0,16	0,951	19
	FS1	5 bar CO ₂	0	0	103	1	73	1	1,98	0,09	0,971	12
DS1	-	5 bar CO ₂	0	0	148	13	280	35	1,48	0,11	0,980	17
DS2	-	5 bar CO ₂	0	0	124	6	147	10	1,86	0,13	0,977	22
DH1	-	5 bar CO ₂	0	0	141	12	129	15	1,61	0,13	0,976	27
DH2	-	5 bar CO ₂	0	0	115	6	69	5	1,86	0,19	0,957	47

Pétrole	Additif	Pression	B ₁		B ₂		x ₀		q		R ²	Chi ²
			Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur		
Z2	-	5 bar CO ₂	0	0	123	5	96	6	1,44	0,08	0,984	12
	SOH1	5 bar CO ₂	0	0	110	4	50	3	1,82	0,16	0,949	41
	SOH2	5 bar CO ₂	0	0	107	3	45	2	1,84	0,12	0,971	22
	SOH2	5 bar CO ₂	0	0	108	2	32	1	1,56	0,09	0,976	15
	S9	5 bar CO ₂	0	0	633	196	725	254	1,00	0,00	0,965	24
M2	-	5 bar CO ₂	0	0	211	26	444	79	1,28	0,07	0,988	11
	-	10 bar CO ₂	0	0	184	20	399	45	1,84	0,11	0,986	15
	-	15 bar CO ₂	0	0	130	4	288	10	2,37	0,09	0,994	7
	SOH1	5 bar CO ₂	0	0	108	4	103	6	1,65	0,14	0,962	30
	SOH2	5 bar CO ₂	0	0	109	3	111	5	1,62	0,11	0,956	34
	SOH3	5 bar CO ₂	0	0	108	1	77	2	1,46	0,05	0,986	9
	S9	5 bar CO ₂	0	0	255	77	538	183	1,52	0,15	0,961	34
	S2	5 bar CO ₂	0	0	106	2	72	2	2,20	0,17	0,970	10
	S5	5 bar CO ₂	0	0	118	4	124	6	1,84	0,12	0,983	12
	-	5 bar CH ₄	0	0	116	2	181	5	1,73	0,06	0,990	7
	S2	5 bar CH ₄	0	0	109	1	112	2	1,99	0,07	0,990	7
	-	10 bar CH ₄	0	0	203	29	526	106	1,37	0,10	0,989	12
	-	15 bar CH ₄	0	0	143	9	387	33	1,64	0,10	0,986	15

ANNEXE 8 : Résultats expérimentaux

- Pétrole Z1

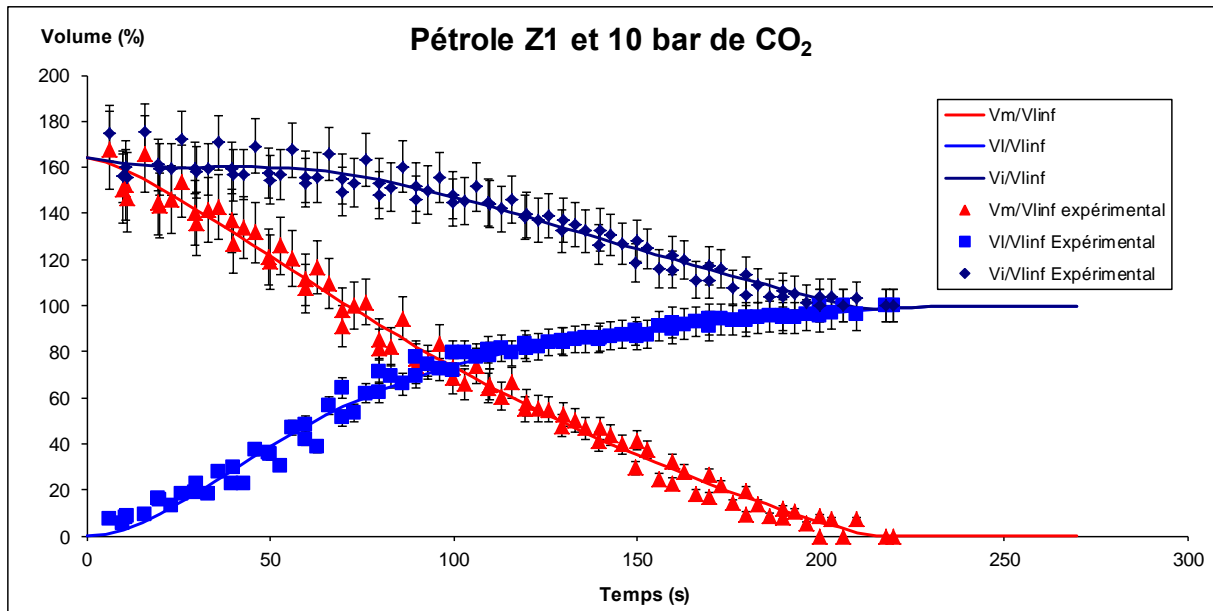


Figure A8-1 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z1 et 10 bar de CO₂

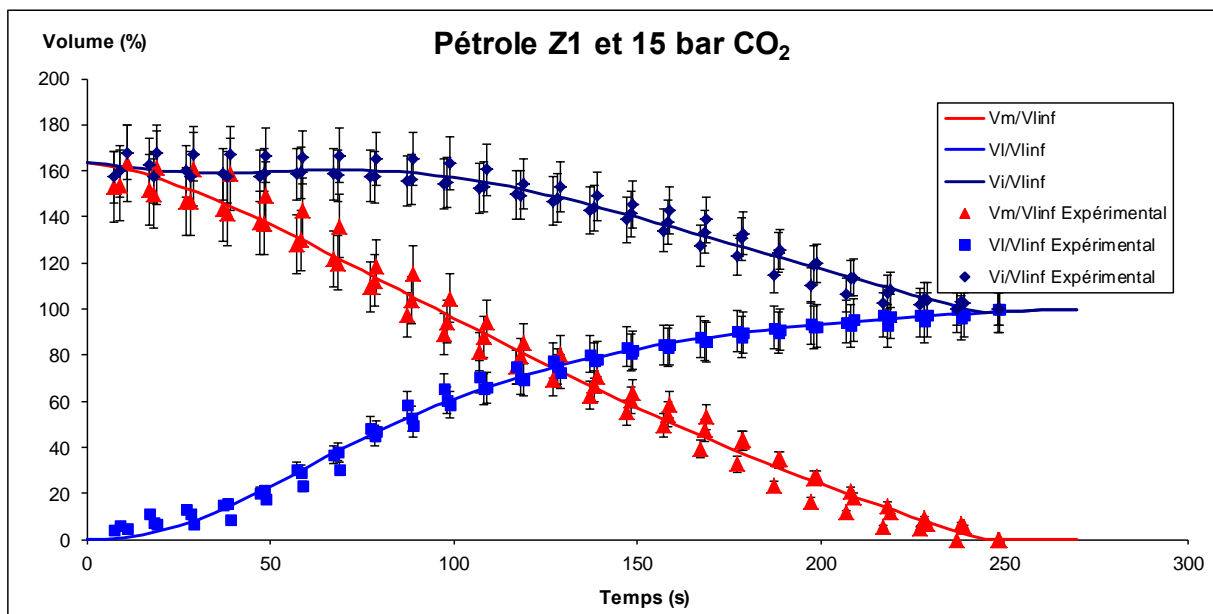


Figure A8-2 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z1 et 15 bar de CO₂

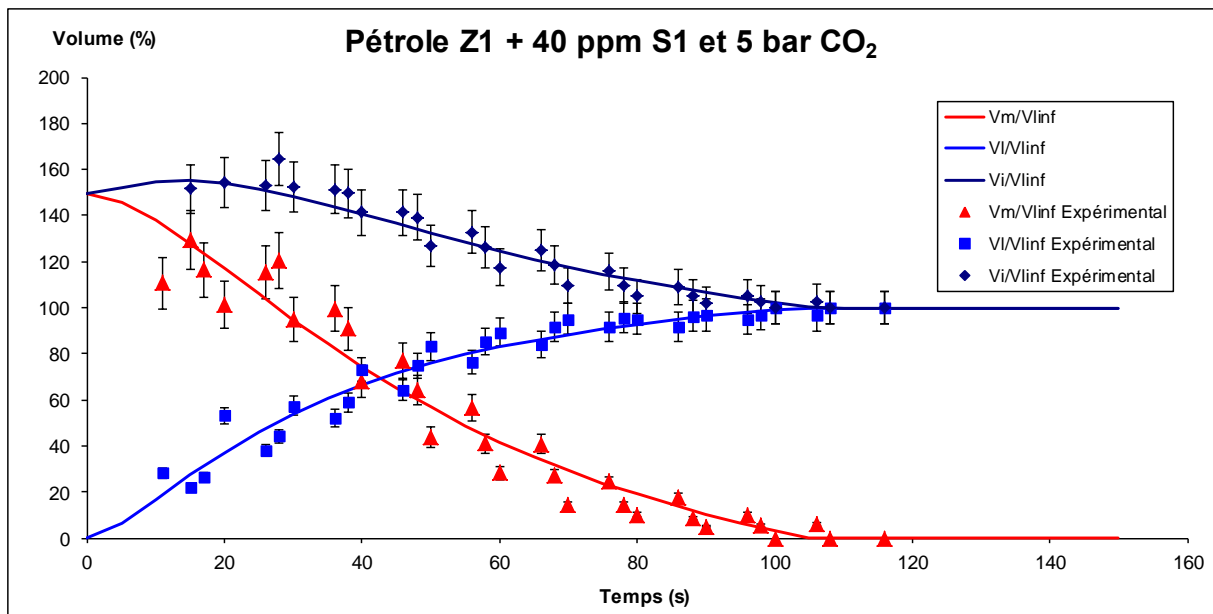


Figure A8-3 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z1 + 40ppm de S1 et 5 bar de CO₂

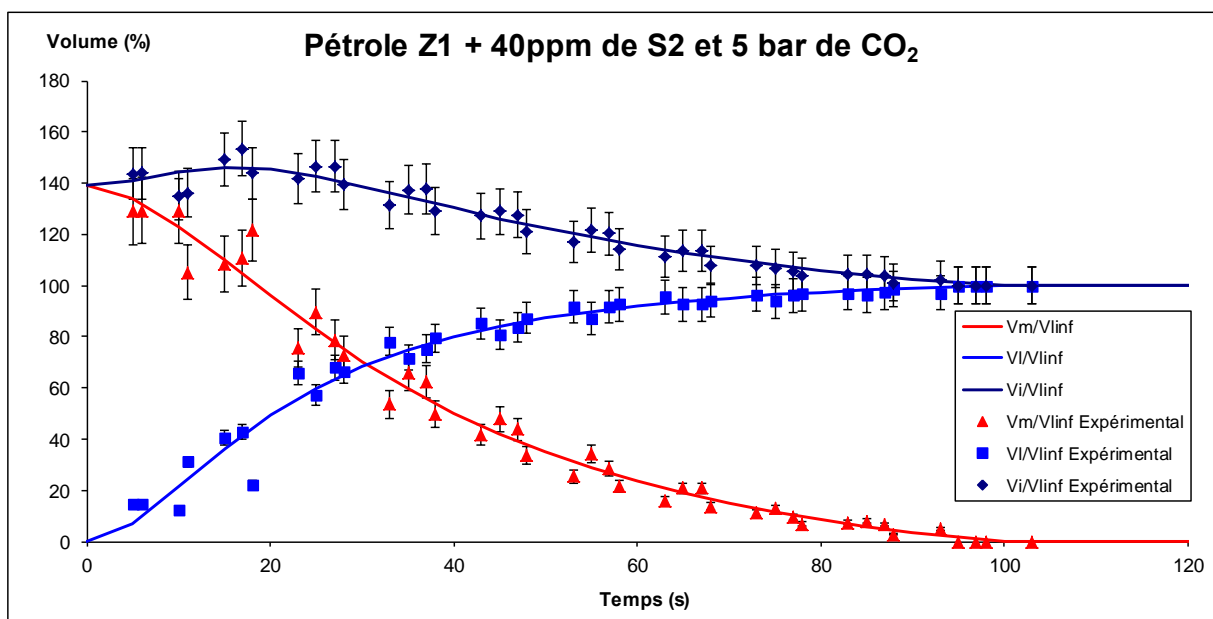


Figure A8-4 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z1 + 40ppm de S2 et 5 bar de CO₂

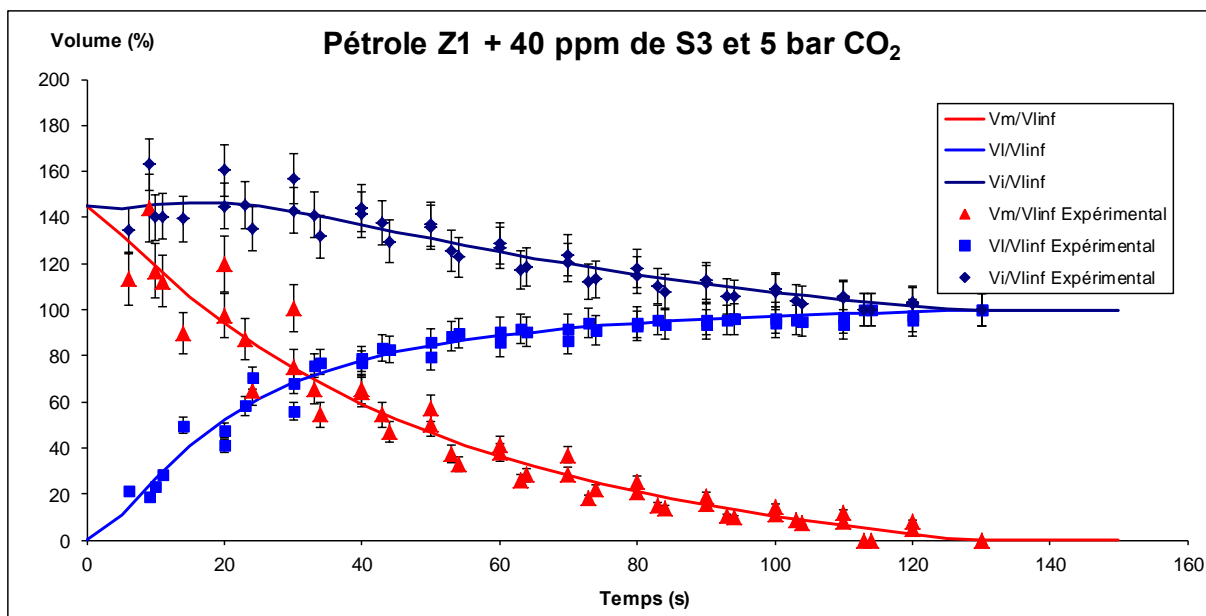


Figure A8-5 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z1 + 40ppm de S3 et 5 bar de CO₂

