



HAL
open science

Caractérisation multi-échelle et modélisation de la formation de dépôts paraffiniques dans les pipelines

Imane Yalaoui

► **To cite this version:**

Imane Yalaoui. Caractérisation multi-échelle et modélisation de la formation de dépôts paraffiniques dans les pipelines. Catalyse. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS063 . tel-03167845

HAL Id: tel-03167845

<https://theses.hal.science/tel-03167845>

Submitted on 12 Mar 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE
SORBONNE UNIVERSITÉ**

Spécialité : Chimie physique et chimie analytique

Présentée par :

Imane Yalaoui

Sujet de la thèse :

Caractérisation multi-échelle et modélisation de la formation de dépôts paraffiniques dans les pipelines

Soutenue le 22 octobre 2020

devant le jury composé de :

Mme Florence Babonneau	<i>CNRS, LCMCP, SU</i>	Présidente du Jury
M. Jean-Luc Daridon	<i>UPPA, LFCR, Pau</i>	Rapporteur
M. Jean-Christophe Perrin	<i>LEMETA, Université de Lorraine</i>	Rapporteur
Mme Fabienne Testard	<i>CEA, LIONS, Saclay</i>	Examinatrice
M. Pierre Levitz	<i>CNRS, PHENIX, SU</i>	Directeur de thèse
M. Loïc Barré	<i>IFP Energies nouvelles</i>	Co-directeur de thèse
M. Thibaud Chevalier	<i>IFP Energies nouvelles</i>	Promoteur de thèse
Mme Myriam Darbouret	<i>IFP Energies nouvelles</i>	Promotrice de thèse
M. Thierry Palermo	<i>Total, CSTJF, Pau</i>	Promoteur de thèse

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier Total d'avoir accepté de financer ce projet de thèse.

Je remercie les rapporteurs Jean-Luc Daridon et Jean-Christophe Perrin pour avoir pris le temps de juger ce travail de thèse. Je remercie également Florence Babonneau et Fabienne Testard d'avoir accepté d'être examinatrices de cette thèse et du temps consacré à l'évaluation de mes travaux.

Mes travaux de thèse ont été conduits à IFP Energies nouvelles, à Rueil-Malmaison, au sein de la direction Physico-chimie et Mécanique appliquées en co-promotion avec la direction Physiques et Analyses. Je tiens à remercier le directeur de la direction Physico-chimie et Mécanique appliquées, Thierry Bécue, ainsi que Olivier Vincké, chef du département Mécanique des Fluides, pour m'avoir accueillie au sein du département. Je remercie également Anne Fafet de m'avoir accueillie et intégrée au sein du département Physiques et Analyses.

J'aimerais maintenant remercier mes encadrants qui m'ont suivie, soutenue et encouragée tout le long de cette thèse :

Pierre Levitz, je te remercie d'avoir accepté de diriger cette thèse, de m'avoir fait confiance pour ces travaux et d'avoir partagé avec moi tes vastes connaissances scientifiques. Ton esprit critique et tes remarques constructives m'ont permis d'avancer au mieux dans ce travail de recherche.

Loïc Barré, merci de m'avoir fait confiance pour ce projet de thèse et d'avoir été présent au quotidien. Tu as su être patient et me transmettre tes connaissances sur les techniques de diffusion de manière très pédagogique. Tu m'as toujours guidée, conseillée et rassurée surtout dans les moments de doutes. J'ai énormément appris durant ces trois années de thèse et je t'en remercie.

Thibaud Chevalier, je te remercie pour ton encadrement quotidien, d'avoir fait preuve d'un grand soutien personnel et professionnel. Tu t'es rendu disponible, à chaque instant, pour m'aider et m'orienter pour me faire avancer. Merci d'avoir partagé tes connaissances avec moi avec patience et pour tes nombreux conseils qui m'ont permis de progresser chaque jour. Tu as toujours su me motiver et m'éclairer même dans mes moments de doutes. Pour tout cela, je te suis profondément reconnaissante.

Myriam Darboret, je te remercie pour ton engagement dans cette thèse et d'avoir accepté de remplacer Guillaume Vinay. Merci pour ta rigueur, tes conseils précieux et

méthodiques, en particulier, lors de la rédaction de mon manuscrit. Je remercie également Guillaume Vinay, qui m'a encadré durant la première moitié de ma thèse, pour m'avoir fait confiance, pour sa disponibilité et pour ses conseils. Merci d'avoir participé activement aux réunions d'avancement de mes travaux et d'avoir partagé tes connaissances avec moi.

Thierry Palermo, je te remercie de m'avoir fait confiance pour ce projet de thèse, pour avoir partagé tes connaissances étendues sur les problématiques associés aux paraffines et pour ton suivi régulier sur l'avancement de mes travaux.

Je remercie Jalel M'Hamdi pour m'avoir formé au SAXS du laboratoire et pour son aide sur les nombreuses séries d'expériences. Merci à Julien Labaume pour m'avoir formé à la RMN du laboratoire, pour sa bonne humeur et sa disponibilité. Je n'oublierai pas ses passages quotidiens dans le bureau pour les "blagues du jour". Je remercie également Morgane Enos pour sa disponibilité et son aide sur la boucle d'écoulement, notamment, lors du nettoyage des fuites au laboratoire.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des personnes que j'ai côtoyées à l'IFPEN et qui ont contribué de près ou de loin à ce travail de thèse : Pascal Hayrault, Fanny Lutz, Joel Lopes De Azevedo, Perrine Cologon, Elisabeth Rosenberg, Jamila Ait Massaoud, Isabelle Hénaut, Brigitte Betro, Yoan Lemonnier, Isabelle Leveque, Patience Ekambas, Stéphane Clavel, Christophe Roulet, Livio Neocel, Valérie Poitrineau, Christian Dupré, Jean-Claude Riondet, Jean-Marc Rousseau, Rudy Albert, Kévin Liévin, Philippe Turbin, Alfred Stanek, Hervé Failla, Sébastien Charmasson, Pierre Bretonnier, Benoit Jourdain, Pierre Viot.

Je remercie maintenant mes amis thésards pour les moments mémorables et de convivialité. Je commence par mes deux collègues de bureau : Gaël et Ines.

Dr. Gaël Cherfallot, je te remercie pour tous les moments que nous avons passés ensemble et pour ton aide au quotidien. Je garderai des très bons souvenirs de ces trois années de thèse et notamment de nos moments de partage *Spotify* et "karaokés". Je te souhaite le meilleur pour ta nouvelle vie en tant que docteur.

Ines, merci pour ton aide précieuse, pour les moments agréables passés ensemble, ta gentillesse et ta bienveillance. Merci pour tous les moments partagés et d'avoir été à l'écoute même dans mes moments de stress. Je te souhaite bon courage ainsi que le meilleur pour la suite de ta thèse.

Ensuite, je souhaite remercier Zaineb et Imane pour leur amitié, leur présence et leur soutien. Merci également à Massi, Loick, Elie, Mani, Hanane, Ariane et Chakib pour tous les bons moments passés ensemble.

J'aimerais remercier ma famille pour leur amour, leur soutien et leur présence. Une pensée spéciale pour mon grand-père qui a toujours été là pour moi et à qui je pense très fort tous les jours. Je remercie également ma belle-famille pour leurs encouragements et leur support. Enfin, je tiens à remercier mon mari, Morad, pour son amour, ses encouragements, sa confiance et son soutien quotidien.

Table des matières

Introduction	1
1 Étude bibliographique	5
1.1 Les pétroles bruts paraffiniques	6
1.1.1 Définition et caractéristiques générales	6
1.1.2 Caractérisation chimique et thermodynamique	7
1.1.3 Caractérisation par relaxométrie RMN	9
1.1.4 Rhéologie	10
1.1.5 Les <i>n</i> -paraffines : structure et morphologie	15
1.2 La formation du dépôt de paraffines dans les conduites	21
1.2.1 Les mécanismes mis en jeu	21
1.2.2 Les modèles prédisant la formation du dépôt	22
1.2.3 Suivi et caractérisation de la formation du dépôt	23
1.3 Objectifs de la thèse	25
2 Matériels, Méthodes et Caractérisation	29
2.1 Matériels et préparation	31
2.1.1 Huiles modèles et brut paraffinique	31
2.1.2 Séparation du liquide du mélange solide/liquide gélifié du brut	31
2.2 Caractérisation physico-chimique	33
2.2.1 Analyse élémentaire	33
2.2.2 Masse volumique	34
2.2.3 Distribution et quantification des <i>n</i> -paraffines dans le brut	35
2.2.4 Distribution des <i>n</i> -paraffines par HTGC dans les huiles modèles	37
2.3 Caractérisation thermodynamique et rhéologique	39
2.3.1 Détermination de la TCC et de la courbe de précipitation des <i>n</i> -paraffines	39
2.3.2 Comportement rhéologique	42
2.4 Microscopie optique	45
2.5 La diffusion de rayons X	45
2.5.1 Notions de base	46
2.5.2 Diffusion par un atome	46
2.5.3 Expression générale de l'intensité diffusée	47
2.5.4 Interprétation de l'intensité diffusée	47
2.5.5 Le WAXS	49

2.5.6	Protocoles expérimentaux	50
2.6	La relaxométrie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	52
2.6.1	Principe de la relaxométrie	52
2.6.2	La séquence CPMG modifiée	53
2.6.3	Expression du T_2 et de l'aimantation	53
2.6.4	Protocole expérimental	54
2.7	Essais en écoulement sous IRM	55
2.7.1	Boucle expérimentale d'écoulement	55
2.7.2	Impact du débit volumique et de la température	60
2.7.3	Régime d'écoulement, longueur d'établissement hydrodynamique et thermique	64
2.7.4	Protocole expérimental	65
2.7.5	Imagerie 2D de densité et de vitesse	66
2.7.6	Limitations potentielles	71
3	Étude multi-échelle de la structure des paraffines en volume	77
3.1	Observations des cristaux de paraffines	78
3.2	Structure cristalline, taille et forme des cristaux de paraffines	80
3.2.1	Spectres de diffusion 2D	80
3.2.2	Spectres de diffusion 1D	80
3.3	Dynamique du fluide au sein du réseau de cristaux	89
3.3.1	Sensibilité de la RMN à la création de surfaces	90
3.3.2	Liquide confiné et liquide non-confiné	92
3.4	Discussion et conclusions	95
4	Étude de la formation de dépôts paraffiniques sous écoulement	99
4.1	Description qualitative de la formation de dépôt	101
4.1.1	Observations visuelles directes du dépôt	101
4.1.2	Suivi par l'imagerie de densité	101
4.1.3	Suivi par l'imagerie de vitesse	108
4.2	Interprétation quantitative des mesures IRM : cas de l'essai à fort sous-refroidissement	110
4.2.1	Cartes de vitesse et épaisseur du dépôt	110
4.3	Interprétation des mesures IRM : cas de l'essai à faible sous-refroidissement	115
4.3.1	Cartes de vitesse et épaisseur du dépôt	115
4.3.2	Cartes de densité, quantité de cristaux et épaisseur du dépôt	120
4.3.3	Conclusions : comparaison densité et vitesse	126
4.4	Comparaison dans le cas du faible et fort sous-refroidissement	128
	Conclusion générale et perspectives	131
A	Thermogrammes de DSC des huiles	137
B	Conditions chromatographiques des analyses GC et HTGC	141

C Paramètres d'acquisition des séquences d'imagerie de densité et de vitesse	143
D Détermination de la quantité de <i>n</i> -paraffines cristallisées : comparaison DSC, RMN et WAXS	147
E Évolution de l'aimantation	149
F Distances entre le liquide confiné et les surfaces créées lors de la cristallisation	151
G Évolution du temps de relaxation T_2 en fonction du temps de codage	153
H Surface de perte, pertes moyennes et volume équivalents de <i>n</i> -paraffines cristallisées en fonction du seuil	155
I Analyse de l'écoulement laminaire - modèle à deux ou trois couches	159
Bibliographie	161

Table des figures

1	<i>Transport du pétrole dans les pipelines en fonds marins, issu de Huang et al. [44].</i>	2
1.1	<i>Définition de la ligne de base et de la TCC à partir du thermogramme, adaptée depuis [27].</i>	7
1.2	<i>Comportements de fluides Newtoniens et non Newtoniens.</i>	11
1.3	<i>Vue d'un cristal de n-paraffine selon les trois projections a, b et c dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace Pbcm.</i>	16
1.4	<i>Vue d'un cristal de n-paraffine selon les trois projections a, b et c dans le système triclinique avec le groupe d'espace $\bar{P}1$.</i>	16
1.5	<i>Vue d'un cristal de n-paraffine selon les trois projections a, b et c dans le système monoclinique avec le groupe d'espace P21/a.</i>	16
1.6	<i>Schéma représentant la formation d'un sphérolite en partant d'une lamelle (A) se développant en une hédrite (B), une gerbe (C et D) et enfin une sphérolite (E), issu de Granasy et al. [33].</i>	17
1.7	<i>Distribution en n-paraffines (a) normale logarithmique et (b) exponentielle décroissante.</i>	18
1.8	<i>Arrangement moléculaire dans les mélanges multiparaffiniques de distribution normale logarithmique, inspirée de Chevallier et al. [17].</i>	19
2.1	<i>Masse volumique de l'huile modèle B et du brut en fonction de la température.</i>	35
2.2	<i>Chromatogramme de l'extrait nC₅ représentant la composition du brut pétrolier sans les asphaltènes et une partie des résines.</i>	36
2.3	<i>Distribution en n-paraffines du brut.</i>	37
2.4	<i>Chromatogramme de (a) l'huile modèle A et (b) l'huile modèle B.</i>	38
2.5	<i>Distribution en n-paraffines des cires A et B</i>	39
2.6	<i>Courbes de précipitation des n-paraffines dans (a) le brut et (b) les huiles modèles A et B.</i>	41
2.7	<i>Schéma de principe de la géométrie Couette utilisée pour les mesures de rhéologie.</i>	42
2.8	<i>Protocole expérimental suivi pour les caractérisations rhéologiques.</i>	43
2.9	<i>(a) Impact de la température sur la viscosité apparente de l'huile modèle A à différents taux de cisaillement imposé (entre 15 et 500 s⁻¹) (b) Courbe d'écoulement de l'huile modèle A obtenue dans la phase finale de stabilisation du protocole expérimentale (à 20 °C et 30 °C)</i>	44

2.10	<i>Dispositif expérimental utilisé pour la microscopie optique en lumière polarisée.</i>	45
2.11	<i>Schéma de principe d'une expérience de diffusion de rayonnement à petits angles.</i>	46
2.12	<i>Montage SAXS, platine Linkam pour les mesures des fluides paraffiniques en température.</i>	51
2.13	<i>Principe de séquence de pulse pour déterminer le temps de relaxation T_2. (a) au repos l'aimantation est alignée avec le champ B_0, (b) l'aimantation est basculée dans le plan xy par un pulse radiofréquence, (c) après le pulse radiofréquence, l'aimantation relaxe pour se réaligner avec le champ B_0.</i>	52
2.14	<i>Séquence CPMG.</i>	53
2.15	<i>(a) Signal brut obtenu pour l'huile modèle A, à 60 °C ($TCC = 36$ °C), en CPMG (b) Transformée de Laplace appliquée au signal brut pour obtenir la distribution en T_2. Un seul pic est détecté.</i>	55
2.16	<i>Photo du dispositif expérimental visant à étudier la formation de dépôts de paraffines.</i>	56
2.17	<i>Schéma du tube interne qui assure la circulation du fluide d'intérêt et du tube externe qui assure la circulation du fluide caloporteur.</i>	57
2.18	<i>Schéma du dispositif expérimental visant à étudier la formation de dépôts de paraffines.</i>	58
2.19	<i>Schéma de principe de la mesure de la perte de charge dans la cellule.</i>	59
2.20	<i>Courbes d'évolution de la température du fluide caloporteur à l'entrée et la sortie, de la température de l'huile Hydroseal à l'entrée et la sortie en fonction du temps lors du test 1.</i>	62
2.21	<i>Courbes d'évolution de la température du fluide caloporteur à l'entrée et la sortie, de la température de l'huile Hydroseal à l'entrée et la sortie en fonction du temps lors du test 2.</i>	63
2.22	<i>Schéma de la séquence IRM pour la réalisation des images de densité.</i>	67
2.23	<i>Schéma de la séquence IRM pour la réalisation des images de vitesse.</i>	68
2.24	<i>Cartes 2D de densité de l'huile modèle A à une température supérieure à la TCC ($T_{fp} = 50$ °C et $T_{calo} = 50$°C). La zone en bleu foncé (pas de signal) représente le fluide caloporteur et le disque jaune représente la zone de l'huile modèle A en écoulement.</i>	69
2.25	<i>Schéma représentant la carte 2D de densité de l'huile modèle A au bout de 19h30 de l'essai à faible sous-refroidissement ($T_{fp} = 38$ °C et $T_{calo} = 34$°C) ainsi que l'observation macroscopique directement effectuée.</i>	69
2.26	<i>Cartes 2D de vitesse de l'huile modèle A à une température supérieure à la TCC ($T_{fp} = 50$ °C et $T_{calo} = 50$°C).</i>	70
2.27	<i>Schéma représentant la carte 2D de vitesse de l'huile modèle A au bout de 19h30 de l'essai à faible sous-refroidissement ($T_{fp} = 38$ °C et $T_{calo} = 34$°C) ainsi que l'observation directement effectuée (l'échelle de l'image de vitesse est la même que sur la Figure 2.26).</i>	70
2.28	<i>Suivi de la fréquence de résonance O1 au cours des essais.</i>	71

2.29	<i>Suivi de la perte de charge au cours des essais. Les cercles verts et roses correspondent au temps d'acquisition des images de vitesses et densité.</i>	72
2.30	<i>Courbes d'évolution de la température du fluide caloporteur et de l'huile modèle A à l'entrée et la sortie durant tout l'essai à faible sous-refroidissement.</i>	73
2.31	<i>Courbes d'évolution de la température du fluide caloporteur et de l'huile modèle A à l'entrée et la sortie durant tout l'essai à fort sous-refroidissement.</i>	74
2.32	<i>Suivi de la concentration en paraffines dans le réservoir au cours des essais. Le liquide initial représente l'huile modèle A avant le début des essais. La courbe après dissolution a été effectuée après l'essai à fort sous-refroidissement.</i>	75
3.1	<i>Images de microscopie optique en lumière polarisée obtenues (a) à 0 °C (grossissement $\times 20$) pour le brut (TCC = 51 °C). Pour l'huile modèle B (TCC = 22 °C) (b) à 18 °C (grossissement $\times 10$) (c) à 5 °C (grossissement $\times 10$) et (d) à -10 °C (grossissement $\times 20$) après refroidissement à -10 °C/min. Les flèches indiquent les agrégats qui sont composés d'un empilement de cristaux qui se divisent en branches.</i>	79
3.2	<i>Spectres de diffusion 2D aux petits angles (à gauche) et aux grands angles (à droite) du brut à -70 °C.</i>	81
3.3	<i>Spectres de diffusion 2D aux petits angles (à gauche) et aux grands angles (à droite) de l'huile modèle B à -20 °C.</i>	81
3.4	<i>Spectres de Rayons-X obtenus à différentes températures avant la soustraction du solvant pour (a) le brut (TCC = 51 °C) et (b) l'huile modèle B (TCC = 22 °C).</i>	82
3.5	<i>Paramètres de maille a et b en fonction de la température pour l'huile modèle B et le brut.</i>	84
3.6	<i>Largeur à mi-hauteur des pics (110) et (002) du brut et de l'huile modèle B en fonction de la température.</i>	84
3.7	<i>Spectres SAXS (a) du brut et de (b) l'huile modèle B issus de la Figure 3.4 après soustraction du solvant et normalisation par la fraction volumique de l'échantillon. Les lignes pleines sur la Figure (a) correspondent à l'ajustement par un modèle de disque plat d'épaisseur polydisperse variable.</i>	87
3.8	<i>Rapports $[S/V]_{SAXS}$ et $[v/s]_{SAXS}$ pour a) le brut sur la plage de température de - 5 °C à 20 °C et b) l'huile modèle B obtenus à partir des mesures SAXS sur la plage de température de - 20 °C à 20 °C.</i>	88
3.9	<i>Distributions des temps de relaxation, tracées comme le logarithme du temps de relaxation en fonction de l'intensité normalisée du signal, à différentes températures pour (a) le brut et (b) l'huile modèle B. Les distributions de temps de relaxation T_2 ont été obtenues à un temps d'écho de 100 μs.</i>	90
3.10	<i>Évolution du taux de relaxation du pic principal obtenu à partir des distributions multi-composantes, en fonction de l'inverse de la température pour le brut et l'huile modèle B. La série de données "bis" correspond aux mesures répétées effectuées pour vérifier la première série de données.</i>	91

3.11	<i>Distribution du temps de relaxation du brut à 0°C avec l'ajustement multi-composantes (ligne pleine foncée) et l'ajustement avec deux composantes (ligne pleine claire). La distribution à deux composantes (ligne pleine claire) est décomposée en deux pics (ligne en pointillée) : le pic principal représenté par la composante (1) et l'épaulement représenté par la composante (2).</i>	92
3.12	<i>Proportions de l'aimantation extrapolée attribuée au pic principal et à l'épaulement en fonction de la température (voir le texte pour une explication détaillée). A,B,C représentent les différents régimes observés. Ces trois régimes sont expliqués dans le texte.</i>	93
3.13	<i>Les distances liquides entre les surfaces estimées à partir des mesures du SAXS en fonction de la température.</i>	94
3.14	<i>Schéma illustrant le processus d'agrégation des paraffines dans le cas de l'huile modèle B et du brut.</i>	97
4.1	<i>(a) Viscosité de l'huile modèle A à 15 s⁻¹ et (b) courbe de précipitation des paraffines de l'huile modèle A.</i>	100
4.2	<i>Photos représentant l'aspect du dépôt/gel formé au cours de l'essai à (a) faible sous-refroidissement (T_{fp} = 38 °C et T_{calo} = 34 °C) à t = 24h10 (b) à t = 116h ; (c) à fort sous-refroidissement (T_{fp} = 43 °C et T_{calo} = 29 °C) à t = 26h30 (d) à t = 68h30 et (e) de l'huile modèle circulant à chaud à une température supérieure à la TCC (T_{fp} = T_{calo} = 50°C).</i>	101
4.3	<i>Suivi de l'évolution des distributions des temps de relaxation T₂ de l'huile modèle A entre 60 °C et -20 °C.</i>	102
4.4	<i>Évolution du taux de relaxation en fonction de l'inverse de la température obtenue pour l'huile modèle A entre 60 °C et -20 °C.</i>	103
4.5	<i>Aimantation mesurée au premier point entre 60 °C et -20 °C dans le cas de l'huile modèle A.</i>	103
4.6	<i>Cartes de densité représentant l'évolution du dépôt à des temps différents ((a) t = 0h, (b) t = 1h30, (c) t = 19h30, (d) t = 24h10, (e) t = 116h) au cours de l'essai à faible sous-refroidissement. La zone en bleu foncé (pas de signal) représente le fluide caloporteur et le disque jaune représente la zone de l'huile modèle A en écoulement.</i>	105
4.7	<i>Effet à faible sous-refroidissement : évolution de l'intensité normalisée par la valeur d'intensité la plus grande pour des points F₁ et F₂ pris dans le dépôt en fonction du temps (à gauche) avec l'illustration des positions des points F₁ et F₂ (à droite). Les lignes tracées sur chaque série de donnée sont un guide pour les yeux.</i>	106
4.8	<i>Cartes de densité représentant l'évolution du dépôt à des temps différents ((a) t = 16h, (b) t = 20h42, (c) t = 42h30, (d) t = 68h30) au cours de l'essai à fort sous-refroidissement. La zone en bleu foncé (pas de signal) représente le fluide caloporteur et le disque jaune représente la zone de l'huile modèle A en écoulement.</i>	107
4.9	<i>Cartes de vitesse représentant l'évolution du dépôt à des temps différents ((a) t = 0h, (b) t = 24h10, (c) t = 116h) au cours de l'essai à faible sous-refroidissement.</i>	108