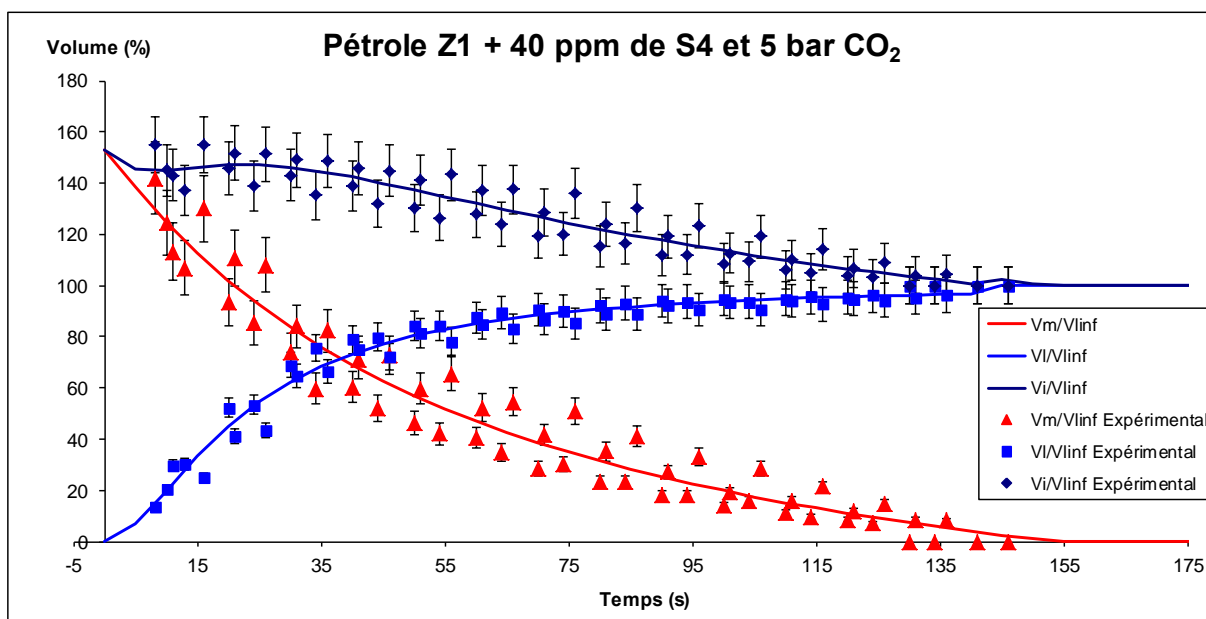


Figure A8-6 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z1 + 40ppm de S4 et 5 bar de CO₂

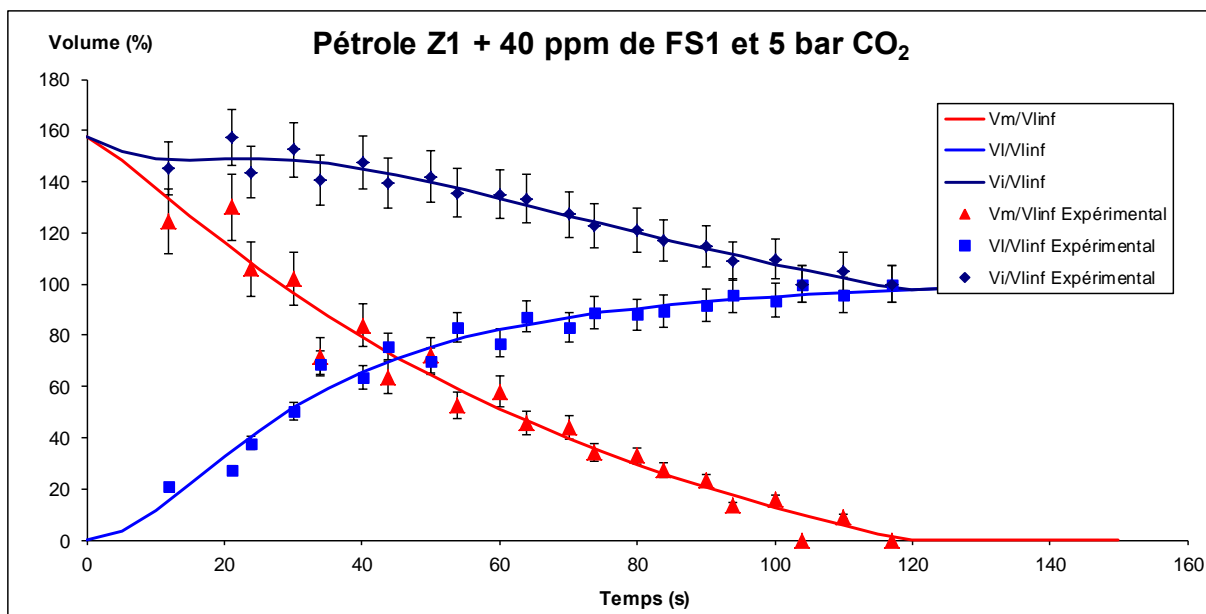


Figure A8-7 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z1 + 40ppm de FS1 et 5 bar de CO₂

- **Pétrole Z2**

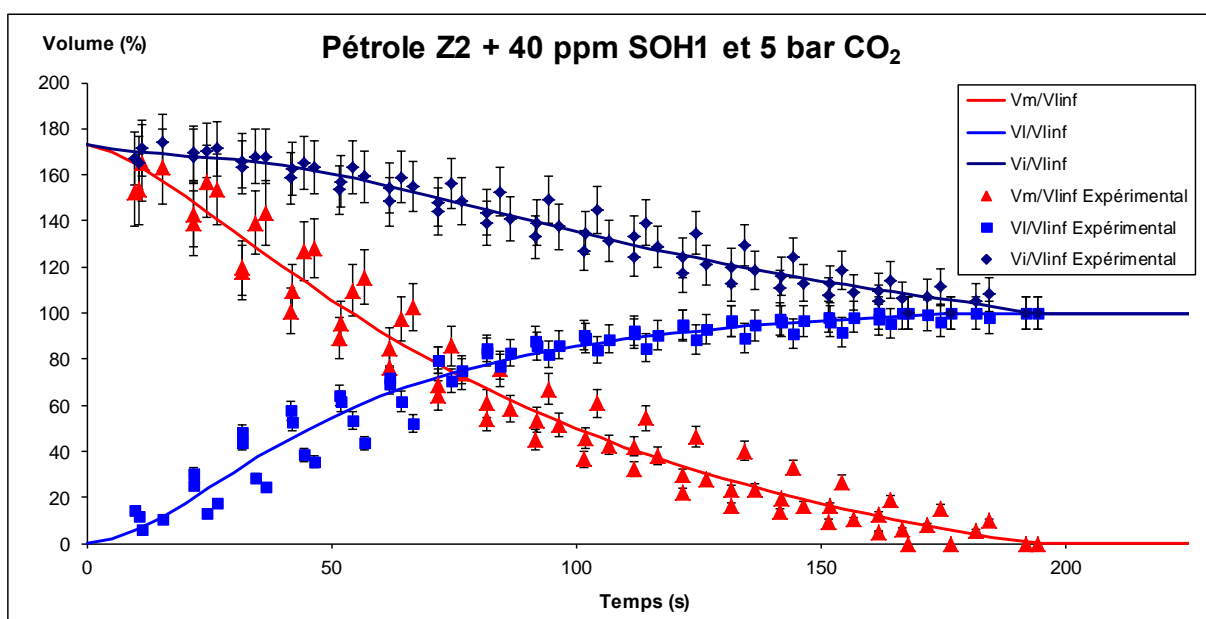


Figure A8-8 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z2 + 40ppm de SOH1 et 5 bar de CO₂

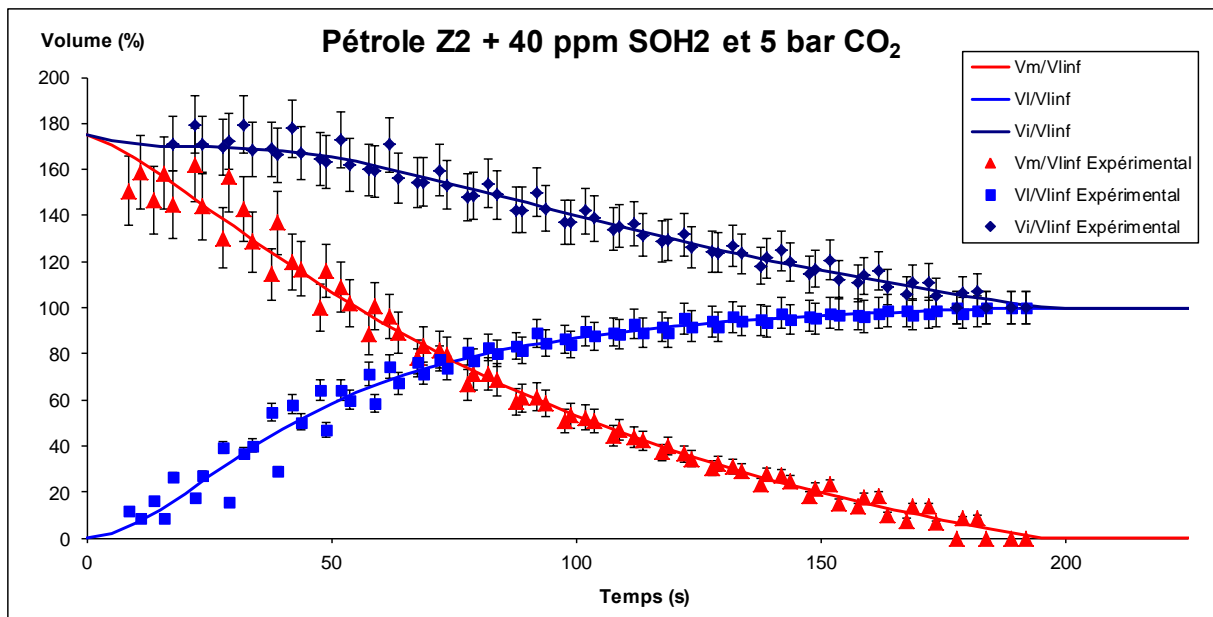


Figure A8-9 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z2 + 40ppm de SOH2 et 5 bar de CO₂

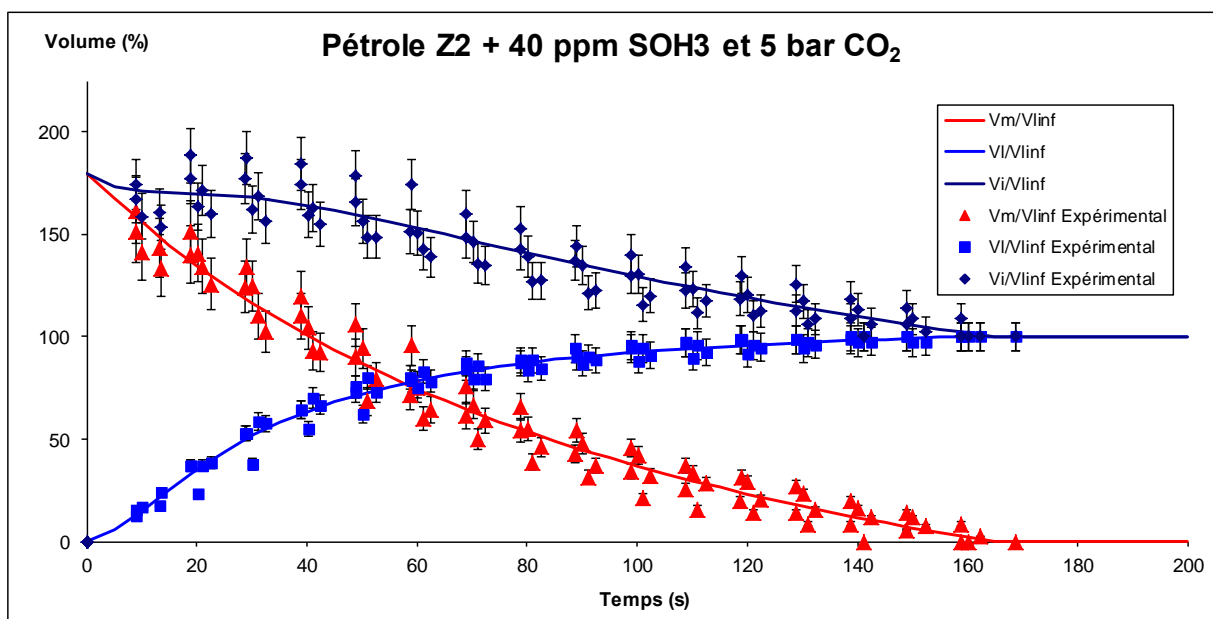


Figure A8-10 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z2 + 40ppm de SOH3 et 5 bar de CO₂