4.10	<i>Cartes de vitesse représentant l'évolution du dépôt à des temps différents ((a) $t = 16h$, (b) $t = 20h42$, (c) $t = 42h30$, (d) $t = 68h30$) au cours de l'essai à fort sous-refroidissement.</i>	109
4.11	<i>Profils théorique de Poiseuille pour différentes épaisseurs de dépôt dans le cas où $r = 0,5$ cm et le débit expérimental volumique $Q_v = 1,39$ cm³/s (Re est le nombre de Reynolds).</i>	111
4.12	<i>Schéma illustrant les différentes couches au sein de la conduite pour le calcul des profils de températures.</i>	112
4.13	<i>(a) Profils de vitesse établis sur un diamètre (cercles pleins) et moyennés sur 2π (cercles vides) et (b) ajustement du profil de Poiseuille (trait plein) sur les profils moyennés sur 2π (cercles vides) dans le cas de l'essai à fort sous-refroidissement.</i>	113
4.14	<i>(a) Profils de vitesse établis sur un diamètre (cercles pleins) et moyenné sur 2π (cercles vides) et (b) ajustement du profil de Poiseuille (traits pleins) sur les profils moyennés sur 2π (cercles vides) dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement.</i>	116
4.15	<i>Ajustement du profil expérimental obtenu à $t = 116h$ dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement par un modèle prenant un compte une viscosité de dépôt non immobilisé μ_d élevée et une viscosité au sein de l'écoulement faible μ_h ($\mu_d/\mu_h = 10$). Le modèle 2 couches correspond à un modèle prenant en compte une zone de faible vitesse et une zone de vitesse élevée. Le modèle 3 couches correspond à un modèle prenant en compte trois zones : une zone de vitesse nulle à la paroi, une zone de vitesse faible et une zone de vitesse élevée.</i>	117
4.16	<i>(a) Exemple de la détermination du point d'inflexion sur le profil radial de vitesse obtenu à $t = 116h$ dans le cas du faible sous-refroidissement et (b) illustration représentant la section de passage de la conduite et l'épaisseur e du dépôt.</i>	119
4.17	<i>Profils de densité établis sur un diamètre (lignes pleines) et moyennés sur 2π (cercles vides) dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement.</i>	120
4.18	<i>Volumes équivalents de n-paraffines cristallisées calculés, à partir de l'analyse des images de densité et par bilan matière (analyse DSC), en fonction du temps. Les lignes tracées sont un guide pour les yeux.</i>	123
4.19	<i>Cartes de densité avec les différentes gammes de pertes calculées au cours du temps ((a) $t = 1h30$, (b) $t = 19h30$, (c) $t = 24h10$ et (d) $t = 116h$).</i>	124
4.20	<i>(a) Profils radiaux moyennés sur 2π de la proportion de surface de perte obtenus à partir des images de densité 2D. (b) Profils radiaux moyennés sur 2π du volume équivalent 1 en n-paraffines cristallisées dans la section de conduite étudiée obtenus à partir des images de densité 2D.</i>	125
4.21	<i>Épaisseur du dépôt e déterminée par les images de vitesse ou densité en fonction du temps.</i>	127

4.22	<i>Comparaison entre le profil radial de vitesse obtenu à $t=116h$ et le profil radial du volume équivalent 1 de n-paraffines cristallisées dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement. Les symboles pleins correspondent à l'axe de droite (V_{Eq1}) et les symboles vides correspondent à l'axe de gauche (vitesse).</i>	128
4.23	<i>(a) Visualisation 2D et (b) 3D du réseau de cristaux de paraffines formé dans le mélange 50 % huile modèle (10 %m de la cire A + 90 %m Hydroseal) + 50 % Iodobenzène, refroidi à $-0,1$ °C/min.</i>	133
4.24	<i>Photo du dispositif expérimental implémenté sur le banc SAXS/WAXS pour l'analyse du dépôt.</i>	134
A.1	<i>Thermogramme du brut.</i>	137
A.2	<i>Thermogramme de l'huile modèle A.</i>	138
A.3	<i>Thermogramme de l'huile modèle B.</i>	138
A.4	<i>Thermogramme de l'huile 5.</i>	139
A.5	<i>Thermogramme de l'huile -5.</i>	139
A.6	<i>Thermogramme de l'huile 20.</i>	140
A.7	<i>Thermogramme de l'huile 40.</i>	140
C.1	<i>Schéma de la séquence IRM pour la réalisation des images de vitesse avec les temps associés.</i>	146
C.2	<i>Schéma de la séquence IRM pour la réalisation des images de densité avec les temps associés.</i>	146
D.1	<i>Détermination de la quantité de n-paraffines cristallisées, dans le brut, par différentes méthodes en fonction de la température.</i>	148
E.1	<i>Premier point d'aimantation mesuré dans le cas d'une décomposition multi-composantes et dans le cas d'une décomposition à 2 composantes après suppression des 3 premiers points d'aimantation.</i>	149
F.1	<i>Évolution des taux de relaxation du pic principal et de l'épaule, obtenus à partir des distributions décomposé à 2 composantes, par rapport à l'inverse de la température pour le brut.</i>	152
G.1	<i>Évolution de l'intensité $\exp(-t/T_2)$ normalisée en fonction de différents temps de codage.</i>	154
H.1	<i>(a) Surfaces de perte et (b) volumes équivalents 1 en fonction de la gamme de perte.</i>	157
I.1	<i>Schéma illustrant l'écoulement avec une zone de viscosité faible (centre) et une zone de viscosité forte (paroi).</i>	160

Liste des tableaux

2.1	<i>TCC des huiles centrifugées obtenues par DSC.</i>	33
2.2	<i>Composition chimique du brut et des huiles centrifugées (n.d= non déterminé).</i>	33
2.3	<i>Composition chimique des cires paraffiniques synthétiques et de l'Hydroseal.</i>	34
2.4	<i>Masse volumique du brut et des huiles modèles obtenues expérimentalement (n.d = non déterminé).</i>	34
2.5	<i>Analyse SARA du brut.</i>	36
2.6	<i>Longueur de diffusion et numéro atomique pour les rayons X du carbone et de l'hydrogène.</i>	47
2.7	<i>Offsets ajoutés sur les températures lues en entrée et sortie de cellule pour le fluide d'intérêt et le fluide caloporteur.</i>	60
2.8	<i>Matrice des tests effectués avec l'huile Hydroseal seule.</i>	61
2.9	<i>Temps de stabilisation des différentes températures en entrée et en sortie pour l'huile Hydroseal lors du test 1.</i>	62
2.10	<i>Temps de stabilisation des différentes températures en entrée et en sortie pour l'huile Hydroseal lors du test 2 (n.d = non déterminé).</i>	63
2.11	<i>Matrice des essais (Cons. = Température de consigne, SR = Sous-refroidissement).</i>	66
4.1	<i>Matrice des essais (Cons. = Température de consigne, SR = Sous-refroidissement).</i>	100
4.2	<i>Débit volumique expérimental et erreurs par rapport au débit volumique théorique imposé par le débitmètre lors des essais à fort sous-refroidissement.</i>	114
4.3	<i>Épaisseur du gel et vitesse au centre de l'écoulement mesurées par les profils de vitesse sur le diamètre au cours du temps dans le cas du fort sous-refroidissement.</i>	114
4.4	<i>Débit volumique expérimental et erreurs par rapport au débit volumique théorique imposé par le débitmètre lors des essais à faible sous-refroidissement.</i>	118
4.5	<i>Épaisseur du dépôt et vitesse au centre de l'écoulement mesurées par les profils de vitesse sur le diamètre au cours du temps dans le cas du faible sous-refroidissement.</i>	118
4.6	<i>Valeurs minimales et maximales des fluctuations et erreurs calculées par rapport à la mesure effectuée à $t = 0h$.</i>	121
4.7	<i>Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de n-paraffines calculées sur la section de la conduite étudiée.</i>	122
4.8	<i>Épaisseurs du dépôt en fonction du temps déterminées par les images de vitesses et de densités dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement.</i>	126

4.9	<i>Épaisseurs du dépôt en fonction du temps déterminées par les images de vitesses et de densités (n.d=non déterminé) dans le cas du faible sous-refroidissement.</i>	127
B.1	<i>Conditions chromatographiques de l'analyse GC.</i>	141
B.2	<i>Conditions chromatographiques de l'analyse HTGC.</i>	142
C.1	<i>Paramètres d'acquisition de la séquence pour la réalisation des images de densité.</i>	143
C.2	<i>Paramètres d'acquisition de la séquence pour la réalisation des images de vitesse.</i>	144
F.1	<i>Distances liquides entre les surfaces estimées pour la population de deux protons, obtenues à partir de mesures RMN/SAXS à différentes températures.</i>	152
G.1	<i>Valeurs de T_2 calculées par extrapolation à différentes températures pour l'huile modèle A.</i>	153
G.2	<i>Perte en intensité dans le cas des essais fort gradient et faible gradient pour différents temps de codage.</i>	154
H.1	<i>Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de n-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 60 %.</i>	155
H.2	<i>Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de n-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 50 %.</i>	155
H.3	<i>Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de n-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 40 %.</i>	156
H.4	<i>Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de n-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 30 %.</i>	156
H.5	<i>Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de n-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 20 %.</i>	156
H.6	<i>Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de n-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 10 %.</i>	156

Liste des symboles et acronymes

$2H$	Épaisseur d'une particule (nm)
\bar{n}	Nombre d'atomes de carbone moyen (-)
\bar{n}_{RX}	Nombre d'atomes de carbone moyen déterminé par diffraction de Rayons X (-)
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement (s^{-1})
λ	Longueur d'onde (Å)
μ	Viscosité (Pa.s)
μ_{app}	Viscosité apparente (Pa.s)
μ_{lin}	Coefficient d'absorption linéaire (cm)
ϕ	Fraction volumique (-)
ϕ_{eff}	Fraction volumique effective (-)
ρ	Masse volumique (g/cm^3)
ρ_2	Terme de relaxivité de surface ($\mu m/s$)
ρ_d	Densité de longueur de diffusion (cm^{-2})
σ	Polydispersité (-)
τ	Contrainte de cisaillement (Pa)
τ_c	Contrainte seuil (Pa)
θ	Angle (°)
B_0	Champ Magnétique permanent de l'IRM (-)
b_e	Longueur de diffusion d'un électron (cm)
b_i	Longueur de diffusion de l'atome i (cm)
C_s	Concentration massique solide (% m)
D	Diamètre (m)
d	Distance inter-réticulaire (Å)
e	Épaisseur du dépôt (mm)