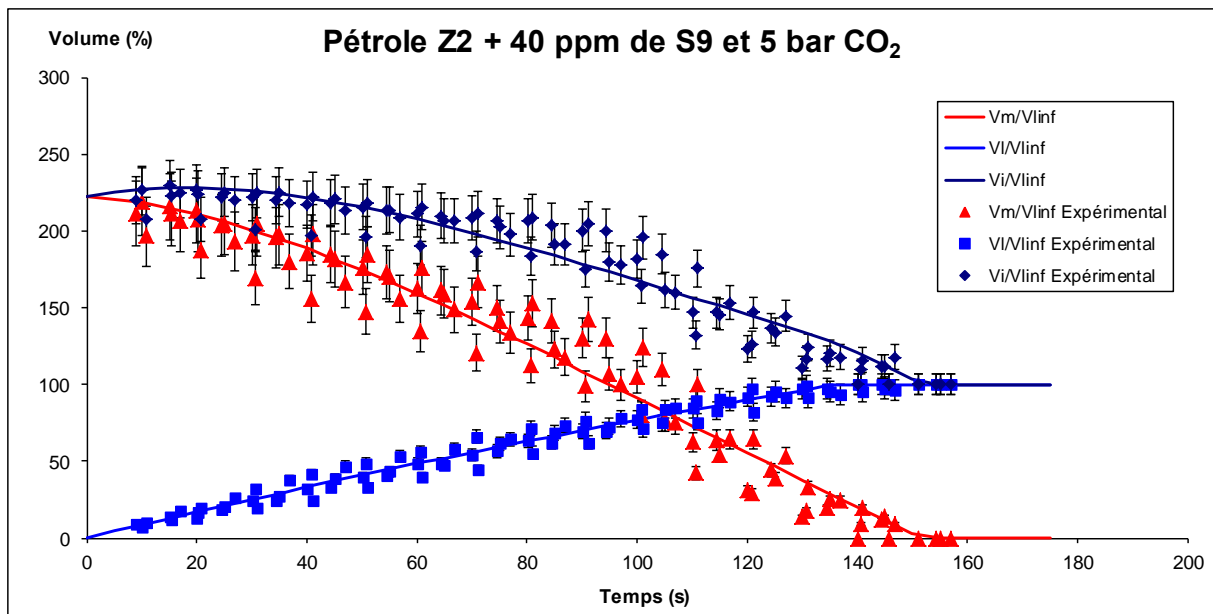


Figure A8-11 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z2 + 40ppm de S9 et 5 bar de CO₂

- Pétrole M1

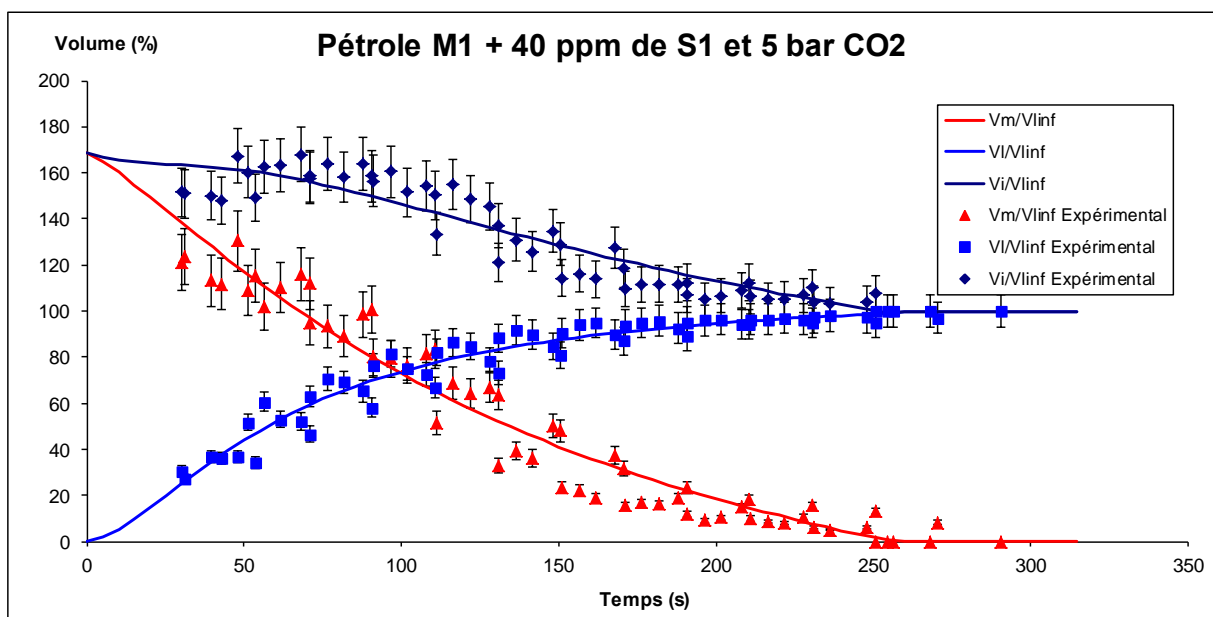


Figure A8-12 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M1 + 40ppm de S1 et 5 bar de CO₂

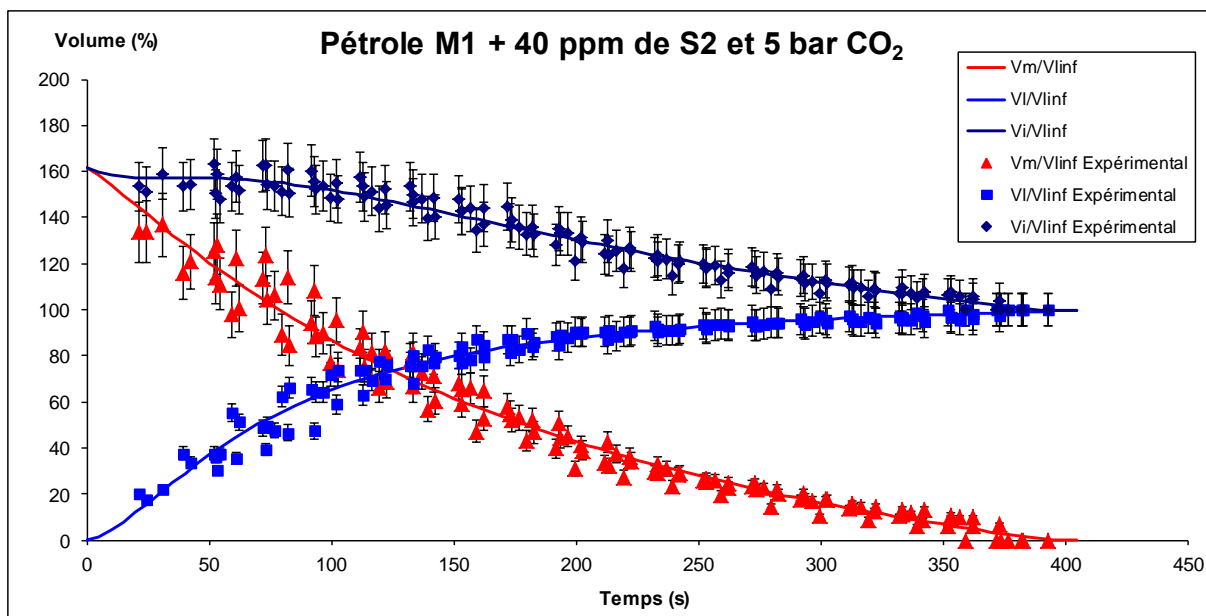


Figure A8-13 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M1 + 40ppm de S2 et 5 bar de CO₂

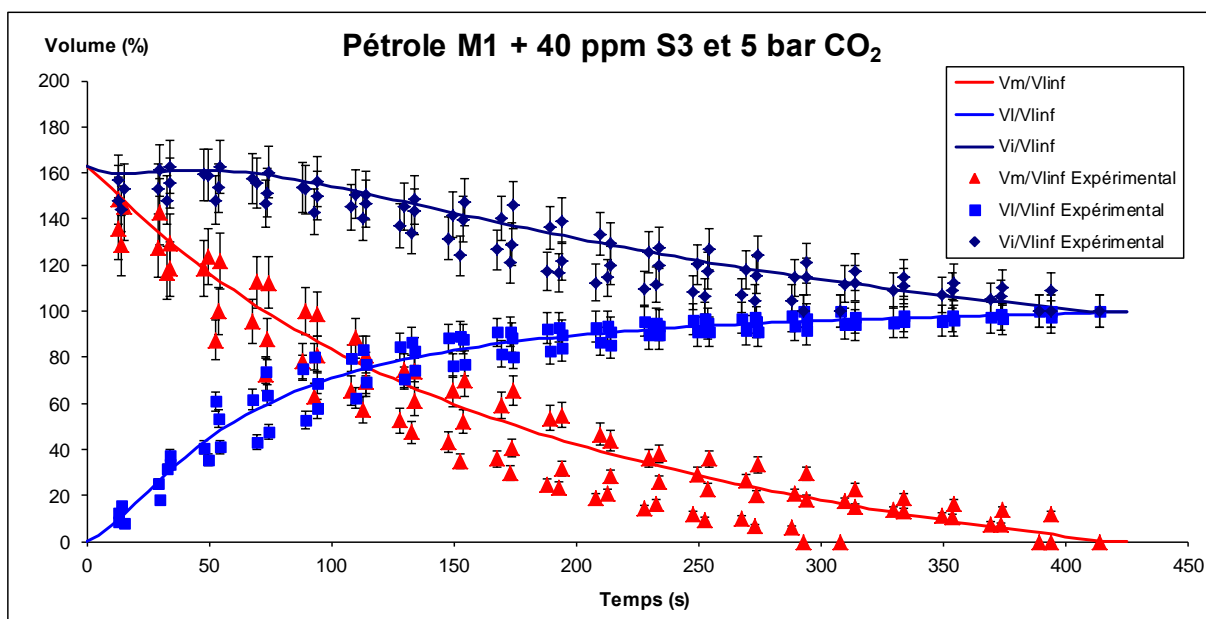


Figure A8-14 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M1 + 40ppm de S3 et 5 bar de CO₂

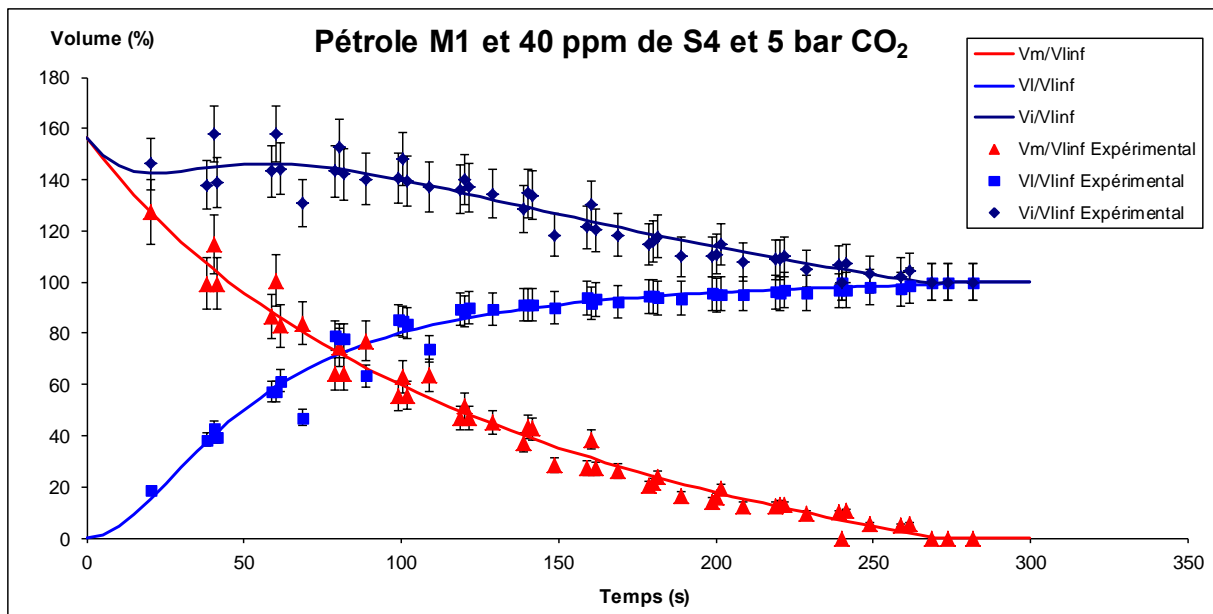


Figure A8-15 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M1 + 40ppm de S4 et 5 bar de CO₂

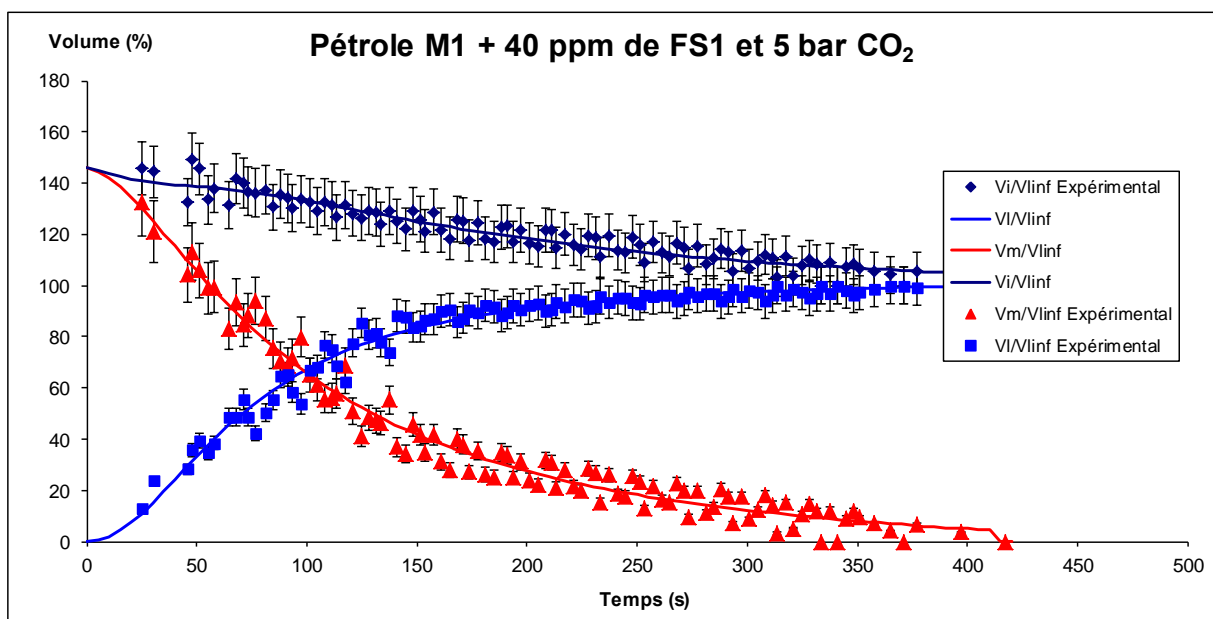


Figure A8-16 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M1 + 40ppm de FS1 et 5 bar de CO₂

- Pétrole M2

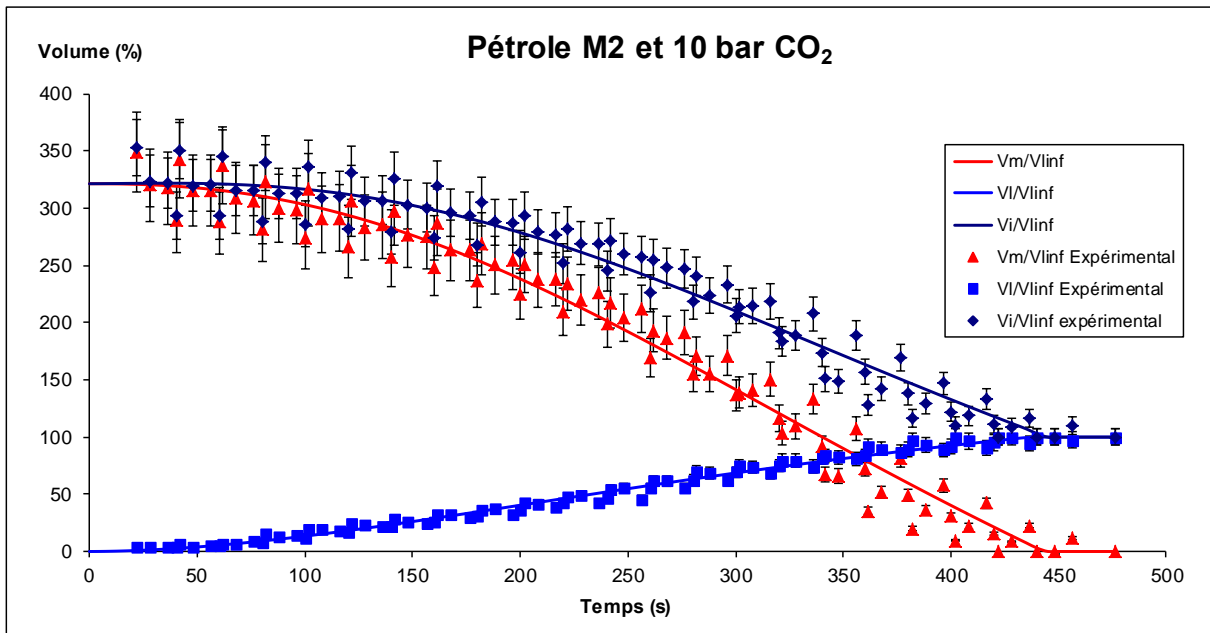


Figure A8-17 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 et 10 bar de CO₂

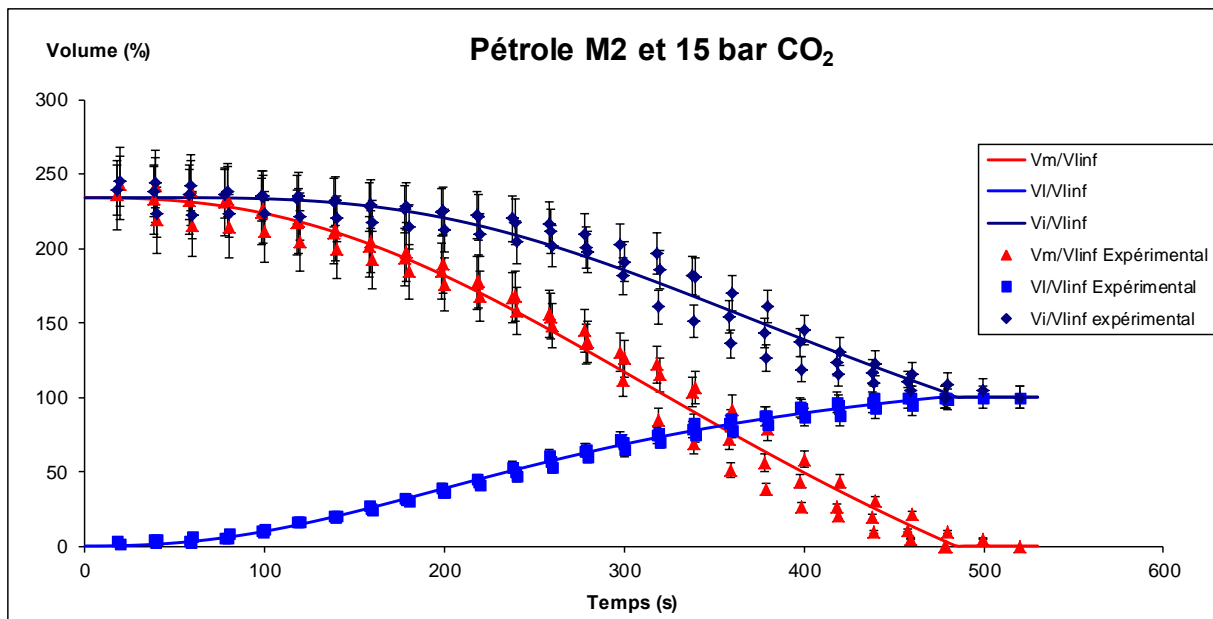


Figure A8-18 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 et 15 bar de CO₂

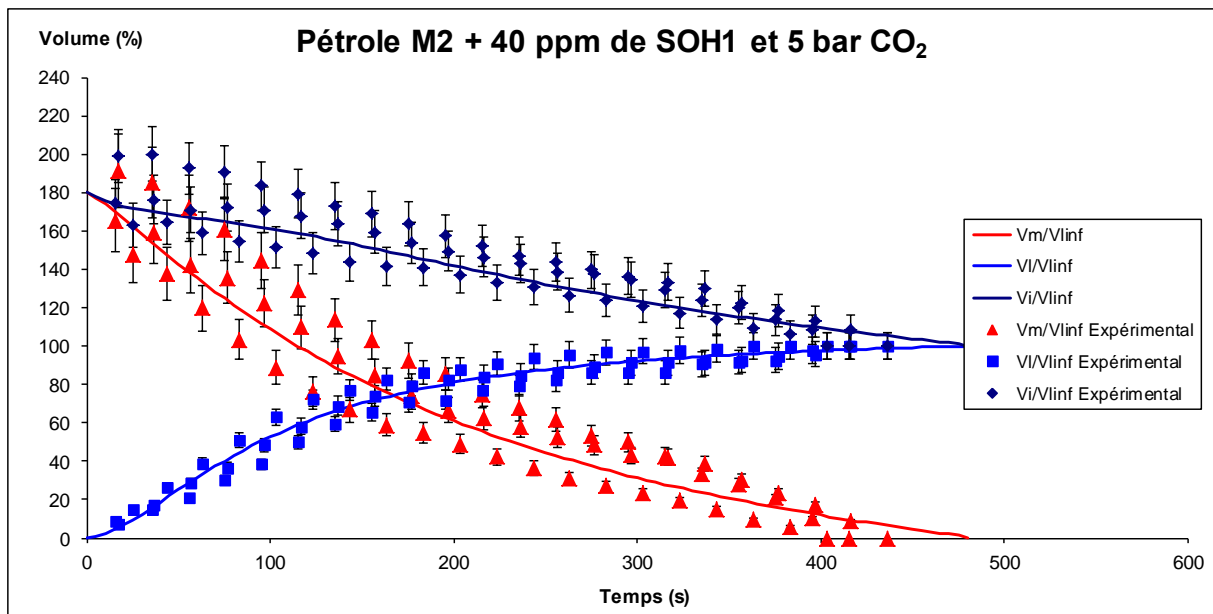


Figure A8-19 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 + 40ppm de SOH1 et 5 bar de CO₂

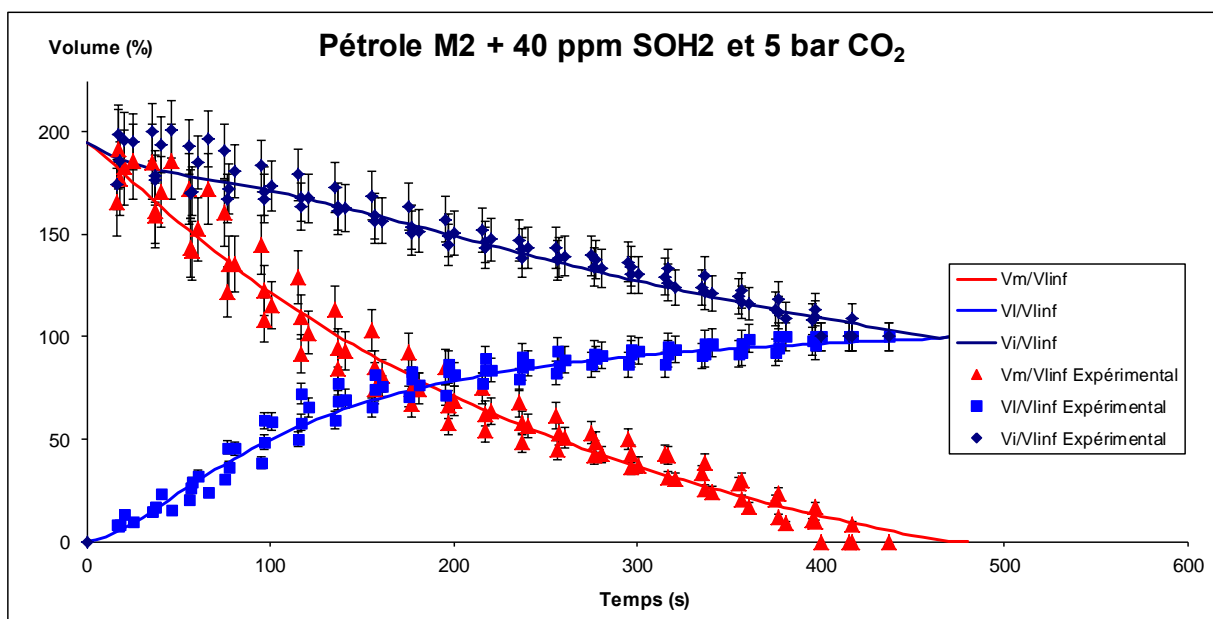


Figure A8-20 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 + 40ppm de SOH2 et 5 bar de CO₂

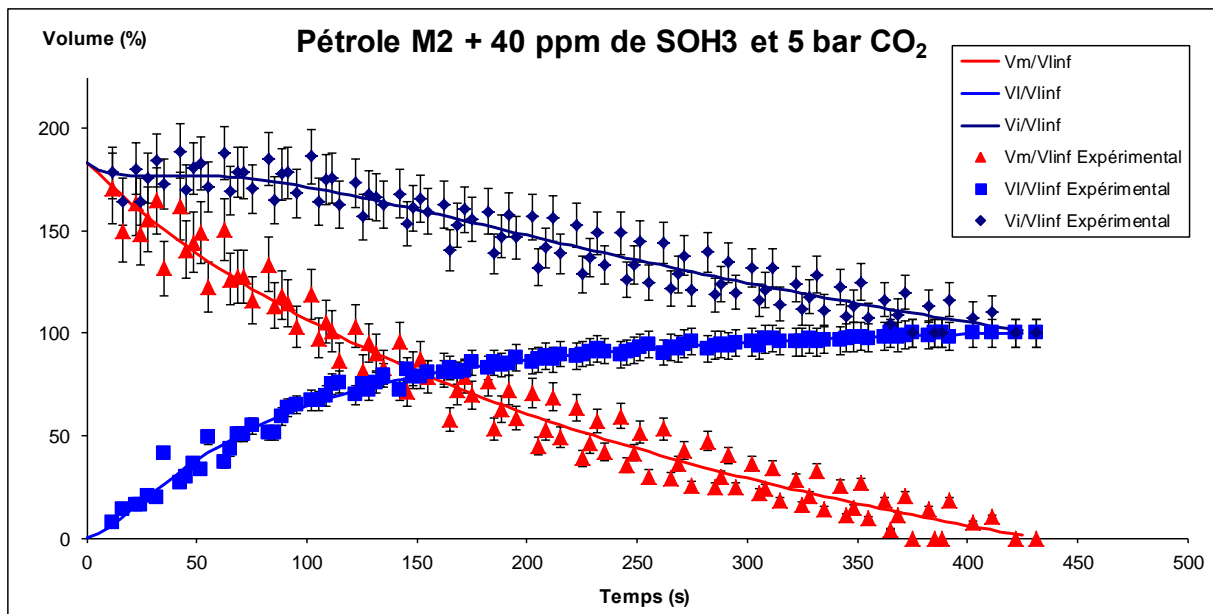


Figure A8-21 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 + 40ppm de SOH3 et 5 bar de CO₂

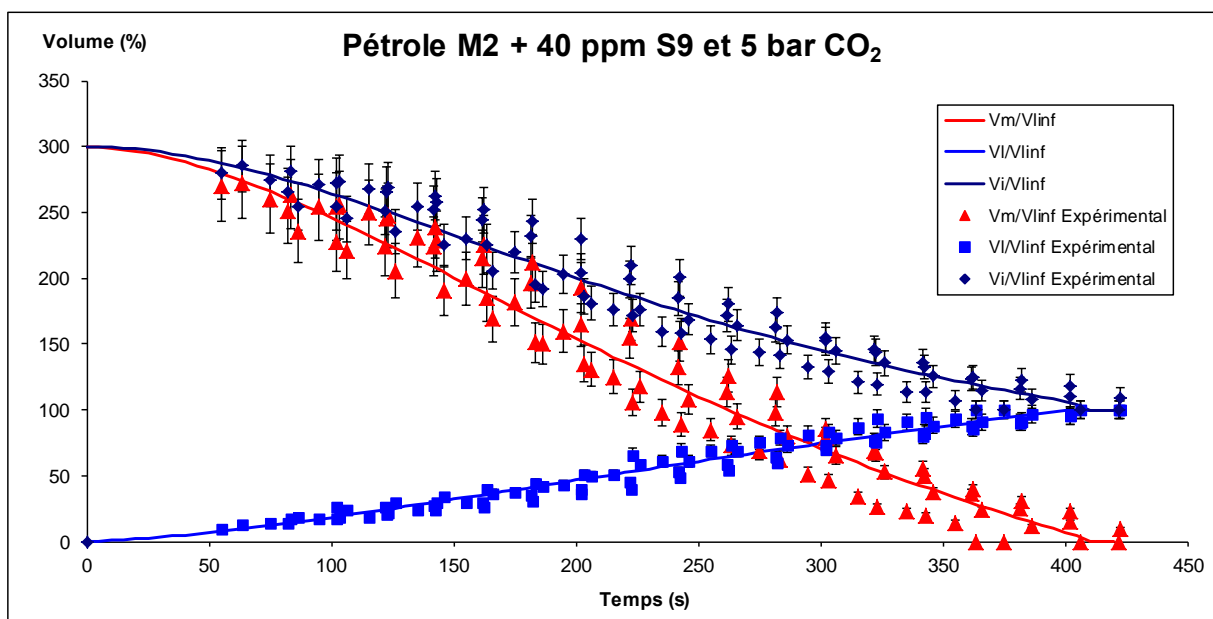


Figure A8-22 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 + 40ppm de S9 et 5 bar de CO₂