$I(q)$	Intensité diffusée (cm^{-1})
I_0	Intensité à angle nul (cm^{-1})
I_t	Intensité transmise (cm^{-1})
L	Longueur de la conduite (m)
M	Aimantation nucléaire (u.a)
m	Masse (g)
m_{ech}	Masse de l'échantillon (g)
m_p	Masse de paraffines (g)
$N(q)$	Nombre de photons diffusés (-)
n_i	Nombre d'atomes de type i (-)
N_p	Densité par unité de volume (cm^{-3})
O_1	Fréquence de résonance (Hz)
$P(q)$	Facteur de forme (-)
q	Vecteur de diffusion (\AA^{-1})
$Q_{v \text{ exp}}$	Débit volumique expérimental (m^3/h)
Q_v	Débit volumique (m^3/h)
R	Rayon externe de la conduite (m)
r	Rayon interne de la conduite (m)
S	Surface totale de particules (cm^2)
s	Surface d'une particule (cm^2)
$S(q)$	Facteur de structure (-)
T	Température ($^{\circ}\text{C}$)
t	Temps (s)
T_1	Temps de relaxation longitudinal (ms)
T_2	Temps de relaxation transversal (ms)
T_{calo}	Température du fluide caloporteur ($^{\circ}\text{C}$)
T_c	Température de cristallisation ($^{\circ}\text{C}$)
T_{fp}	Température du fluide paraffinique ($^{\circ}\text{C}$)
T_r	Transmission (-)
u	Vitesse (m/s)

V	Volume total des particules (cm^3)
v	Volume d'une particule (cm^3)
V_{Eq}	Volume équivalent de n -paraffines (cm^3)
v_r	Vitesse de refroidissement ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)
x	Épaisseur de l'échantillon (cm)
x_n	Fraction molaire (% mol)
Z_i	Numéro atomique de l'atome i (-)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CPMG	Carl-Purcell-Meiboom-Gill
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage, pour <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FID	Détecteurs à ionisation de flamme, pour <i>Flame ionization detector</i>
FP	Fluide paraffinique
GC	Chromatographie en phase gazeuse, pour <i>Gas Chromatography</i>
h	Heure (-)
HB	Herschel-Bulkley
HS	Hydroseal
HTGC	Chromatographie en phase Gazeuse à Haute Température, pour <i>High Temperature Gas Chromatography</i>
IRM	Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire ou Imageur par Résonance Magnétique Nucléaire
NS	Nombre de scans
PP	Point d'écoulement, pour <i>Pour Point</i> ($^{\circ}\text{C}$)
RD	Délai de relaxation, pour <i>Relaxation Delay</i> (s)
RF	Radiofréquence
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SAXS	Diffusion de Rayons X aux petits angles, pour <i>Small Angle X-Ray Scattering</i>
TCC	Température de Cristallisation Commencante ou WAT, pour <i>Wax Appearance Temperature</i> ($^{\circ}\text{C}$)
WAXS	Diffusion de Rayons X aux grands angles, pour <i>Wide Angle X-Ray Scattering</i>

Introduction

Depuis de nombreuses années, l'industrie pétrolière est confrontée à des problèmes liés à la production et au transport en pipelines des pétroles bruts paraffiniques. Dans certaines conditions de température, la quantité de paraffines contenue dans ce type de brut est suffisamment importante pour causer des problèmes de transport du pétrole allant jusqu'à l'arrêt de la production, ce qui peut entraîner des coûts très importants.

Les pétroles bruts sont issus de la production des effluents extraits des gisements pétroliers et la quantité de paraffines qui les constitue peut-être plus ou moins importante (allant jusqu'à 50 %) selon leurs histoires géochimiques [13]. Les paraffines responsables des problèmes de transport, connues sous le nom de normales-paraffines (n -paraffines) ou alcanes normaux (n -alcanes), sont des molécules linéaires qui contiennent généralement un nombre d'atomes de carbone supérieur à 20. Aux températures de réservoir (70 °C - 150 °C), ces molécules sont dissoutes dans la matrice pétrole et le fluide se comporte alors comme un liquide Newtonien dont la viscosité ne dépend que de la température [13]. Cependant, lorsque le brut paraffinique quitte le réservoir, les conditions thermiques changent et ses propriétés rhéologiques aussi. En effet, c'est le cas lorsque le pétrole brut est transporté vers sa destination par les pipelines situés dans le fond des océans et dont la température est de 4 °C (Figure 1). Il est alors exposé à des conditions froides et voit sa température diminuer de manière considérable jusqu'à atteindre sa température de cristallisation commençante (TCC). La TCC est la température à laquelle les premiers cristaux de paraffines se forment. Ainsi, lorsque la température du brut est inférieure à sa TCC, les molécules de n -paraffines cristallisent et deviennent solides [58]. Il se produit alors deux phénomènes pouvant entraîner le blocage des pipelines.

1. La formation d'un dépôt solide de paraffines sur les parois des pipelines qui contribue à réduire le diamètre du pipeline utile au transport [68, 76, 78].
2. La gélification du brut lors du ralentissement de l'écoulement ou de l'arrêt de production. En effet, les amas de cristaux formés s'agrègent et piègent la phase liquide du pétrole, ce qui entraîne une augmentation de la viscosité et un comportement non Newtonien du brut. Ceci induit le bouchage des conduites ainsi que des problèmes lors du redémarrage de l'écoulement [55, 88, 14].

Ces problèmes engendrent des arrêts techniques fréquents et les opérations de maintenance de ces installations offshore sont coûteuses [45]. De ce fait, plusieurs méthodes visant à limiter les problèmes de dépôt et de gélification ont été développées [1]. Parmi ces techniques, les trois les plus souvent utilisées sont listées ci-après :

1. Le raclage des parois ou le *pigging* consiste à déplacer un *pig* (racleur) dans la

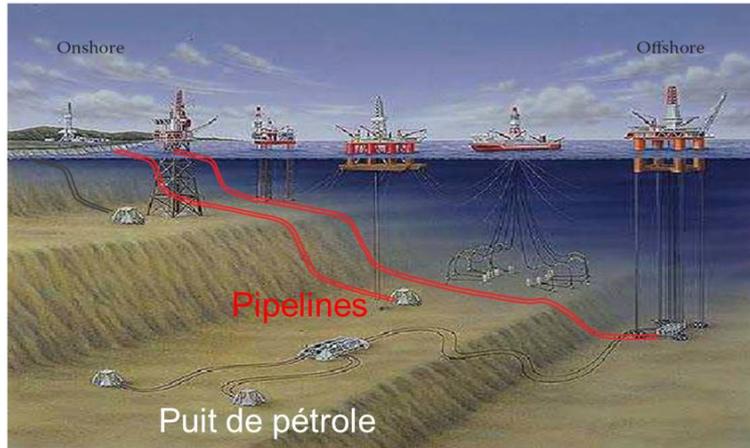


FIGURE 1 – *Transport du pétrole dans les pipelines en fonds marins, issu de Huang et al. [44].*

conduite afin de racler les parois permettant ainsi d'évacuer les dépôts et de retrouver un débit satisfaisant. Pendant les opérations de raclages, la production est ralentie et cela entraîne un coût supplémentaire. Ainsi, il faut bien choisir la fréquence à laquelle ces opérations sont effectuées.

2. L'isolation ou le chauffage des pipelines sont des moyens efficaces mais onéreux et l'infrastructure demandée est lourde. En général, cette solution est utilisée lorsque les distances entre les puits et les installations de traitement sont courtes.
3. L'utilisation d'additif anti-paraffinique vise à limiter la cristallisation des paraffines en abaissant la TCC ou la température de gélification du brut. C'est une technique simple qui permet de limiter la formation du dépôt ainsi que le risque de gélification. Cependant, elle est onéreuse et nécessite une bonne connaissance des propriétés du fluide ainsi que de la structure du dépôt.

À ce jour, dans le cas où la formation du dépôt est inévitable, la seule technique de remédiation adaptée est le raclage fréquent des lignes. Il est donc important pour les opérateurs pétroliers de connaître l'évolution de l'épaisseur du dépôt au cours du temps, afin qu'ils puissent correctement dimensionner leurs installations et adapter la fréquence de raclage des lignes de production. Le développement d'un modèle de prédiction de formation de dépôt universel s'avère alors indispensable. Cependant, les modèles existants parviennent rarement à être en bon accord avec les données expérimentales puisqu'il reste encore des inconnues concernant les paramètres d'entrées de ces modèles et en particulier le coefficient de diffusion moléculaire. De plus, il existe peu de données expérimentales sur la cinétique et la structuration des dépôts. L'amélioration de la modélisation de la formation de dépôt nécessite une compréhension approfondie de la structuration des bruts paraffiniques et notamment des n -paraffines à des échelles allant du nanomètre (molécules) à quelques millimètres (dépôt) en passant par le micromètre (cristaux). À notre connaissance, la structuration des bruts paraffiniques et des dépôts, lors de la cristallisation, reste à ce jour peu explorée du fait de leur complexité. En effet, les bruts sont des milieux noirs, contenant de 10^5 à 10^6 molécules différentes, avec des distributions de longueur de chaînes

de paraffines très étalées. De plus, leur cristallisation à température ambiante, celle-ci étant généralement inférieure à la TCC, rend leur manipulation compliquée. De ce fait, la majorité des études effectuées à ce sujet consistent à décrire la structuration du milieu à l'échelle des cristaux dans le cas de fluides modèles qui sont composés de distributions de longueur de chaînes de n -paraffines plus étroites et d'un solvant simple ou une coupe de famille chimique identique.

Ainsi, l'objectif de ce travail de thèse est de combler le manque de connaissances concernant la structuration complexe des bruts paraffiniques et des dépôts sur une large gamme d'échelles spatiales et de températures.

La présentation du travail élaboré au cours de cette thèse est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique des travaux entrepris sur les pétroles bruts paraffiniques, des techniques de caractérisation existantes et de la compréhension du phénomène de formation de dépôt. À l'issue de cette synthèse bibliographique, les objectifs ainsi que la démarche scientifique choisie, dans le cadre cette thèse, seront décrits.

Le deuxième chapitre a pour but de présenter les matériaux utilisés ainsi que les différentes techniques expérimentales classiques mises en œuvre pour leurs caractérisations. Ensuite, une présentation détaillée des techniques innovantes pour ce type de matériaux, qui sont la diffusion de rayons X à petits et grands angles (SAXS/WAXS) et de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) bas champs, sera effectuée. Nous décrirons également la boucle d'écoulement développée pour les expériences de formation de dépôt, sous écoulement laminaire, ainsi que la technique d'Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire (IRM) et les protocoles expérimentaux mis en place.

Le troisième chapitre consiste à décrire l'étude du processus de cristallisation/agrégation des paraffines et du comportement du liquide dans les agrégats, dans le cas d'un brut paraffinique et d'une huile modèle amenés à cristalliser au repos, de manière homogène, sur une large gamme d'échelles spatiales et de températures.

Le quatrième chapitre présente l'étude de la formation de dépôt sous écoulement laminaire. Les résultats expérimentaux obtenus à partir de la boucle expérimentale d'écoulement couplée à l'IRM et une huile modèle sont décrits et interprétés.

Enfin, après la conclusion générale à ce travail, nous proposerons quelques perspectives qui pourraient permettre d'approfondir encore plus les connaissances acquises concernant la formation et la structure des dépôts de paraffines.