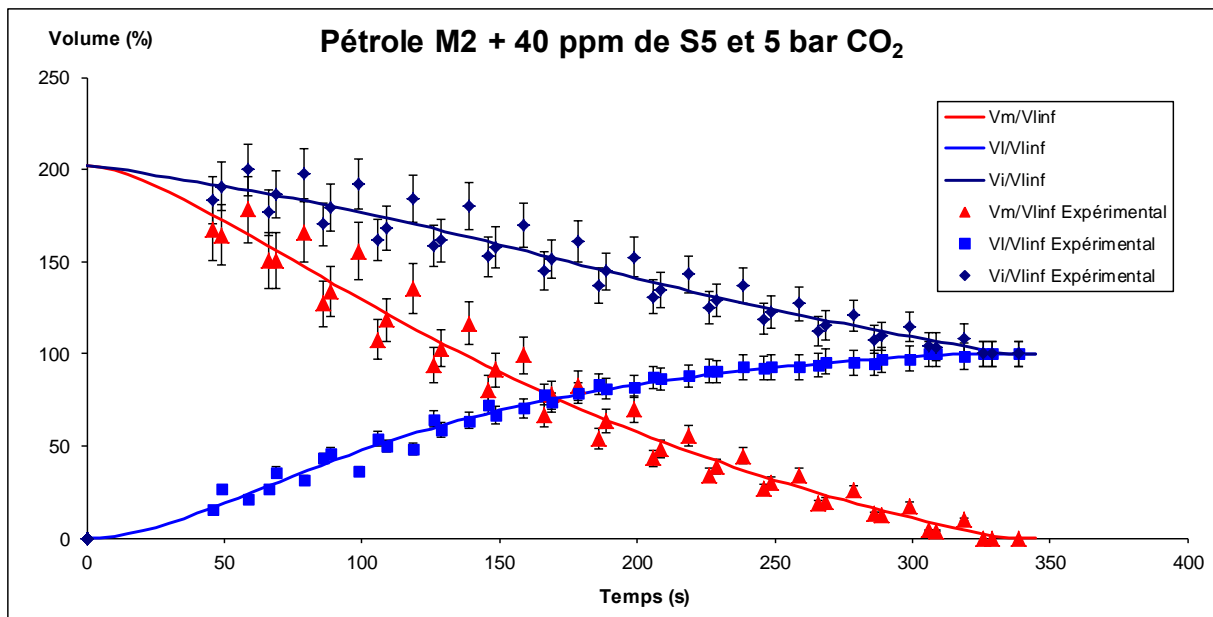


Figure A8-23 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 + 40ppm de S5 et 5 bar de CO₂

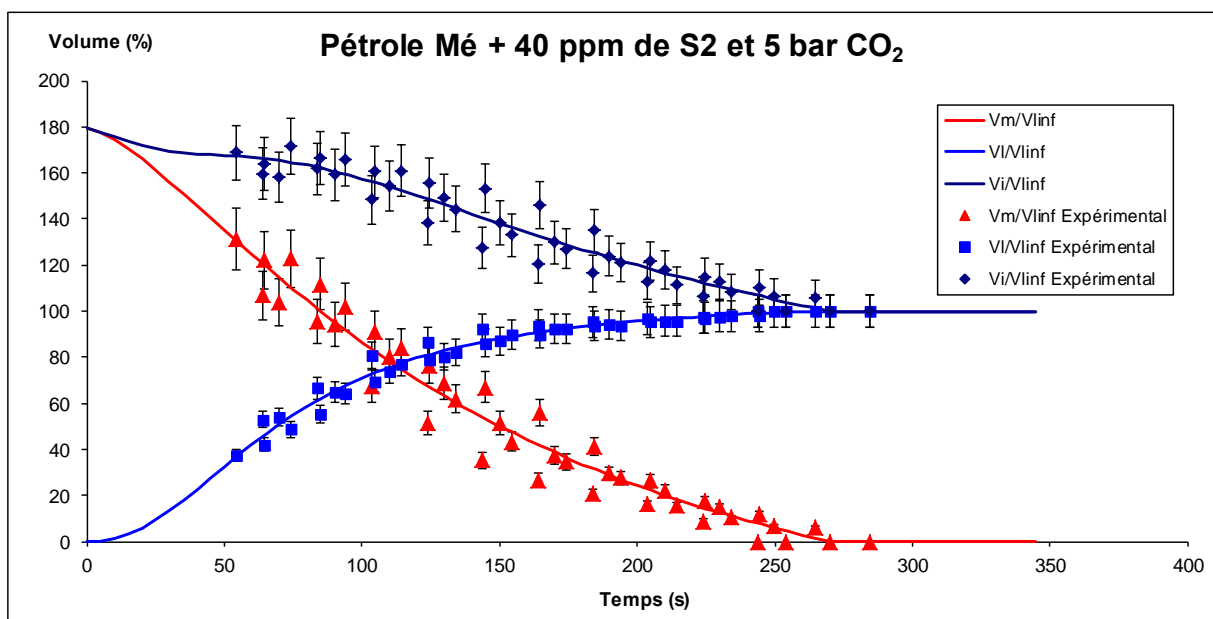


Figure A8-24 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 + 40ppm de S2 et 5 bar de CO₂

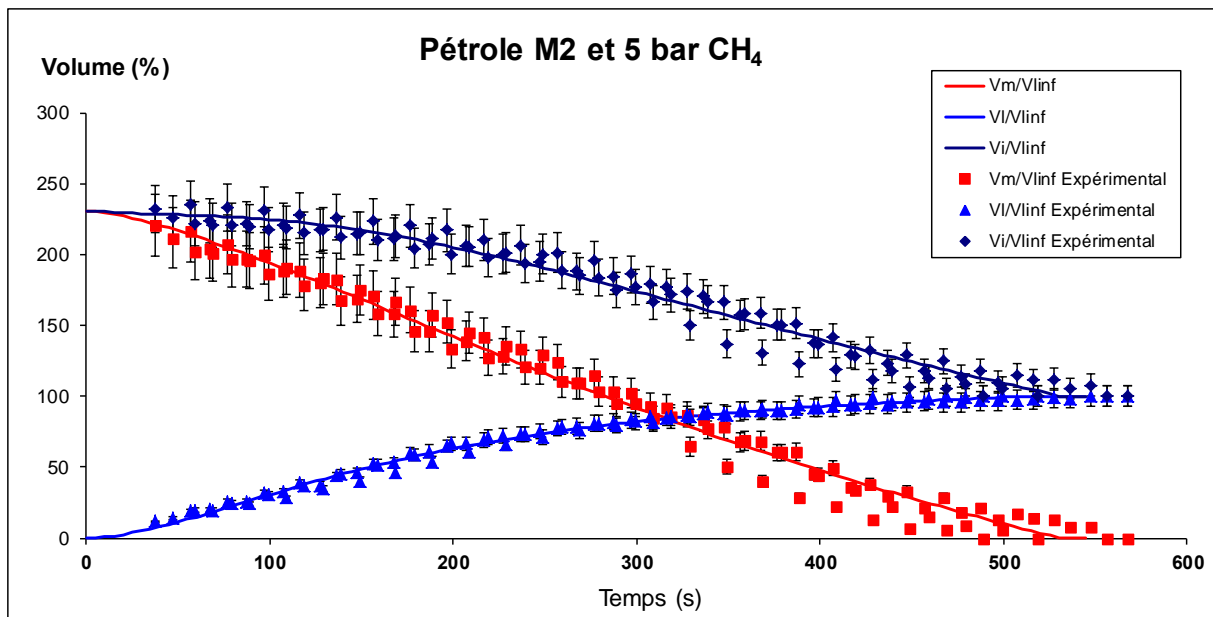


Figure A8-25 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 et 5 bar de CH₄

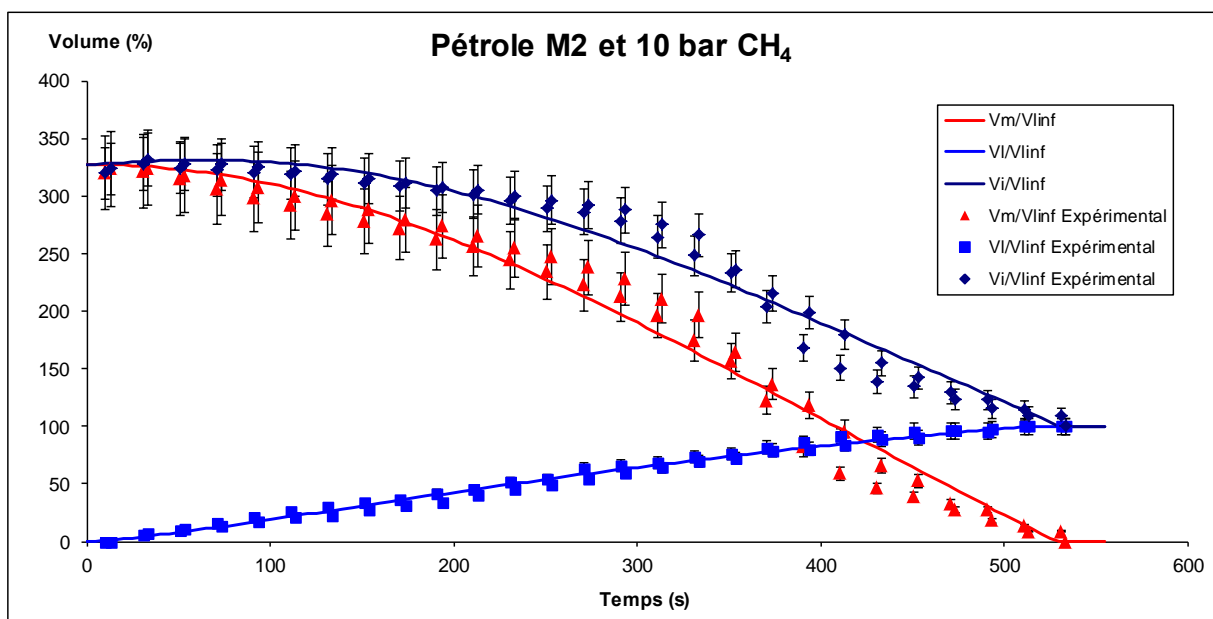


Figure A8-26 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 et 10 bar de CH₄

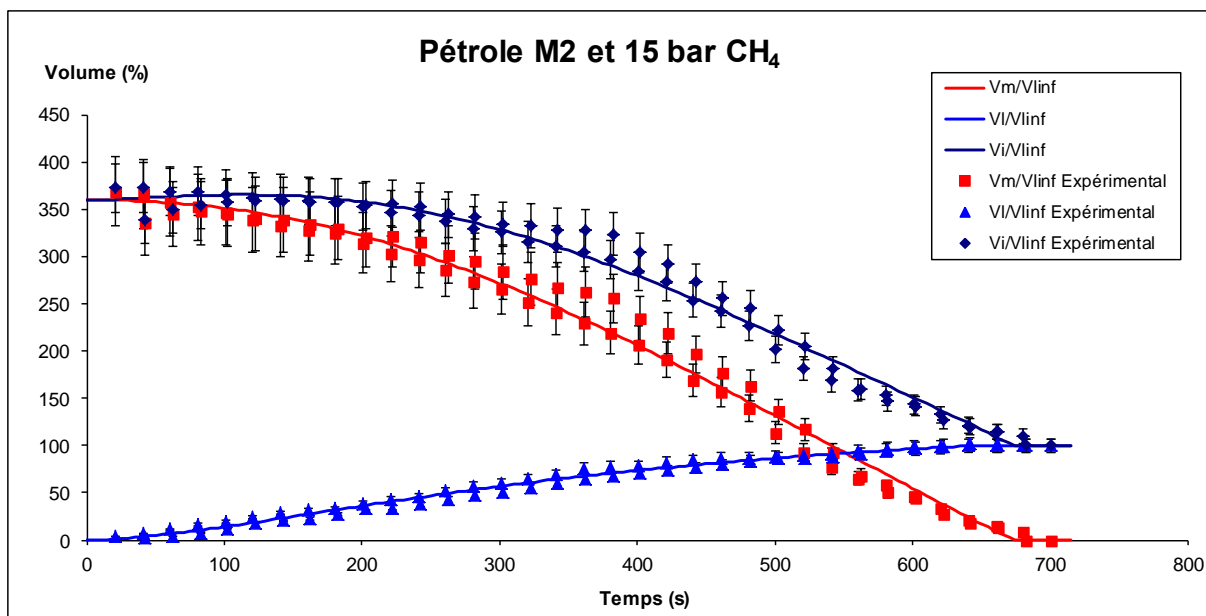


Figure A8-27 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 et 15 bar de CH₄