Chapitre 1

Étude bibliographique

Sommaire

1.1 Les pétroles bruts paraffiniques	6
1.1.1 Définition et caractéristiques générales	6
1.1.2 Caractérisation chimique et thermodynamique	7
1.1.2.1 Détermination de la TCC et du point d'écoulement (PP)	7
1.1.2.2 Détermination de la répartition en <i>n</i> -paraffines	8
1.1.3 Caractérisation par relaxométrie RMN	9
1.1.4 Rhéologie	10
1.1.4.1 Quelques définitions	10
1.1.4.2 Comportement rhéologique des bruts	12
1.1.5 Les <i>n</i> -paraffines : structure et morphologie	15
1.1.5.1 Les <i>n</i> -paraffines pures	15
1.1.5.2 Les mélanges multiparaffiniques synthétiques	17
1.1.5.3 Les mélanges multiparaffiniques réels	20
1.2 La formation du dépôt de paraffines dans les conduites	21
1.2.1 Les mécanismes mis en jeu	21
1.2.2 Les modèles prédisant la formation du dépôt	22
1.2.3 Suivi et caractérisation de la formation du dépôt	23
1.2.3.1 Méthodes directes différées	24
1.2.3.2 Méthodes directes en temps réel	24
1.3 Objectifs de la thèse	25

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons quelques caractéristiques des bruts paraffiniques et préciserons quelques définitions. Les techniques de caractérisation souvent employées dans l'étude des bruts paraffiniques seront décrites. Ensuite, une description de la structure des paraffines pures et en mélange sera effectuée. La seconde partie aura pour but de mettre en évidence les mécanismes éventuellement responsables de la formation du dépôt de paraffines en conduite. Ensuite, quelques modèles de prédiction de dépôts existants seront brièvement décrits. Les techniques de suivi et de caractérisation de la formation de dépôt seront présentées. Enfin, pour clôturer ce chapitre, les objectifs ainsi que la démarche envisagée pour y répondre seront détaillés.

1.1 Les pétroles bruts paraffiniques

1.1.1 Définition et caractéristiques générales

Les pétroles bruts sont des mélanges complexes essentiellement composés de carbone (de 84 %m à 87 %m) et d'hydrogène (de 11 %m à 14 %m). Ils contiennent également des composés organiques soufrés (de 0,04 %m à 6 %m), oxygénés (de 0,1 à 0,5 %m) et azotés (de 0,1 %m à 1,5 %m) ainsi que des traces de métaux comme le Nickel et le Vanadium (de 0,005 %m à 0,015 %m). Les hydrocarbures contenus dans un brut pétrolier peuvent être divisés en plusieurs familles qui sont les alcanes (paraffines), les naphènes (cyclo-alcanes), les aromatiques, les résines et les asphaltènes.

Les alcanes ou paraffines sont des hydrocarbures saturés de formule générale C_nH_{2n+2} (C_nH_{2n} dans le cas des naphènes), où n correspond au nombre d'atomes présents dans la molécule. Dans les bruts, les alcanes peuvent être de structures linéaires (n -paraffines) ou ramifiées (iso-paraffines). Dans l'industrie pétrolière, les paraffines désignent les alcanes normaux dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 17. Ces alcanes normaux se trouvent à l'état solide à température ambiante contrairement aux alcanes cycliques ou ramifiés qui se solidifient à des températures bien plus basses et cristallisent mal ou peu.

Un brut est dit paraffinique lorsque la quantité de n -paraffines qui le constitue est suffisamment importante pour entraîner une modification du comportement du fluide et causer des problèmes au cours du transport et de la production. En effet, sous certaines conditions thermodynamiques et notamment lorsque la température diminue, les n -paraffines changent d'état physique et deviennent insolubles dans le pétrole brut. Il existe deux températures caractéristiques des bruts paraffiniques. La température de cristallisation commençante (TCC), qui est la température à laquelle les premiers cristaux de paraffines apparaissent. Elle dépend de la distribution en n -paraffines présentes dans le mélange [89]. Puis, la température de gélification ou point d'écoulement (Pour Point, notée PP), qui est la température à laquelle le brut passe de l'état fluide à l'état de gel. À cette température la quantité de cristaux de n -paraffines est telle que le liquide est emprisonné dans le réseau de cristaux et ne peut plus couler librement.

1.1.2 Caractérisation chimique et thermodynamique

Dans cette partie nous présenterons brièvement les techniques les plus souvent employées pour la détermination des caractéristiques importantes des bruts telles que la TCC, le point d'écoulement (PP), la teneur et la distribution en n -paraffines.

1.1.2.1 Détermination de la TCC et du point d'écoulement (PP)

La TCC Dans la littérature, la TCC est mesurée de plusieurs façons. Sa mesure s'effectue lorsqu'il y a un changement des propriétés physiques du matériau pendant la formation du premier cristal de n -paraffine. Elle peut être détectée par microscopie optique [46], par approche rhéologique (viscosimétrie) [3, 31, 67] ou par approche thermique (calorimétrie différentielle à balayage (DSC)) [3, 67]. Parmi ces techniques, l'analyse DSC est la technique la plus courante. En plus de la TCC, elle permet d'accéder à plusieurs autres caractéristiques importantes des bruts paraffiniques telles que la teneur en paraffines contenue dans le brut, la fraction massique de paraffines cristallisées en fonction de la température et l'énergie de cristallisation. La mesure de la TCC se fait à partir du thermogramme obtenu en DSC qui représente le flux de chaleur en fonction de la température. Lors de la cristallisation des paraffines, de la chaleur est dégagée et un pic exothermique est identifié sur le thermogramme. Il faut noter que, même sans cristallisation, le fait de refroidir l'échantillon entraîne un dégagement de chaleur qui est également mesuré par la DSC. Afin d'isoler la chaleur dégagée par la cristallisation de celle dégagée par le refroidissement, une ligne de base entre le point de départ du pic et le point final du pic doit être définie (Figure 1.1). L'intersection entre la ligne de base et la tangente au point d'inflexion du pic correspond à la TCC. La quantité de solide présente à la TCC doit être environ de 0,3 %m - 0,4 %m pour qu'un dégagement de chaleur soit détectable. Lors des mesures de TCC avec la DSC, la vitesse de refroidissement est généralement comprise entre 0,5 °C/min et 10 °C/min [27].

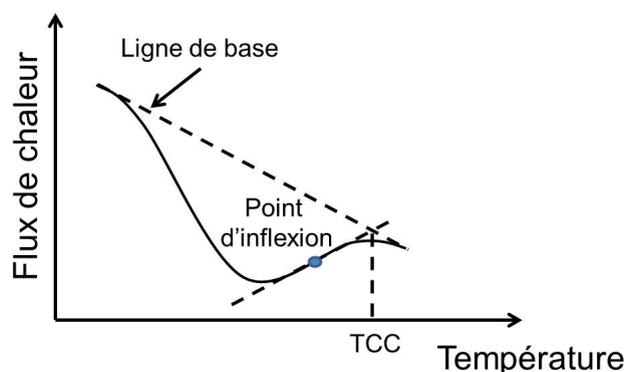


FIGURE 1.1 – Définition de la ligne de base et de la TCC à partir du thermogramme, adaptée depuis [27].

Le point d'écoulement Le point d'écoulement est le plus souvent déterminé par la méthode ASTM D-97 (*American Society for Testing and Materials*). La technique consiste

essentiellement à refroidir l'échantillon par intervalles de température et à déterminer la température à laquelle le brut ne s'écoule plus. La dernière température pour laquelle le brut reste figé correspond à la température d'écoulement.

1.1.2.2 Détermination de la répartition en *n*-paraffines

Généralités Pour déterminer la composition des pétroles bruts et de ses sous-produits, la méthode la plus employée est la chromatographie en phase gazeuse (GC). Les nombreux avantages que présente cette technique expliquent son utilisation fréquente. En effet, la GC est une technique d'analyse très sensible, les analyses sont rapides et elle est facilement associable à différents détecteurs tels que le spectromètre de masse par exemple. Le détecteur à ionisation de flamme (FID) est principalement utilisé dans les applications hydrocarbures. Cependant, la température maximale que peut supporter une colonne capillaire est d'environ 325 °C et les analyses sont limitées à des produits qui contiennent des hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à environ 35-40. Cette limitation de la GC conventionnelle ne permet donc pas l'analyse des pétroles bruts qui contiennent des *n*-paraffines lourdes (C₄₀₊). Ainsi, la GC à haute température (HTGC) (325 °C - 450 °C) a été développée, comme technique complémentaire, et a permis l'analyse rapide des composés lourds présents dans les pétroles bruts. Les matériaux principaux utilisés pour la colonne en HTGC sont l'acier inoxydable et de la silice greffée. Le mode d'injection est très important en HTGC [94]. Pour l'analyse des hydrocarbures et notamment des pétroles bruts et des dépôts, c'est le plus souvent l'injection *on column* qui est privilégié. Par ce mode d'injection il n'y a pas d'étape de vaporisation. L'échantillon est directement mélangé au gaz vecteur et injecté sur la colonne sous forme liquide sans provoquer de vaporisation sélective dans l'aiguille. Ainsi, cela évite la dégradation des composés thermolabiles et la vaporisation des produits lourds contenus dans les bruts pétroliers. En injection *on column*, le brut est introduit et les produits sont difficilement vaporisables. Cependant, l'échantillon de brut doit être liquide avant l'injection donc il est souvent nécessaire de le solubiliser dans les solvants adéquats. Il est également possible d'utiliser l'injection en *split/splitless*. Par l'injection *split*, l'échantillon est vaporisé, mélangé au gaz porteur puis divisé en deux parties. La plus petite partie arrive sur la colonne et la plus grosse est évacuée. Ce mode d'injection permet d'injecter de petites quantités d'échantillons concentrés sans dilution au préalable. En revanche, l'injection doit se faire à des températures élevées ce qui conduit à la dégradation voire l'évaporation de certains composés avant l'analyse. Pour l'injection en *splitless*, il n'y a pas de diviseur de flux. Le solvant et le soluté sont piégés en tête de colonne grâce à une faible température de four. L'augmentation de température permet ensuite l'élution des composés et du solvant qui sort en premier.

Utilisation de la HTGC sur les bruts et dépôts Dandah et Wavrek [57] et Aquino Neto *et al.* [22] ont pu déterminer la répartition globale des *n*-paraffines présentes dans des dépôts de paraffines en utilisant le mode d'injection *on column* et une colonne mise à haute température (390 °C - 450 °C). Au préalable, les dépôts sont dissous dans du CS₂ et du cyclohexane puis sont injectés sous forme liquide. La méthode employée par les auteurs leur permet d'identifier les *n*-paraffines jusqu'à 90 atomes de carbone. Dandah et

Wavrek montre l'intérêt de travailler aux plus hautes températures possibles. Lorsqu'ils augmentent la température du four de 50 °C (passage de 400 °C à 450 °C), une meilleure résolution sur la fin du chromatogramme est constatée. La répartition entre les n -paraffines C_{70} et C_{80} est mieux définie.

Les travaux de Hong *et al.* [42] montrent qu'il est possible également de déterminer la répartition en n -paraffines présentes dans plusieurs bruts pétroliers en utilisant l'injection en mode *splitless*. Au préalable, les échantillons ont été chauffés à 70 °C avant d'être injectés dans la colonne chromatographique à 390 °C.

1.1.3 Caractérisation par relaxométrie RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique puissante non destructive qui permet d'obtenir des informations détaillées sur les propriétés physico-chimiques caractéristiques du système étudié. L'intérêt principal de la RMN appliquée aux fluides pétroliers est la corrélation existante entre les temps de relaxation (T_1 , T_2) et la viscosité du fluide étudié. En effet, Les mesures de relaxométrie par RMN consistent à mesurer la décroissance de l'aimantation $M(t)$ caractérisée par les temps de relaxation longitudinal T_1 et transversal T_2 . Ces temps correspondent aux temps que met l'aimantation pour retourner à l'état d'équilibre respectivement dans le plan longitudinal et transversal. Dans la littérature, quelques études de relaxométrie RMN ont été réalisées dans le but de caractériser les bruts paraffiniques.

Ruffier-Meray *et al.* [69] ont effectué des mesures de RMN bas champs sur des mélanges de n -paraffines pures et sur des pétroles bruts. Le but était de remonter à la fraction cristallisée de n -paraffines en fonction de la température. En effet, les variations d'amplitudes du signal RMN obtenues lors des mesures en fonction de la température sur le brut leurs ont permis de remonter à la quantité de n -paraffines solides à toutes les températures. Ils montrent que tous les protons solides ont fini de relaxer à 70 μ s. A contrario, les protons liquides continuent de relaxer et ce même après 300 μ s. Sachant que l'amplitude du signal RMN est proportionnelle au nombre de protons, il a été possible d'estimer la quantité d'hydrogène présente dans la phase solide et dans la phase liquide. L'amplitude du signal à $t=0$ est proportionnelle à la totalité des protons présents dans l'échantillon. Ainsi, pour remonter à la quantité totale de protons liquides, ils ont réalisé l'extrapolation du signal de la seconde partie de la courbe (entre 40 et 100 μ s) à $t=0$. Cette extrapolation permet d'éviter d'effectuer la calibration comme il a été fait dans le travail de Pedersen *et al.* [62]. La quantité des protons de la phase solide a été calculée à partir de la relation 1.1. Les résultats obtenus après calculs sont ensuite comparés à ceux obtenus par DSC et à ceux issu du modèle thermodynamique CRYSPAR développé par l'IFPEN et montrent une bonne concordance.

$$\frac{H_{solide}}{H_{total}} = \frac{S_{t=0}^{S+L} - S_{t=0}^L}{S_{t=0}^{S+L}} \quad (1.1)$$

où H_{solide} correspond au nombre de protons dans la phase solide, H_{total} est le nombre total de protons dans le mélange, S^{S+L} correspond à l'amplitude du signal de l'échantillon contenant une phase solide (S) et liquide (L) et S_L est l'amplitude du signal pour la phase

liquide seule extrapolée à $t=0$.

Freed [30] a également utilisé la RMN dans le but de remonter à la distribution de n -alcane présents dans un fluide complexe. Dans son étude, elle utilise un mélange de n -alcane C_6 et C_{16} à différentes proportions. Pour chaque mélange, elle détermine une longueur de chaîne moyenne et un temps de relaxation T_1 (nC_6) et T_1 (nC_{16}). Les résultats obtenus lui ont permis de remonter à une loi de puissance, $T_i N_i^k$ avec $k=1,24$, qui relie le temps de relaxation T_i et la longueur de chaîne moyenne N des différents mélanges. Pour tester cette loi, elle a représenté les temps de relaxation mesurés par RMN pour des alcanes purs à différentes températures en fonction de la longueur de chaîne. Elle compare les données obtenues expérimentalement à la loi de puissance. Ces résultats lui ont permis de remonter aux T_1 d'un mélange complexe puis à une distribution de chaînes d'alcane présents en mélange.

Récemment, la relaxométrie RMN a également été utilisée pour comprendre le rôle des additifs anti-paraffiniques sur la cristallisation des n -paraffines. Ruwoldt *et al.* [70] ont montré par l'analyse des distributions de temps de relaxation T_2 que certains additifs pouvaient supprimer les interactions liquides-solides entre les molécules de n -paraffines dissoutes et les molécules de n -paraffines solides. De plus, la technique leur a permis de déduire que ces additifs pouvaient retarder certaines étapes du changement de composition pendant la précipitation des n -paraffines.

1.1.4 Rhéologie

Les bruts paraffiniques ont un comportement rhéologique complexe qui change en fonction de plusieurs paramètres tels que la température, le taux de cisaillement, le passé thermique et mécanique que le brut a subi. Nous donnerons quelques définitions importantes de rhéologie avant de définir le comportement rhéologique des bruts paraffiniques.

1.1.4.1 Quelques définitions

Généralités Lors des expériences de rhéologie, le matériau est placé entre deux parois dont une est mobile et l'autre fixe. Les forces appliquées au fluide provoquent un mouvement laminaire de cisaillement dans le fluide, où les couches de fluide se déplacent relativement les unes par rapport aux autres sous l'action d'une contrainte tangentielle. Le déplacement des couches les unes par rapport aux autres génère des forces de frottement tangentielles qui sont appelées forces de cisaillement. **La contrainte de cisaillement** (*shear stress*) τ , exprimée en Pa, correspond au rapport entre ces forces de cisaillement F et la surface A sur laquelle elles s'exercent :

$$\tau = \frac{F}{A}$$

La vitesse de cisaillement ou taux de cisaillement (*shear rate*) $\dot{\gamma}$, exprimée en s^{-1} , représente l'évolution de la déformation du matériau $d\gamma$ dans un intervalle de temps dt :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$$

Enfin, la **viscosité apparente ou dynamique** μ_{app} , exprimée en Pa.s, représente le rapport entre la contrainte de cisaillement τ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ et s'écrit :

$$\mu_{app}(\dot{\gamma}) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Cette relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement représente le comportement rhéologique du fluide.

Les différents types de fluides Les fluides peuvent présenter des comportements différents lorsqu'ils sont cisailés. Les fluides dont la viscosité est indépendante du taux de cisaillement sont appelés fluides Newtoniens. La relation entre la contrainte de cisaillement et le taux de cisaillement est exprimée par la relation suivante dans laquelle μ est une constante :

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \quad (1.2)$$

La Figure 1.2 présente le comportement Newtonien d'un fluide puis quelques exemples de comportements non Newtonien.

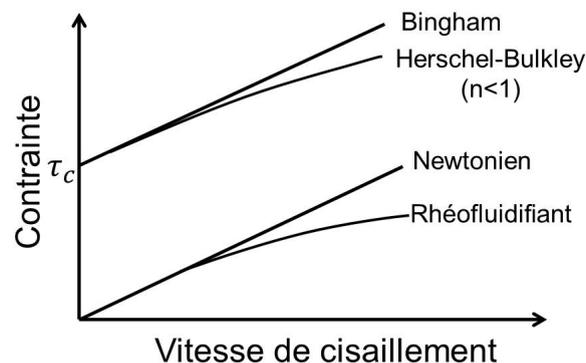


FIGURE 1.2 – *Comportements de fluides Newtoniens et non Newtoniens.*

Lorsque la viscosité apparente varie avec le taux de cisaillement, les fluides sont non Newtoniens. À titre d'exemple, un fluide rhéofluidifiant peut être représenté par une relation simple, comme une loi de puissance qui s'écrit :

$$\begin{cases} \tau = k\dot{\gamma}^n \\ 0 < n < 1 \end{cases} \quad (1.3)$$

où τ est la contrainte de cisaillement, k le facteur de consistance et n l'indice d'écoulement. Les fluides qui nécessitent une contrainte minimale, ou contrainte seuil, pour s'écouler peuvent être modélisés par la loi de Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_c + k\dot{\gamma}^n \quad (1.4)$$

où τ_c est la contrainte seuil. Lorsque n vaut 1, le fluide est représenté par le modèle de Bingham.

1.1.4.2 Comportement rhéologique des bruts

Au-dessus de la TCC, le fluide se comporte comme un fluide Newtonien dont la viscosité μ ne dépend que de la température et dont l'évolution en fonction de la température peut être décrite par la loi d'Arrhénius suivante :

$$\mu = \mu^* e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (1.5)$$

où μ^* est une viscosité constante, E_a est l'énergie d'activation (comprise généralement entre 10 et 30 kJ/mol), R est la constante des gaz parfait (8,314 J/K/mol) et T est la température en Kelvin [27].

En-dessous de la TCC, le comportement change et devient non Newtonien. En effet, les particules cristallisées, dans la phase liquide, vont provoquer une augmentation significative de la viscosité et changer les propriétés d'écoulement du fluide. Le fluide va alors se comporter comme un fluide rhéofluidifiant qui suit la loi de puissance décrite selon l'équation 1.3. Au fur et à mesure que la température diminue, l'huile peut gélifier et présente un comportement de matériau viscoplastique qui vérifie la loi d'Herschel-Bulkley (équation 1.4) avec l'apparition d'un seuil τ_c .

Dans le régime non Newtonien la viscosité ne s'obtient pas de manière simple puisque elle dépend de plusieurs paramètres tels que la température et le taux de n -paraffines cristallisées par exemple. Ainsi, de nombreux modèles ont été développés dans le but de prédire la viscosité des bruts dans ce régime [59, 53, 61, 2].

Al-Zahrani et Al-Fariss [2] ont développé un modèle de viscosité pour décrire le comportement non Newtonien des bruts paraffiniques. Les relations entre la viscosité et le taux de cisaillement, la température et la concentration en n -paraffines ont été étudiées. Ils observent une diminution de la viscosité lorsque la concentration de n -paraffines dans le brut est faible. La faiblesse de ce modèle est que la viscosité est reliée à la teneur en n -paraffines contenue dans le brut et non au taux de n -paraffines cristallisées, ce qui devrait être plus pertinent.

Pedersen et Ronningsen [61] ont proposé un modèle de viscosité qui dépend du taux de cisaillement. Il est basé sur une correspondance entre la viscosité et la fraction volumique des n -paraffines précipitées et utilise en outre le modèle rhéologique de Casson :

$$\sqrt{\tau} = a_{cas} + b_{cas}\sqrt{\dot{\gamma}} \quad (1.6)$$

où a_{cas} et b_{cas} sont constants.

Les auteurs déduisent une expression générale de la viscosité s'écrivant :

$$\mu = A_{PR} + \frac{B_{PR}}{\sqrt{\dot{\gamma}}} + \frac{C_{PR}}{\sqrt{\dot{\gamma}}} \quad (1.7)$$

Le paramètre A_{PR} est un paramètre non dépendant du cisaillement et il est exprimé en fonction de la fraction volumique des cristaux ϕ en utilisant une analogie avec les émulsions eau/huile :

$$A_{PR} = \mu_L \exp(D_{PR}\phi) \quad (1.8)$$

Les paramètres B_{PR} et C_{PR} sont, quant à eux, supposés être fonction de ϕ . À partir des résultats expérimentaux représentant la dépendance du cisaillement de la viscosité pour des teneurs élevées et faibles en n -paraffines cristallisées, les auteurs ont proposé de faire en sorte que les paramètres B_{PR} et C_{PR} soient, respectivement, proportionnels à $\mu_L\phi$ et $\mu_L\phi^4$. Enfin, la viscosité, en fonction à la fois du taux de cisaillement et de la fraction de n -paraffines solides, est exprimées par :

$$\mu = \mu_L \left[\exp(D_{PR}\phi) + \frac{E_{PR}\phi}{\sqrt{\dot{\gamma}}} + \frac{F_{PR}\phi^4}{\dot{\gamma}} \right] \quad (1.9)$$

La viscosité Newtonnienne de la phase liquide dispersée μ_L et la fraction volumique ϕ de solide peuvent être calculées à partir des modèles thermodynamique et de viscosité. De plus, en corrélant l'équation 1.7 proposée sur 713 mesures expérimentales de viscosité, des valeurs numériques de D_{PR} , E_{PR} et F_{PR} ont été définies, avec un écart absolu moyen de 48 % :

- $D_{PR} = 37,82$
- $E_{PR} = 83,96$
- $F_{PR} = 8,559 \times 10^6$

Li *et al.* [53] ont développé un modèle général pour prédire la viscosité du brut paraffinique en fonction du taux de n -paraffines cristallisées. Pour ce faire, ils mesurent la viscosité de l'échantillon en le chauffant au-dessus de la TCC afin d'effacer le passé thermique du fluide puis refroidissent l'échantillon et le maintiennent à la température pendant vingt minutes avant la mesure. Au préalable, ils déterminent la quantité de n -paraffines cristallisées à la température de mesure par la DSC.