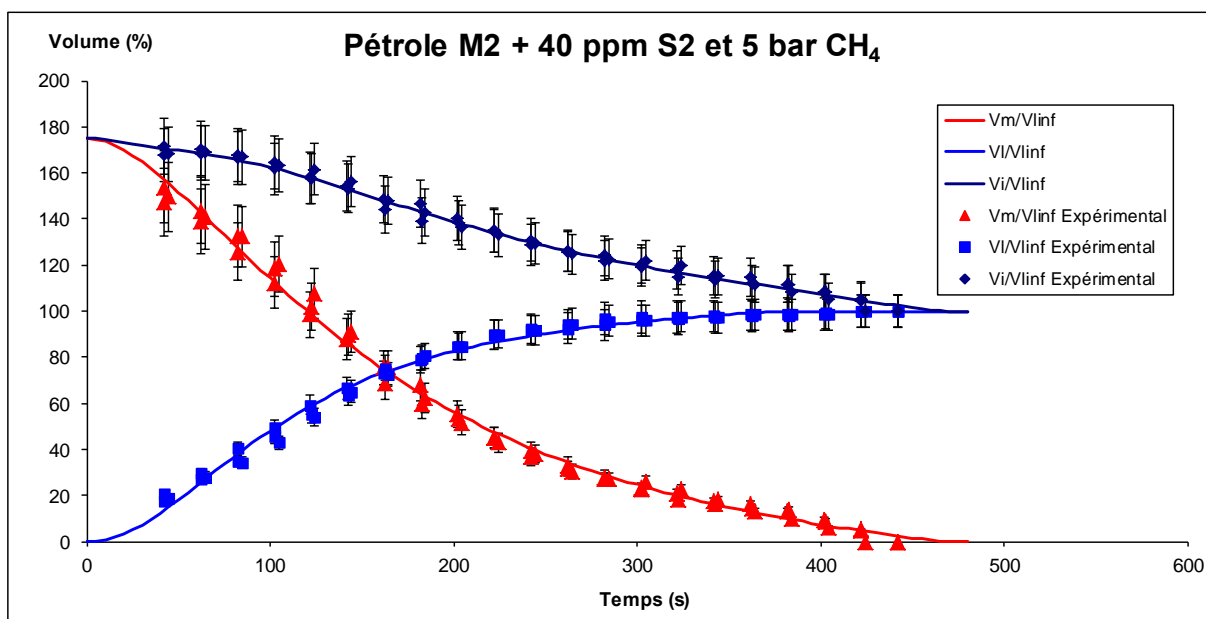


Figure A8-28 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 + 40ppm de S2 et 5 bar de CH₄

- Dilution du pétrole D

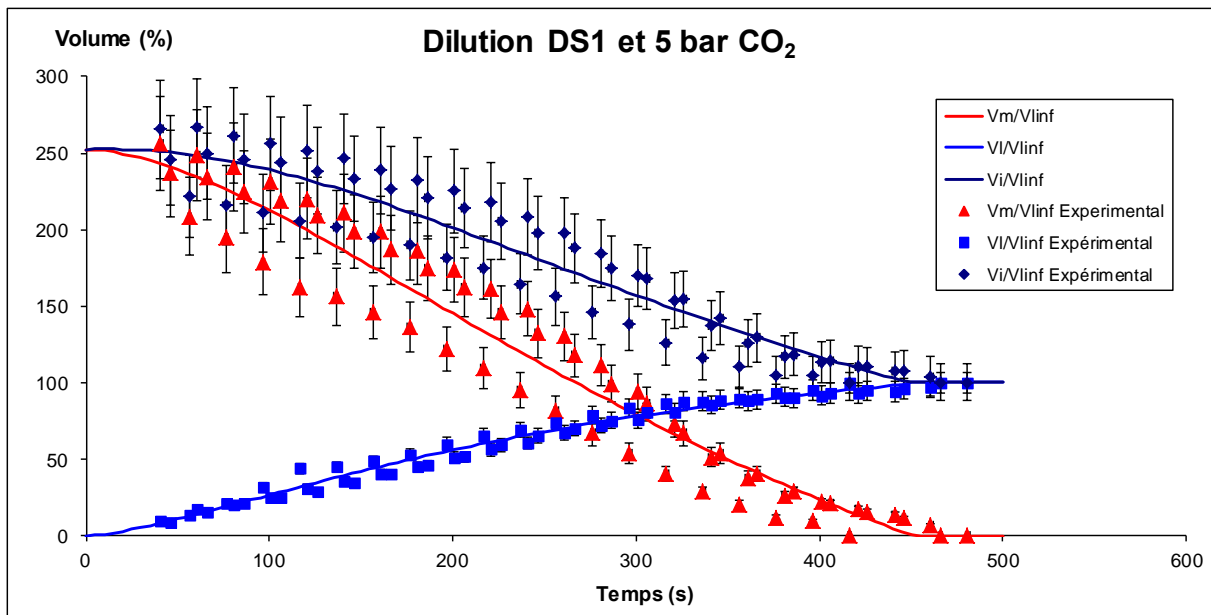


Figure A8-29 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour la dilution DS1 et 5 bar de CO₂

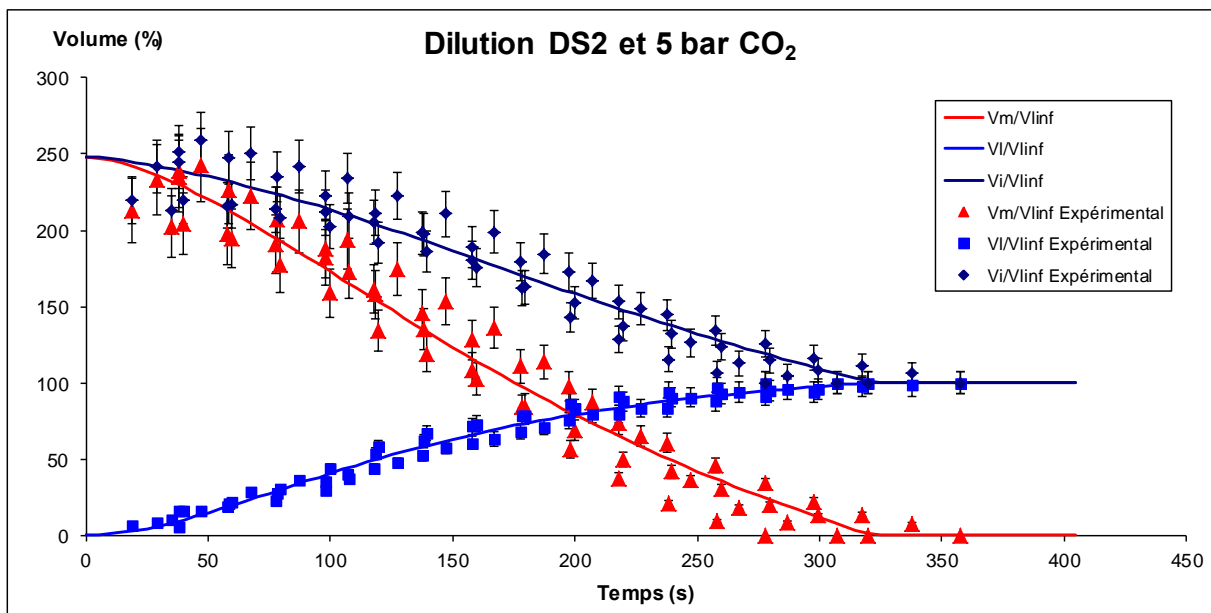


Figure A8-30 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour la dilution DS2 et 5 bar de CO₂

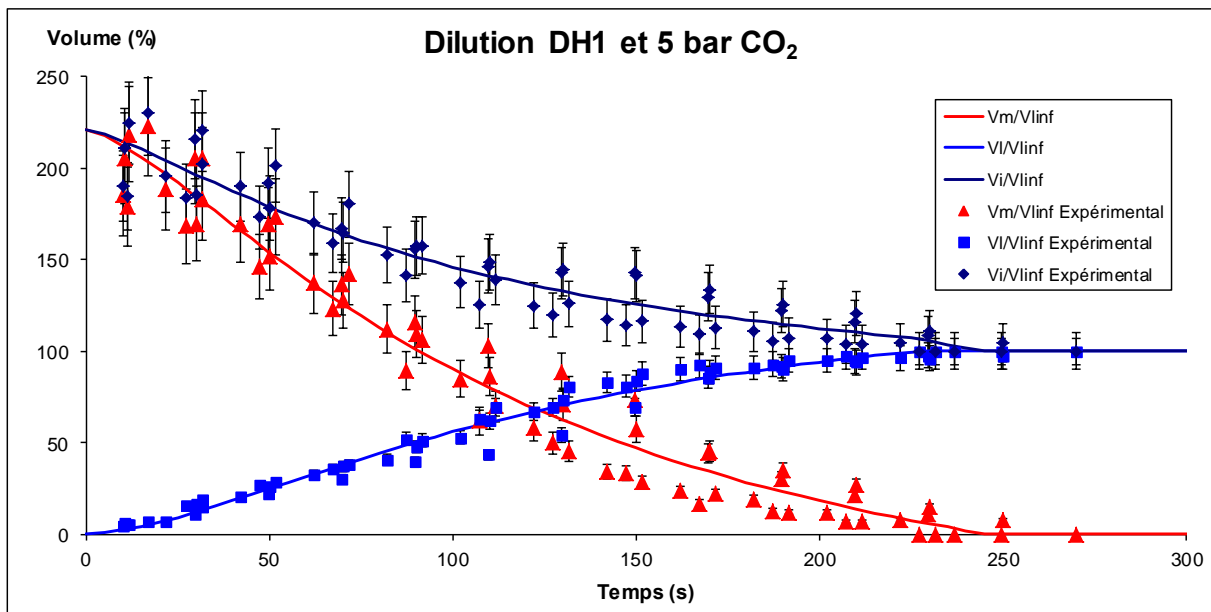


Figure A8-31 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour la dilution DH1 et 5 bar de CO₂

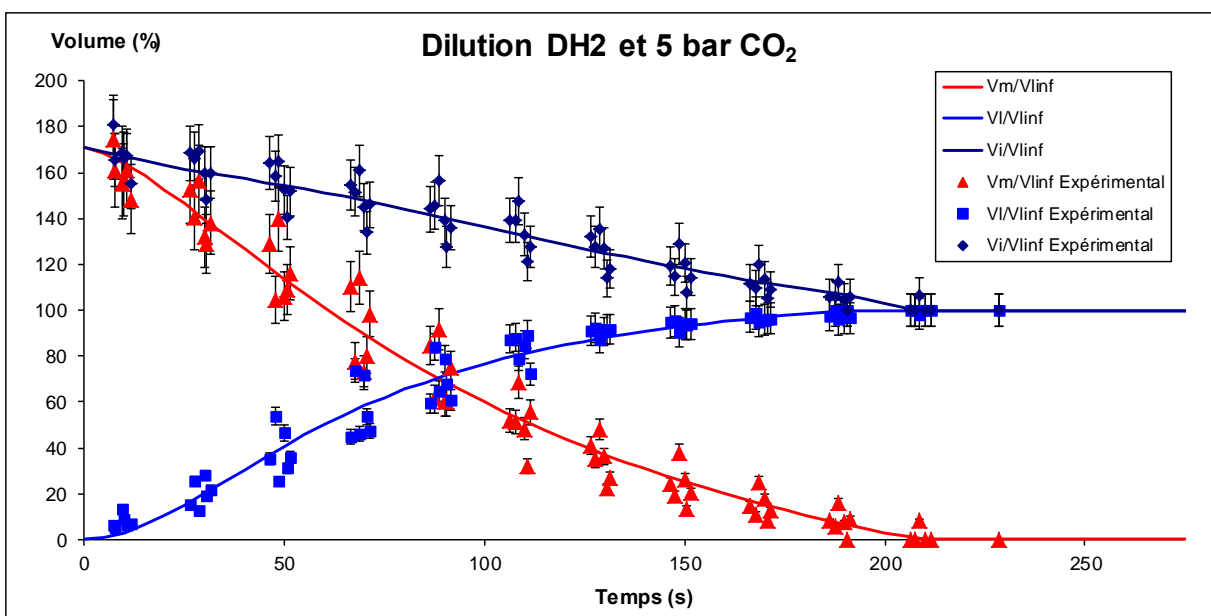


Figure A8-32 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour la dilution DH2 et 5 bar de CO₂

ANNEXE 9 : Paramètres du modèle de démoussage des systèmes aqueux

- Courbe V_m/V_m^0 en fonction du temps

Eau+Glycérine (1:1) + AM	A ₁		A ₂		t ₀		p		R ²	Chi ²
	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur		
Sans antimousse	100	0	-69	11	506	50	1,35	0,05	0,991	8
S1	100	0	-547	84	2546	330	1,13	0,05	0,998	2
S3	100	0	-126	9	530	30	1,04	0,05	0,984	12
S4	100	0	-75	6	574	29	1,25	0,08	0,983	15
S5	100	0	-76	11	571	55	1,26	0,04	0,995	5
S6	100	0	-46	8	378	30	1,40	0,06	0,983	15
S7	100	0	-35	7	263	24	1,35	0,07	0,977	19
S8	100	0	-53	10	367	37	1,32	0,06	0,993	5
S9	100	0	-42	9	431	41	1,45	0,82	0,987	13
S12	100	0	-67	10	532	52	1,23	0,05	0,989	9
SOH1	100	0	-28	9	243	26	1,40	0,09	0,964	29
SOH2	100	0	-51	14	451	61	1,38	0,09	0,980	17
SOH3	100	0	-61	14	521	66	1,37	0,07	0,972	25
FS1	100	0	-93	32	716	166	1,33	0,10	0,975	23

Eau+ AM	A ₁		A ₂		t ₀		p		R ²	Chi ²
	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur		
Sans antimousse	100	0	-14	6	66	5	1,55	0,11	0,973	25
S1	100	0	-7	2	68	2	1,89	0,07	0,993	7
S2	100	0	-4	1	61	1	1,95	0,07	0,991	9
S3	100	0	-2	1	60	1	1,93	0,07	0,988	11
S4	100	0	-3	2	51	2	1,79	0,11	0,971	27
S5	100	0	-10	3	54	2	1,49	0,08	0,983	15
S6	100	0	1	1	22	1	1,86	0,11	0,977	20
S7	100	0	-4	3	19	1	1,57	0,10	0,980	18
S8	100	0	-3	3	55	2	1,81	0,11	0,978	21
S9	100	0	-11	3	60	3	1,53	0,08	0,978	20
S10	100	0	-25	6	56	5	1,22	0,01	0,986	13
S11	100	0	-21	13	83	17	1,21	0,14	0,979	17
S12	100	0	-4	2	56	1	1,91	0,08	0,984	15
SOH1	100	0	-7	3	61	2	1,82	0,10	0,983	17
SOH2	100	0	-5	2	57	1	1,84	0,07	0,989	11
SOH3	100	0	-5	2	69	2	2,12	0,09	0,996	5
FS1	100	0	-13	3	58	3	1,43	0,07	0,986	12

- Courbe V_m/V_I^{inf} en fonction du temps

Eau+Glycérine (1:1) + AM	A ₁ '		A ₂ '		t ₀		p		R ²	Chi ²
	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur		
Sans antimousse	247	2	-169	3	506	50	1,35	0,05	0,983	96
S1	268	1	-1490	12	2546	330	1,13	0,05	0,999	9
S3	237	3	-298	7	530	30	1,04	0,05	0,957	193
S4	247	1	-186	3	574	29	1,25	0,08	0,993	39
S5	271	2	-206	3	571	55	1,26	0,04	0,992	56
S6	259	2	-119	3	378	30	1,40	0,06	0,980	127
S7	257	2	-92	3	263	24	1,35	0,07	0,969	172
S8	253	4	-136	6	367	37	1,32	0,06	0,960	209
S9	269	3	-106	4	431	41	1,45	0,82	0,992	64
S12	254	2	-169	3	532	52	1,23	0,05	0,981	109
SOH1	232	3	-65	4	243	26	1,40	0,09	0,938	269
SOH2	261	2	-133	4	451	61	1,38	0,09	0,981	109
SOH3	243	2	-147	4	521	66	1,37	0,07	0,960	212
FS1	268	2	-249	6	716	166	1,33	0,10	0,979	135

Eau+ AM	A'1		A'2		t0		p		R ²	Chi ²
	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur		
Sans antimousse	330	5	-46	5	66	5	1,55	0,11	0,957	439
S1	332	3	-24	2	68	2	1,89	0,07	0,990	114
S2	329	2	-11	2	61	1	1,95	0,07	0,990	61
S3	327	2	-6	1	60	1	1,93	0,07	0,990	102
S4	320	3	-9	2	51	2	1,79	0,11	0,979	205
S5	311	3	-31	3	54	2	1,49	0,08	0,978	188
S6	302	4	2	1	22	1	1,86	0,11	0,972	233
S7	325	3	-13	2	19	1	1,57	0,10	0,990	95
S8	282	3	-9	2	55	2	1,81	0,11	0,981	145
S9	296	3	-30	2	60	3	1,53	0,08	0,975	202
S10	339	4	-83	3	56	5	1,22	0,01	0,988	132
S11	440	6	-93	8	83	17	1,21	0,14	0,980	311
S12	337	3	-11	2	56	1	1,91	0,08	0,984	172
SOH1	302	3	-20	3	61	2	1,82	0,10	0,981	176
SOH2	301	3	-13	2	57	1	1,84	0,07	0,984	138
SOH3	277	2	-12	2	69	2	2,12	0,09	0,995	43
FS1	296	2	-38	2	58	3	1,43	0,07	0,987	99

Table des illustrations

Figure I-1 Quelques systèmes moussants. a) mousse aqueuse faite par agitation manuelle (0,008M de SDS), b) mousse de pétrole « noir » faite par dépressurisation.....	11
Figure I-2 Variation de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactif..	14
Figure I-3 Structure d'une mousse sèche	16
Figure I-4 Restauration du film étiré par l'effet Gibbs-Marangoni.	18
Figure I-5 Evolution d'une mousse aqueuse colorée avec du violet de gentiane. La décoloration de la mousse montre le drainage du liquide vers le bas de la mousse.....	19
Figure I-6 Drainage par succion capillaire.	20
Figure I-7 Mécanismes de destruction des films par une formulation d'antimousse à base d'huile (d'après Bergeron [2003]).....	23
Figure I-8 Principe de la méthode de Ross-Miles	25
Figure I-9 Principe de la méthode de Bikerman	25
Figure I-10 Traitements de surface en production pétrolière.....	33
Figure I-11 Schéma du test de moussage de Sheng <i>et al.</i> [1997].....	37
Figure II-1 Schéma simplifié de l'accumulation du pétrole dans la roche réservoir	45
Figure II-2 Exemple de la structure d'une résine	46
Figure II-3 Exemple de la structure des molécules d'asphaltènes	46
Figure II-4 Schéma simplifié de la distillation atmosphérique	47
Figure II-5 Evolution type de la production d'un champ pétrolier	49
Figure II-6 Structure générale des PDMS	51
Figure II-7 Densimètre Anton Paar DMA 4500M	55
Figure II-8 Dosage Karl-Fischer Metrohm 787 Titrimo	56
Figure II-9 Schéma d'une goutte pour la mesure de la tension de surface.	57
Figure II-10 Tensiomètre à goutte Tracker IT Concept	59
Figure II-11 DSC Mettler Toledo.....	60
Figure II-12 Exemple de thermogramme obtenu pour le pétrole Z1	60
Figure III-1 Test de moussage par dépressurisation (vue d'ensemble).....	67
Figure III-2 Schéma simplifié du test de moussage par dépressurisation	68
Figure III-3 Test de moussage par dépressurisation (détails 1)	69
Figure III-4 Test de moussage par dépressurisation (détails 2)	69
Figure III-5 Définition des paramètres pour le traitement des données.....	70
Figure III-6 Essais de moussage avec N ₂ (à gauche) et CO ₂ (à droite) dans le pétrole Z1	71
Figure III-7 Evolution du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec F et 5 bar de CO ₂ - 2 décompressions sur chaque essai	72
Figure III-8 Evolution du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec F et 5 bar de CO ₂ . Essais réalisés sur différents jours avec deux décompressions par essai.....	72
Figure III-9 Evolution du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole Z1 et 5 bar de CO ₂ . Essais réalisés sur différents jours avec deux décompressions par essai	73
Figure III-10 Variation du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole F et 5 bar de CO ₂ . Problème sur la vanne de quart de tour dans une des cellules	74
Figure III-11 Variation du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole F et 5 bar de CO ₂ . Validation des systèmes d'agitation.....	75

Figure III-12 Variation du volume de mousse par rapport au volume du liquide libre avec le pétrole Z1 et 5 bar de CO ₂ . Validation du temps de saturation.....	76
Figure III-13 Variation de la masse volumique du pétrole Z1 avant et après la dépressurisation avec 16 bar de N ₂	77
Figure III-14 Variation de la masse volumique du pétrole M1 avant et après la dépressurisation avec 5 bar CO ₂	77
Figure III-15 Cinétique de passage du pétrole F1 et 5 bar de CO ₂	78
Figure III-16 Cinétique de passage du pétrole Z1 et 5 bar de CO ₂	79
Figure III-17 Exemple d'extrapolation du volume de mousse "initial" sur un essai du pétrole F	80
Figure III-18 Exemple d'extrapolation de Δt sur un essai du pétrole F.....	81
Figure III-19 Cinétique de passage du pétrole F et 5 bar de CO ₂ . Courbes normalisées par rapport à V_m^0 et corrigées avec Δt	81
Figure III-20 Cinétique de passage du pétrole Z1 et 5 bar de CO ₂ . Courbes normalisées par rapport à V_m^0 et corrigées avec Δt	82
Figure III-21 Cinétique de passage du pétrole F et 5 bar de CO ₂ . Modélisation de la cinétique de passage.....	84
Figure III-22 Cinétique de passage du pétrole Z1 et 5 bar de CO ₂ . Modélisation de la cinétique de passage	84
Figure III-23 Cinétique de passage du pétrole Z1 et 5 bar de CO ₂ . Modélisation de la cinétique de passage par différents modèles sigmoïdes.....	87
Figure III-24 Cinétique de passage du pétrole F avec 5 bar de CO ₂ . Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique.....	88
Figure III-25 Cinétique de passage du pétrole Z1 avec 5 bar de CO ₂ . Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique	88
Figure III-26 Cinétiques de passage des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO ₂ modélisées avec le modèle Logistique	90
Figure III-27 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole F et 5 bar de CO ₂	91
Figure III-28 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole Z1 et 5 bar de CO ₂	92
Figure III-29 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole F et 5 bar de CO ₂ . Courbes corrigées	92
Figure III-30 Variation de l'évolution du liquide libre en fonction du temps pour le pétrole Z1 et 5 bar de CO ₂ . Courbes corrigées	93
Figure III-31 Evolution du liquide libre du pétrole F avec 5 bar de CO ₂ . Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique	94
Figure III-32 Evolution du liquide libre du pétrole Z1 avec 5 bar de CO ₂ . Modélisation des données expérimentales en utilisant le modèle logistique	94
Figure III-33 Evolution du liquide libre des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO ₂ modélisées avec le modèle Logistique.....	95
Figure III-34 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole F et 5 bar de CO ₂	96
Figure III-35 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z1 et 5 bar de CO ₂	96
Figure IV-1 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole Z2 et 5 bar de CO ₂	100
Figure IV-2 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M1 et 5 bar de CO ₂	100

Figure IV-3 Evolution du volume de mousse, du volume liquide et du volume total pour le pétrole M2 et 5 bar de CO ₂	101
Figure IV-4 Cinétique de cassage des mousses obtenues avec les pétroles F, Z1, Z2, M1 et M2 et 5 bar de CO ₂	102
Figure IV-5 Temps caractéristiques de la vie de la mousse pour les différents pétroles et 5 bar de CO ₂ pour différents pourcentages de mousse non cassée (75, 50, 25 et 0%).....	102
Figure IV-6 Indice de moussabilité des différents pétroles testés avec 5 bar de CO ₂	103
Figure IV-7 Cinétique de cassage des mousses obtenues avec les dilutions du pétrole D et 5 bar de CO ₂	105
Figure IV-8 Temps caractéristiques de la vie de la mousse pour les dilutions du pétrole D et 5 bar de CO ₂ pour différents pourcentages de mousse non cassée (75, 50, 25 et 0%).....	106
Figure IV-9 Indice de moussabilité des dilutions du pétrole D avec 5 bar de CO ₂	107
Figure IV-10 Cinétique de cassage des mousses obtenues avec les différents fluides pétroliers et 5 bar de CO ₂ . Les fluides pétroliers sont ordonnés du moins au plus visqueux dans la légende.	108
Figure IV-11 Indice de moussabilité des pétroles et des dilutions avec 5 bar de CO ₂	109
Figure IV-12 Cinétique de cassage du pétrole Z1 et CO ₂ avec différentes pressions de saturation.....	110
Figure IV-13 Cinétique de cassage du pétrole M2 et CO ₂ avec différentes pressions de saturation.....	110
Figure IV-14 Cinétique de cassage du pétrole M2 et CH ₄ avec différents pressions de saturation.....	111
Figure IV-15 Indice de moussabilité des pétroles Z1 avec CO ₂ et M2 avec CO ₂ et CH ₄ avec différents pressions de saturation.....	112
Figure IV-16 Variation de la taille des bulles dans le pétrole M2 et 5 bar de CO ₂	114
Figure IV-17 Variation de la fraction liquide dans la mousse de pétrole M2 et 5 bar de CO ₂	115
Figure IV-18 Cinétiques de cassage de la mousse sur le pétrole Z1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂	119
Figure IV-19 Effet Antimousse dans le pétrole Z1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂ ..	119
Figure IV-20 Effet Démoussant dans le pétrole Z1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂ .	120
Figure IV-21 Cinétiques de cassage de la mousse sur le pétrole M1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂	121
Figure IV-22 Effet Antimousse dans le pétrole M1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂ .	121
Figure IV-23 Effet Démoussant dans le pétrole M1 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂ .	122
Figure IV-24 Cinétiques de cassage de la mousse sur le pétrole Z2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂	123
Figure IV-25 Effet Antimousse dans le pétrole Z2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂ ..	123
Figure IV-26 Effet Démoussant dans le pétrole Z2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂ .	124
Figure IV-27 Cinétiques de cassage de la mousse sur le pétrole M2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂	125
Figure IV-28 Effet Antimousse dans le pétrole M2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂ .	125
Figure IV-29 Effet Démoussant dans le pétrole M2 avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO ₂ .	126
Figure IV-30 Cinétiques de cassage de la mousse sur le pétrole M2 avec 40 ppm de S2 et 5 bar de gaz.....	127
Figure IV-31 Effet Antimousse dans le pétrole M2 avec 40 ppm de S2 et 5 bar de gaz.....	128
Figure IV-32 Effet Démoussant dans le pétrole Z2 avec 40 ppm de S2 et 5 bar de gaz.....	128
Figure V-1 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO ₂	133

Figure V-2 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO ₂	133
Figure V-3 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des saturés dans la phase fluide et 5 bar de CO ₂	134
Figure V-4 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des aromatiques dans la phase fluide et 5 bar de CO ₂	134
Figure V-5 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des asphaltènes dans la phase fluide et 5 bar de CO ₂	135
Figure V-6 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la concentration des résines dans la phase fluide et 5 bar de CO ₂	135
Figure V-7 Variation du temps de vie de la mousse en fonction du ratio (résines+asphaltènes)/(saturés+aromatiques) pour les différents fluides pétroliers et 5 bar de CO ₂	136
Figure V-8 Comparaison de l'évolution du temps de vie des mousses en fonction de la composition et de la viscosité des pétroles et 5 bar de CO ₂ (à l'exception de Z2 et M1 dont on ne connaît pas la composition)	136
Figure V-9 Variation de la stabilité de la mousse en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole	137
Figure V-10 Variation de l'indice de moussabilité en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO ₂	138
Figure V-11 Variation de l'indice de moussabilité en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO ₂	138
Figure V-12 Variation de l'indice de moussabilité en fonction du ratio (résines+asphaltènes)/(saturés+aromatiques) pour les différents fluides pétroliers et 5 bar de CO ₂	139
Figure V-13 Variation de l'indice de moussabilité en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole	140
Figure V-14 Réacteur batch utilisé pour la mesure des solubilités	141
Figure V-15 Variation du temps de vie de la mousse en fonction de la pression de saturation	143
Figure V-16 Variation de l'indice de moussabilité des pétroles Z1 et M2 en fonction de la pression avec différents gaz	143
Figure V-17 Evolution de la tension superficielle des pétroles F, Z1 et Z2 en fonction du temps	145
Figure V-18 Evolution de la tension superficielle des pétroles M1 et M2 en fonction du temps	146
Figure V-19 Evolution de la tension superficielle des dilutions DS1, DS2, DH1 et DH2 en fonction du temps	146
Figure V-20 Module viscoélastique du pétrole F à 40°C	149
Figure V-21 Module viscoélastique du pétrole Z1 à 20°C	150
Figure V-22 Représentation schématique d'une courbe de cinétique de cassage	152
Figure V-23 Vitesses de cassage des pétroles et 5 bar de CO ₂	153
Figure V-24 Vitesses de cassage des dilutions du pétrole D et 5 bar de CO ₂	153
Figure V-25 Variation de la vitesse initiale en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO ₂	155
Figure V-26 Variation de la vitesse initiale en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO ₂	155
Figure V-27 Variation de la vitesse initiale en fonction de la composition du pétrole et 5 bar de CO ₂	156