Les résultats montrent que plus la quantité de n -paraffines cristallisées est élevée et plus la viscosité est élevée. Les auteurs proposent un modèle, tiré de la théorie des suspensions, prédisant la viscosité des bruts. L'équation générale du modèle relie la viscosité Newtonnienne de la phase liquide dispersée μ_L , la concentration massique en cristaux de n -paraffines C_s et le facteur de cisaillement K qui dépend du taux de cisaillement et qui tient compte du volume effectif occupé par les cristaux de n -paraffines :

$$\mu = \mu_L [1 - K_0 K(\dot{\gamma}) C_s]^{-2,5} \quad (1.10)$$

La viscosité Newtonnienne μ_L s'obtient à partir des mesures de viscosités effectuées au dessus de la TCC et sont obtenues sous la TCC par extrapolation par l'équation d'Arrhénius 1.5. Le facteur $K_0 K(\dot{\gamma})$ s'obtient à partir d'une courbe d'écoulement obtenue par les mesures de rhéologie dans le régime non Newtonien à une température donnée.

Les auteurs spécifient que la condition pour que ce modèle soit valable est que la température doit être comprise entre la TCC et le point d'écoulement. En effet, le modèle est basé sur une hypothèse effectuée depuis les observations expérimentales. Lorsque les

cristaux de n -paraffines apparaissent, il se forme des agrégats emprisonnant la phase liquide du brut et cela forme une phase dispersée effective (cristaux + brut). Cette phase dispersée effective occupe un volume plus important que le volume occupé par les cristaux entassés entre eux. En revanche, sous le point d'écoulement les cristaux sont enchevêtrés les uns aux autres de façon à ce que la suspension (cristaux + brut) n'existe plus. Ils déduisent une relation reliant la fraction volumique effective ϕ_{eff} et fraction volumique de la phase dispersée ϕ :

$$\phi_{eff} = K(\dot{\gamma})\phi \quad (1.11)$$

avec K qui décroît lorsque le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ augmente. En effet, en augmentant le taux de cisaillement, les agrégats se dissocient et libèrent de la phase liquide.

Ensuite, ils déduisent la relation entre la fraction volumique ϕ et la concentration massique C_s :

$$\phi = \frac{\rho_L}{\rho_s} C_s = K_0 C_s \quad (1.12)$$

avec ρ_L comme étant la masse volumique de la phase liquide en suspension et ρ_s la masse volumique des n -paraffines.

Ainsi, l'équation 1.10 peut s'écrire de la forme suivante :

$$\mu = \mu_L [1 - \phi_{eff}]^{-2,5} \quad (1.13)$$

Bien que ce modèle ait montré une bonne concordance entre les mesures de viscosités expérimentales et les valeurs théoriques, il ne représente pas le comportement complexe des bruts et ne fait notamment pas apparaître la notion de seuil d'écoulement.

Palermo et Tournis (2015) [59] ont développé un modèle appelé SoFA (Suspension of Fractal Aggregates) qui considère que les cristaux de n -paraffines forment des suspensions qui peuvent interagir et former des agrégats fractals dont la taille est limitée par la contrainte de cisaillement τ . Dans le modèle SoFA, la viscosité μ est exprimée en fonction de la viscosité de la phase liquide en suspension μ_L et une fonction de la fraction volumique effective des cristaux de paraffines ϕ_{eff} , définie de la même manière que dans le modèle de Li *et al.* [53] :

$$\mu = \mu_L \frac{1 - \phi_{eff}}{\left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_M}\right)^2} \quad \text{pour} \quad \phi_{eff} < \phi_M \quad (1.14)$$

où ϕ_M est la fraction de compactage maximale ($\phi_M = 4/7$).

La contrainte seuil τ_c correspond à la contrainte pour laquelle la fraction volumique effective tend vers la fraction d'empilement maximale. Les auteurs déduisent la relation suivante :

$$\tau_c = \left(\frac{A\phi}{\phi_M}\right)^{1/X} \quad (1.15)$$

Finalement, l'équation générale s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \mu = \mu_L \frac{1 - A\phi\tau^{-X}}{\left[1 - \frac{A\phi\tau^{-X}}{\phi_M}\right]^2} & \text{pour } \tau > \tau_c \\ \mu = +\infty & \text{pour } \tau \leq \tau_c \end{array} \right. \quad (1.16)$$

où A et X sont les paramètres reliés à la structure et aux propriétés des agrégats et sont déterminés à partir des mesures rhéologiques effectuées sur le brut.

Ainsi, en connaissant les paramètres A et X , la quantité de paraffines cristallisées à chaque température C_s , la masse volumique ρ_L et la viscosité μ_L de la phase liquide Newtonienne en suspension, le modèle SoFA peut permettre de prédire la viscosité des bruts et la contrainte seuil à un taux de cisaillement donné en fonction de la température.

1.1.5 Les n -paraffines : structure et morphologie

L'étude de la cristallisation et du comportement thermodynamique des n -paraffines pures et des mélanges de n -paraffines a fait l'objet de plusieurs études au cours de ces dernières années (1990-2010) [63, 10, 15, 17, 25]. Ces études menées sur les n -paraffines pures ainsi que sur les mélanges de n -alcane binaires, ternaires, quaternaires et n -aires synthétiques ont permis de mettre en évidence le comportement structural et thermodynamique des n -paraffines en température. Ainsi, dans cette partie nous mettrons en évidence les différents comportements structuraux et morphologiques des n -paraffines étudiés dans la littérature.

1.1.5.1 Les n -paraffines pures

Structure cristalline Lorsque les n -paraffines pures sont à l'état solide, elles forment une seule phase cristalline dont la structure dépend du nombre d'atomes de carbone qui la constitue. Dans le cas des n -paraffines pures, dont le nombre d'atomes de carbone est impair, les molécules cristallisent dans le système orthorhombique dans le groupe de symétrie $Pbcm$ avec 4 molécules par maille (Figure 1.3). Lorsque le nombre d'atomes de carbone est pair et inférieur à 26, elles cristallisent dans le système triclinique dans le groupe de symétrie $\bar{P}1$ avec 1 molécule par maille (Figure 1.4). Lorsque le nombre d'atomes de carbone est pair et supérieur à 26, elles cristallisent dans le système monoclinique dans le groupe de symétrie $P21/a$ avec deux molécules par maille (Figure 1.5) [19].

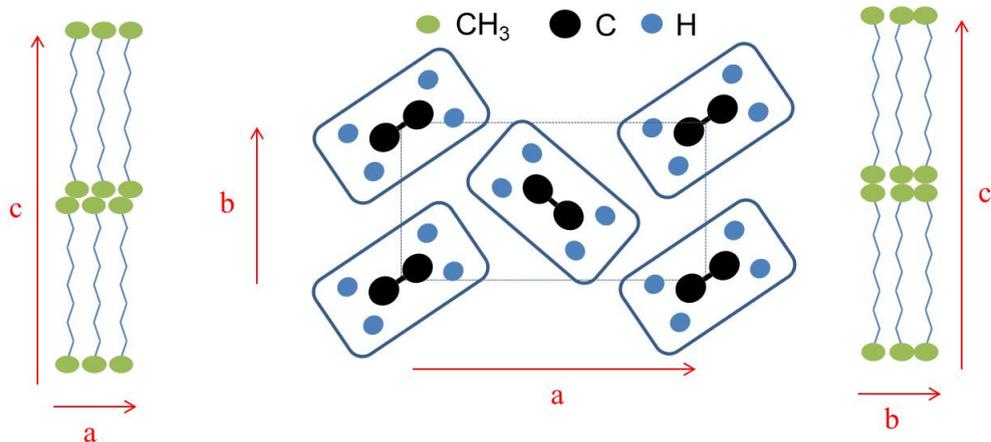


FIGURE 1.3 – Vue d'un cristal de n -paraffine selon les trois projections a , b et c dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $Pbcm$.

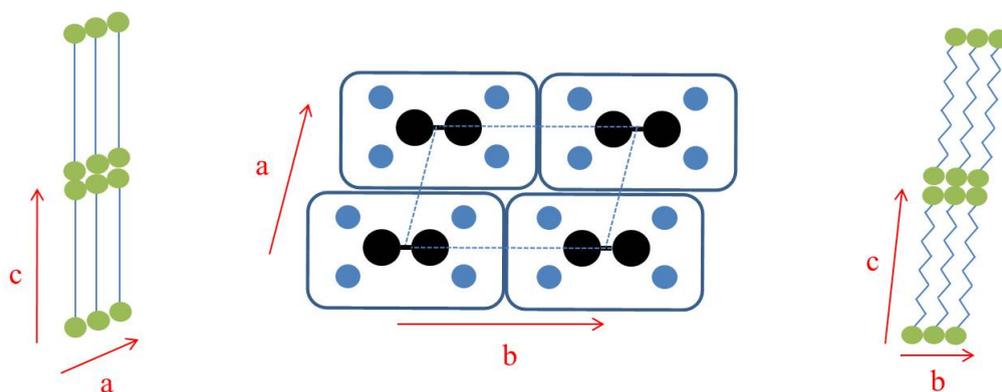


FIGURE 1.4 – Vue d'un cristal de n -paraffine selon les trois projections a , b et c dans le système triclinique avec le groupe d'espace $\bar{P}1$.

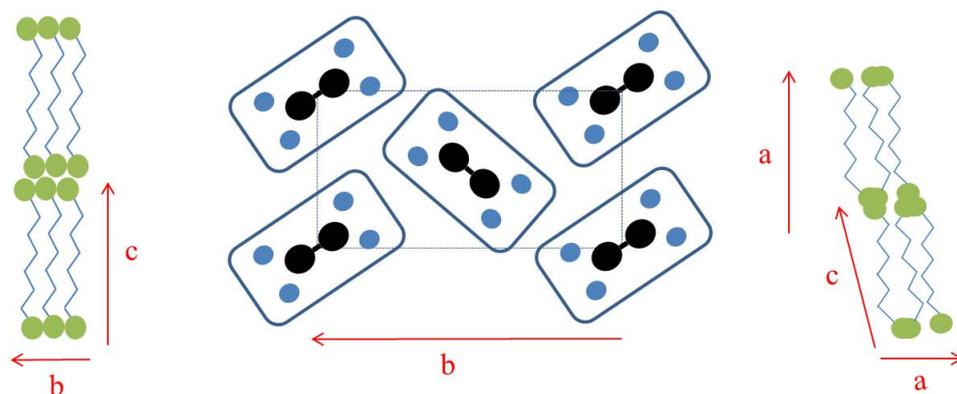


FIGURE 1.5 – Vue d'un cristal de n -paraffine selon les trois projections a , b et c dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P21/a$.

Morphologie Les n -paraffines pures cristallisent sous forme de plaquettes de faible épaisseur (de l'ordre du micromètre) [9, 79]. Leur taille dépend des conditions de refroidissement mais à titre indicatif, nous donnerons quelques tailles mesurées dans la littérature. Paso *et al.* [60] ont comparé, en fonction de leur concentration, la taille de cristaux monodisperses à ceux d'une distribution polydispense de n -paraffines. Pour 0,5 %m de nC_{36} , le cristal fait 10 μm de longueur et 3 μm d'épaisseur. Pour 4 %m de nC_{36} , le cristal fait 8 μm de longueur et 3 μm d'épaisseur. Concernant les longues chaînes de n -paraffines contenant plus de 100 atomes de carbone, des études montrent qu'elles peuvent avoir une morphologie différente. En effet, pour de faibles sous-refroidissements ($\Delta T = T - T_m$ avec T_m la température de fusion), les agrégats de cristaux auront une forme d'hédrite qui correspond à un ensemble de cristaux de forme lamellaire qui se divise en plusieurs branches (Figure 1.6A). Pour les larges sous-refroidissements les lamelles se divisent encore plus et forment une structure sphérolitique qui correspond à un ensemble de fines lamelles organisées en macrostructures sphériques et symétriques (Figure 1.6E) [20, 82, 33].