Figure V-28 Variation de la vitesse initiale en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole	156
Figure V-29 Variation de la vitesse initiale en fonction de la pression de saturation dans le pétrole Z1 et CO ₂	157
Figure V-30 Variation de la vitesse initiale en fonction de la pression de saturation dans le pétrole M2 et différents gaz	157
Figure V-31 Variation de la vitesse maximale en fonction de l'inverse de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO ₂	158
Figure V-32 Variation de la vitesse maximale en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO ₂	159
Figure V-33 Variation de la vitesse maximale en fonction de la composition du pétrole et 5 bar de CO ₂	159
Figure V-34 Variation de la vitesse maximale en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole	160
Figure V-35 Variation de la vitesse finale de cassage en fonction d'inverse de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO ₂	160
Figure V-36 Variation de la vitesse finale de cassage en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO ₂	161
Figure V-37 Variation de la vitesse finale en fonction de la composition du pétrole et 5 bar de CO ₂	161
Figure V-38 Variation de la vitesse finale en fonction de la combinaison de la viscosité et de la composition du pétrole	162
Figure V-39 Vitesse de cassage du pétrole Z1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO ₂	166
Figure V-40 Vitesse de cassage du pétrole M1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO ₂ ...	166
Figure V-41 Vitesses de cassage normalisées du pétrole Z1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO ₂	167
Figure V-42 Vitesses de cassage normalisées du pétrole M1 et 40 ppm des silicones S et 5 bar de CO ₂	167
Figure V-43 Vitesses de cassage normalisées du pétrole Z2 et 40 ppm des silicones SOH et 5 bar de CO ₂	168
Figure V-44 Vitesses de cassage normalisées du pétrole M2 et 40 ppm des silicones SOH et 5 bar de CO ₂	169
Figure V-45 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de FS1 dans les pétroles Z1 et M1 et 5 bar de CO ₂	170
Figure V-46 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de FS1 dans le pétrole Z1 en comparaison des silicones PDMS S1 et S3 et 5 bar de CO ₂	170
Figure V-47 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de FS1 dans le pétrole M1 en comparaison des silicones PDMS S1 et S3 et 5 bar de CO ₂	171
Figure V-48 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S9 dans les pétroles Z2 en comparaison des silicones PDMS-OH et 5 bar de CO ₂	172
Figure V-49 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S9 dans le pétrole M2 en comparaison des silicones PDMS S2 et S5 et 5 bar de CO ₂	173
Figure V-50 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S9 dans les pétroles Z2 et M2 et 5 bar de CO ₂	174
Figure V-51 Vitesses de cassage normalisées des essais avec 40 ppm de S2 dans les pétroles M2 et 5 bar de gaz	174
Figure V-52 Courbe typique obtenue avec le modèle logistique	176
Figure V-53 Influence de A ₂ sur la courbe du modèle logistique.....	178
Figure V-54 Influence de x ₀ sur la courbe du modèle logistique.....	178
Figure V-55 Influence de p sur la courbe du modèle logistique	179

Figure V-56 Variation de A_2 en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO_2	180
Figure V-57 Variation de t_0 en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO_2	180
Figure V-58 Variation de p en fonction de la viscosité du pétrole et 5 bar de CO_2	181
Figure V-59 Variation de A_2 en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO_2	182
Figure V-60 Variation de t_0 en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO_2	182
Figure V-61 Variation de p en fonction de la masse volumique du pétrole et 5 bar de CO_2 .	183
Figure V-62 Variation de A_2 en fonction de la composition des pétroles et 5 bar de CO_2	183
Figure V-63 Variation de t_0 en fonction de la composition des pétroles et 5 bar de CO_2	184
Figure V-64 Variation de p en fonction de la composition des pétroles et 5 bar de CO_2	184
Figure VI-1 Variation de la stabilité de la mousse en fonction de la taille des bulles	189
Figure VI-2 Cinétique de cassage des mousses aqueuses $C=8mM$ SDS et 5 bar CO_2 . Comparaison des méthodes d'agitation (courbes modélisées).....	190
Figure VI-3 Variation de la tension superficielle en fonction de la concentration de SDS ...	191
Figure VI-4 Cinétique de cassage des mousses aqueuses avec différentes concentrations de SDS et 5 bar CO_2	191
Figure VI-5 Cinétiques de cassage des mousses aqueuses ($C=0,008M$ de SDS) avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO_2 . Courbes de démoussage des additifs qui ont un effet démoussant	193
Figure VI-6 Cinétiques de cassage des mousses aqueuses ($C=0,008M$ de SDS) et 5 bar de CO_2 . Comparaison entre l'eau et l'eau glycinée	195
Figure VI-7 Cinétiques de cassage des mousses eau/glycérine ($C=0,008M$ de SDS) avec 40 ppm d'additif et 5 bar de CO_2 . Courbes de démoussage des additifs qui ont un effet démoussant.....	196

Table des tableaux

Tableau I-1 Résumé des travaux sur les mousses non aqueuses.....	27
Tableau I-2 Valeurs typiques de tension superficielle, où g désigne la phase gaz, h la phase huile, s l'huile silicone et e la phase aqueuse.....	40
Tableau I-3 Valeurs pour les coefficients d'entrée E, étalement S et pontage B.....	40
Tableau II-1 Propriétés des coupes pétrolières (données fournies par le fabricant).....	50
Tableau II-2 Propriétés des silicones PDMS (données fournies par le fabricant).....	52
Tableau II-3 Propriétés des silicones PDMS avec des groupes hydroxyles (données fournies par le fabricant).....	52
Tableau II-4 Propriétés des fluoroalkyls silicones (données fournies par le fabricant).....	52
Tableau II-5 Autres additifs.....	53
Tableau II-6 Propriétés des gaz fournis par Air Liquide.....	53
Tableau III-1 Résumé des paramètres de corrélation des modèles sigmoïdes testés sur le pétrole Z1.....	86
Tableau III-2 Indices de moussabilité des pétroles F et Z1 avec 5 bar de CO ₂	89
Tableau IV-1 Caractéristiques physicochimiques des pétroles.....	98
Tableau IV-2 Composition des pétroles F, Z1, M2 et D.....	99
Tableau IV-3 Valeurs du temps de demi-vie, t _{50%} , et du temps de vie de la mousse, t _f , pour 5 bar de CO ₂	103
Tableau IV-4 Caractéristiques physicochimiques des dilutions du pétrole D.....	104
Tableau IV-5 Composition SARA des dilutions du pétrole D.....	104
Tableau IV-6 Valeur minimale approximée de la fraction volumique de liquide dans les essais de mousse avec 5 bar de CO ₂	115
Tableau IV-7 Additifs testés dans les pétroles et solvants utilisés.....	116
Tableau IV-8 Tableau récapitulatif des performances des additifs sur le pétrole Z1 et 5 bar de CO ₂ . Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé.....	120
Tableau IV-9 Tableau récapitulatif des performances des additifs sur le pétrole M1 et 5 bar de CO ₂ . Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé.....	122
Tableau IV-10 Tableau récapitulatif des performances des additifs sur le pétrole Z2 et 5 bar de CO ₂ . Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé.....	124
Tableau IV-11 Tableau récapitulatif des performances des additifs sur le pétrole M2 et 5 bar de CO ₂ . Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé.....	127
Tableau IV-12 Tableau récapitulatif des performances des additifs sur le pétrole M2 + 40 ppm de S2 et 5 bar de gaz. Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé.....	129
Tableau V-1 Propriétés physicochimiques des pétroles et dilutions testés.....	132
Tableau V-2 Composition SARA, TAN et TBN des pétroles F, Z1 et M2 et des dilutions du pétrole D.....	132
Tableau V-3 Solubilité des gaz dans les pétroles (Sm ³ /m ³).....	142
Tableau V-4 Valeurs de tension superficielle à l'équilibre après 2000s.....	147
Tableau V-5 Température de cristallisation des paraffines dans les pétroles.....	149
Tableau V-6 Vitesses de cassage des pétroles.....	154
Tableau V-7 Tensions de surface des pétroles Z1 et M1 et 40 ppm d'additif mesurées avec le tensiomètre Krüss DSA 25.....	163

Tableau V-8 Tensions de surface des pétroles Z2 et M2 et 40 ppm d'additif mesurées avec le tensiomètre Krüss DSA 25	163
Tableau V-9 Tensions superficielles des additifs mesurées avec le tensiomètre Krüss DSA 25	164
Tableau V-10 Tensions interfaciales entre pétrole M2 et additifs mesurées avec le tensiomètre Krüss DSA 25.....	164
Tableau V-11 Coefficients d'entrée, d'étalement et de pontage des additifs dans le pétrole M2	164
Tableau V-12 Vitesses de cassage des pétroles Z1 et M1 avec 40 ppm d'additif PDMS. Entre parenthèses est indiquée la masse molaire de l'additif	165
Tableau V-13 Vitesses de cassage des pétroles Z2 et M2 avec 40 ppm d'additif PDMS-OH. Entre parenthèses est indiquée la masse molaire de l'additif.....	168
Tableau V-14 Vitesses de cassage des pétroles Z1 et M1 avec 40 ppm de FS1. Entre parenthèses est indiquée la masse molaire de l'additif	170
Tableau V-15 Vitesses de cassage des pétroles Z2 et M2 avec 40 ppm de S9. Entre parenthèses est indiquée la masse molaire de l'additif	172
Tableau V-16 Vitesses de cassage du pétrole M2 avec 40 ppm de S2 et 5 bar de gaz	174
Tableau V-17 Points caractéristiques de la courbe logistique.....	177
Tableau V-18 Paramètres du modèle à étudier	177
Tableau VI-1 Indice de moussabilité des mousses aqueuses avec différentes concentrations de SDS.....	192
Tableau VI-2 Additifs utilisés dans les essais sur mousse aqueuse	192
Tableau VI-3 Tableau récapitulatif des effets des additifs sur les mousses aqueuses et 5 bar de CO ₂ . Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé	194
Tableau VI-4 Indice de moussabilité pour les mousses aqueuses et mélanges eau/glycérine	195
Tableau VI-5 Tableau récapitulatif des effets des additifs sur les mousses du mélange eau et glycérine (1:1) et 5 bar de CO ₂ . Le symbole ✓ montre l'existence d'un effet et le symbole X montre l'opposé.....	196
Tableau VI-6 Mousse résiduelle dans les essais avec l'eau (C=0,008M de SDS) et 5 bar de CO ₂	197
Tableau VI-7 Mousse résiduelle dans les essais avec l'eau glycinée (C=0,008M de SDS) et 5 bar de CO ₂	198

Résumé :

Les mousses rencontrées dans l'industrie pétrolière comptent parmi les mousses les plus complexes et problématiques. Lors de la production du pétrole brut, la présence de mousses stables peut entraîner de gros problèmes dans les équipements de traitement en surface à cause de la dépressurisation et de la nucléation de bulles provenant du gaz naturellement dissous dans le fluide de réservoir. Cette mousse peut rapidement occuper la moitié du volume des séparateurs et provoquer des dommages opérationnels graves, liés à des difficultés de contrôle des niveaux, à l'entraînement de liquide dans la ligne gaz et à l'entraînement de gaz dans la ligne liquide. Le contrôle de ces mousses pétrolières constitue donc un véritable enjeu, et les diverses solutions proposées sont basées sur l'utilisation de moyens physiques (chauffage, utilisation d'internes spécifiques) mais surtout sur l'utilisation d'additifs antimousses ou démoussants et plus particulièrement de silicones PDMS. Cependant, il n'existe pas encore d'optimisation possible de ces traitements du fait du manque d'études détaillées sur le comportement de ces systèmes complexes. L'objectif principal de ce travail a donc été de contribuer à la compréhension des mécanismes de formation, de stabilisation et de rupture des mousses non aqueuses et plus particulièrement des mousses de pétrole brut. Dans un premier temps, nous avons développé une nouvelle méthodologie expérimentale permettant de former des mousses représentatives des mousses pétrolières afin de comparer quantitativement différents systèmes moussants à base de pétroles bruts ainsi que l'efficacité de différentes familles d'additifs chimiques. Ensuite, nous avons étudié les cinétiques de cassage et développé un modèle de type sigmoïde permettant de décrire les courbes expérimentales de manière satisfaisante, et ouvrant la voie à une analyse quantitative de ces systèmes. Grâce à ce type de modélisation, il est possible de comparer l'efficacité des additifs chimiques en tant que démoussants et/ou antimousses et donc d'optimiser le choix du meilleur additif requis.

Enfin ces développements permettent de proposer une première analyse de l'influence des caractéristiques physico chimiques de ces systèmes complexes sur leurs propriétés de moussage.

Mot clés : Mousse pétrolière, test de moussage, modèle cinétique, antimousse, démoussant, silicone, PDMS.

**FORMATION, STABILIZATION AND BREAKING OF NON AQUEOUS FOAMS –
Contribution to the understanding of crude oil foams**

Crude oil foams are present in most steps of the oil industry, being one of the most complex and problematic non aqueous foams. During the crude oil exploitation, the presence of stable foams may cause major problems on surface equipment because of the depressurisation between the reservoir and the wellhead and the nucleation of the bubbles from the natural gas solubilised in the reservoir oil. These foams can fill up rapidly the half of the volume of the separators and cause serious damages due to the loss of the level control capacity, by dragging gas to the liquid line or liquid to the gas line, which leads to a reduction of the efficiency of the operation. The control of these foams is therefore a real issue. Several methods are used to control the foam based on its physical destruction (by mechanical devices, heating, special design of the unit internals...) but, by far, the most common method is the chemical destruction by adding different chemical compounds (called defoamers and antifoamers), particularly PDMS silicones. However, there is still no possible optimization of these treatments because of the lack of detailed studies on the behaviour of these complex systems. With this work we wanted to contribute to the understanding of the formation, stabilization and breaking mechanisms of this kind of non-aqueous foams. With this in mind, our first objective was the development of a new experimental methodology that allows to form crude oil foams which are representative of the oilfield foams, in order to compare the different foamy systems as well as the efficiency of different families of chemical additives. After that, we used a sigmoid model which describes in a satisfactory way the experimental curves of foam breaking. Besides, this kind of modelling allows to compare the efficiency of the different chemical additives in terms of defoaming and antifoaming effects, leading to the optimal selection of the additive in each case. Finally, these developments allow us to propose a first analysis of the influence of the physicochemical characteristics of these complex systems on their foaming properties.

Keywords: Crude oil foam, foaming test, kinetic modelling, antifoam, silicone, PDMS