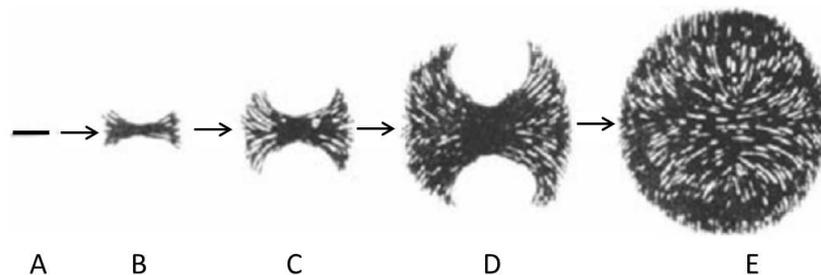


FIGURE 1.6 – Schéma représentant la formation d'un sphérolite en partant d'une lamelle (A) se développant en une hédrite (B), une gerbe (C et D) et enfin une sphérolite (E), issu de Granasy *et al.* [33].

1.1.5.2 Les mélanges multiparaffiniques synthétiques

Dans le cas des mélanges multiparaffiniques qui diffèrent par la longueur de chaînes, il peut se former une ou plusieurs solutions solides de n -paraffines dont la structure cristalline peut être monoclinique, triclinique ou orthorhombique. Ces solutions solides regroupent différents groupes de n -paraffines avec des tailles différentes. Des études menées par Chevallier *et al.* [15] et Dirand *et al.* [25] ont montré que le nombre et la structure des solutions solides formées lors de la cristallisation étaient fortement liés à la largeur et à la forme de la distribution de n -paraffines. Ils étudient deux formes de distribution différentes. La distribution normale logarithmique qui est souvent rencontrée dans le cas des cires pétrolières issues du déparaffinage du pétrole et dans les cires synthétiques (Figure 1.7a). Ainsi que la distribution exponentielle décroissante, qui est la forme caractéristique de la composition des n -paraffines dans les pétroles bruts paraffiniques (Figure 1.7b).

Les distributions en n -paraffines sont caractérisées par un nombre d'atomes de carbone moyen \bar{n} et par l'écart type σ représentant la polydispersité. Ces paramètres sont calculés à partir des relations suivantes :

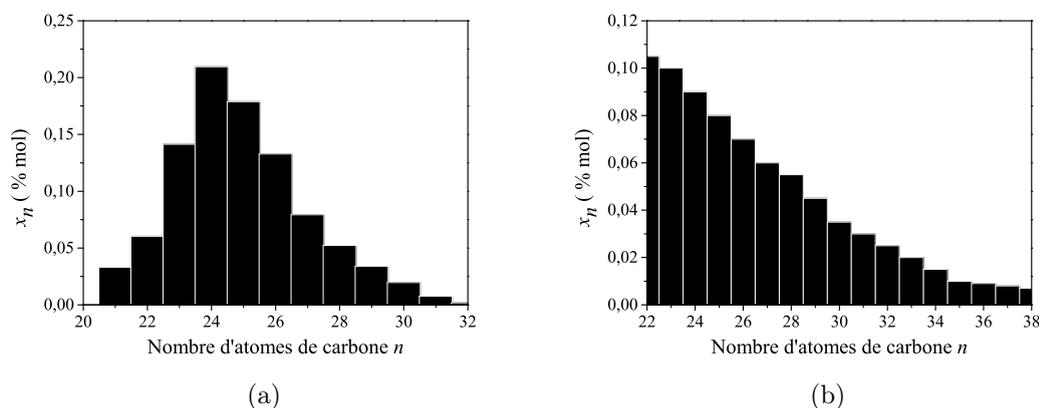


FIGURE 1.7 – Distribution en n -paraffines (a) normale logarithmique et (b) exponentielle décroissante.

$$\bar{n} = \sum_{n_{min}}^{n_{max}} x_n n \quad (1.17)$$

$$\sigma = \sqrt{\sum_{n_{min}}^{n_{max}} x_n (n - \bar{n})^2} \quad (1.18)$$

où x_n correspond à la fraction molaire de chaque C_n et n_{min} et n_{max} correspondent respectivement à la chaîne la plus courte et la plus longue du mélange.

Distribution exponentielle décroissante Briard *et al.* [10] montrent dans leur étude par diffraction de rayons X, que dans le cas des cires synthétiques à distribution exponentielle décroissante, dont le nombre de constituants varie entre 14 et 22 carbones, il se forme plusieurs solutions solides de périodicités d'empilement différentes en fonction du nombre d'atomes de carbone du mélange. Les différentes solutions solides formées, dans ce cas-là, ont toutes une structure orthorhombique. Sur les diffractogrammes, la structure orthorhombique est caractérisée par la présence des pics de Bragg (110+111) et par la série de pics de réflexion (00 l). Le nombre de solutions solides formées dépend de la largeur de la distribution en n -paraffines du mélange.

Distribution normale logarithmique et gaussienne Chevallier *et al.* [17] et Dirand *et al.* [25] ont réalisé des analyses de diffraction des rayons X sur des mélanges multiparaffiniques synthétiques de distribution normale logarithmique contenant 20 à 33 n -paraffines consécutives de C_{20} à C_{52} . Les résultats ont montré que les mélanges cristallisent en une seule solution solide orthorhombique. À partir des diffractogrammes obtenus, les auteurs remontent à l'épaisseur de la couche moléculaire selon l'axe perpendiculaire à l'axe des chaînes (direction c) de la solution solide formée. En effet, il existe une relation entre

le paramètre cristallographique c et la longueur des chaînes carbonées des n -paraffines impaires qui permet de remonter à un nombre d'atomes de carbone moyen \bar{n}_{RX} de la solution solide formée. Cette relation s'écrit [24, 17] :

$$\bar{n}_{RX} = \frac{c - 0,375}{0,2545} \quad (1.19)$$

Avec c en Å qui est déterminé à partir de la position du pic de Bragg (002) obtenu sur les diffractogrammes. Le nombre d'atomes de carbone moyen trouvé est égal, à un carbone près, au nombre d'atomes de carbone moyen de la distribution, \bar{n} , déterminé par analyse chromatographique. Cela signifie, qu'au niveau structural, l'épaisseur de la couche moléculaire est imposée par la n -paraffine majoritaire du mélange. La différence trouvée, entre les deux moyennes \bar{n}_{RX} et \bar{n} , est due au désordre conformationnel existant dans l'espace interlamellaire.

Les auteurs proposent un modèle structural qui schématise l'arrangement des molécules dans les cristaux des mélanges multiparaffiniques de distribution normale logarithmique (Figure 1.8). Ce modèle est compatible avec un solide monophasique dont la périodicité est équivalente à celle de la paraffine majoritaire de la distribution. Les molécules longues peuvent se replier pour rester dans la couche moléculaire ou bien traverser cet espace et interférer avec la couche voisine. Les molécules courtes s'associent avec les molécules plus longues ou bien avec d'autres molécules courtes afin de combler l'espace vide et conserver la période d'empilement dans les directions a , b et c .

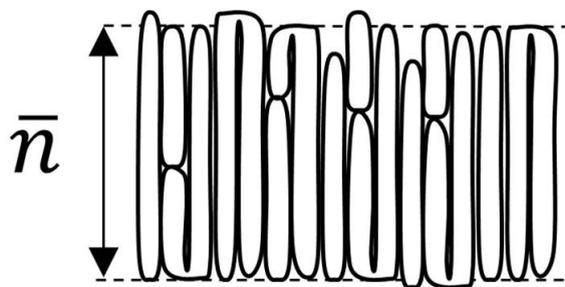


FIGURE 1.8 – Arrangement moléculaire dans les mélanges multiparaffiniques de distribution normale logarithmique, inspirée de Chevallier et al. [17].

Petitjean *et al.* [63], ont récemment étudié l'influence de la polydispersité (écart-type) sur les mélanges de distributions gaussiennes composés uniquement de n -alcane. Ils montrent que plus la polydispersité de la distribution est élevée et plus le taux de phase amorphe dans le solide ainsi que le nombre de solutions solides formées, à température ambiante, est élevée. Ils montrent également que le comportement mécanique des fluides est impacté par la quantité de phase amorphe formée dans les différentes solutions solides. Pour une distribution avec une faible polydispersité ($\sigma = 1,5$), il se forme une seule solution solide orthorhombique avec un taux de phase amorphe faible. Pour des polydispersités plus élevées ($3 < \sigma < 4,4$), la différence entre le nombre moyen d'atomes de carbone déterminé par diffraction de rayons X, \bar{n}_{RX} , et celui déterminé par chromatographie, \bar{n} , devient supérieur à 1. Pour les mélanges encore plus polydispersés ($\sigma = 5,8$),

trois solutions solides orthorhombiques différentes sont identifiées à température ambiante dont :

- Deux solutions solides avec un nombre moyen d’atomes de carbone \bar{n}_{RX} plus grand que le nombre moyen d’atomes de carbone \bar{n} ($\bar{n}_{RX} - \bar{n} = 7$ et $\bar{n}_{RX} - \bar{n} = 2, 1$),
- Une solution solide plus légère avec un nombre moyen d’atomes de carbone \bar{n}_{RX} plus grand que le nombre moyen d’atomes de carbone \bar{n} ($\bar{n}_{RX} - \bar{n} = -2$).

Les auteurs expliquent que plus la polydispersité est élevée et plus le désordre conformationnel, généré dans l’espace interlamellaire, devient grand.

Morphologie Les mélanges multiparaffiniques étudiés sont riches en n -paraffines et pauvres en hydrocarbures ramifiés ou cycliques donc les cristaux formés auront la forme de fins plateaux. Concernant leur taille, elle dépend du taux de refroidissement mais également de la polydispersité de la distribution.

Pour une distribution en n -paraffines contenant 16 carbones, allant de nC_{23} à nC_{38} , les cristaux formés à vitesse de refroidissement lente sont plus grands et moins nombreux ($19,1 \mu\text{m}$ de longueur \times $15 \mu\text{m}$ de largeur \times $1 \mu\text{m}$ d’épaisseur) que ceux formés à vitesse de refroidissement rapide ($12,2 \mu\text{m}$ de longueur \times $12 \mu\text{m}$ de largeur \times $1 \mu\text{m}$ d’épaisseur) [86]. Comme il a été dit précédemment (voir section 1.1.5.1), Paso *et al.* [60] ont montré que la polydispersité de la distribution de n -paraffines a un impact sur la taille des cristaux, plus elle est élevée et plus les cristaux seront fins et petits. Pour une distribution contenant 29 atomes de carbone de nC_{22} à nC_{51} de concentration 0,5 %m, les cristaux font $8 \mu\text{m}$ de longueur et $2 \mu\text{m}$ d’épaisseur. Pour une concentration de 4 %m, les cristaux font $7 \mu\text{m}$ de longueur et $2 \mu\text{m}$ d’épaisseur. Ces tailles sont plus petites que celles obtenues pour un cristal pur de nC_{36} .

1.1.5.3 Les mélanges multiparaffiniques réels

Les bruts paraffiniques étant des fluides complexes, ils n’ont pas fait l’objet de beaucoup d’études de structure en température [25, 31, 23]. Les analyses de diffraction de rayons X menées, à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, directement sur les bruts paraffiniques [31, 23] et sur un brut lourd (densité supérieure à 0,93 à $15 \text{ }^\circ\text{C}$), constitué principalement d’un dépôt solide en équilibre avec une petite quantité de liquide, ont montré qu’il ne se formait qu’une seule solution solide orthorhombique avec une unique périodicité d’empilement et une phase solide amorphe [25]. Ces observations sont différentes de celles obtenues sur les mélanges multiparaffiniques à distribution exponentielle décroissante ou normale logarithmique très polydisperses comme c’est le cas dans les bruts paraffiniques. Selon PetitJean *et al.*, cela peut s’expliquer par la présence d’autres hydrocarbures dans le mélange, ce qui favorise la formation d’une solution solide unique ou qui empêche l’apparition d’autres solutions solides en formant une phase amorphe plus importante composée de paraffines linéaires et non linéaires [63].

Morphologie Concernant la morphologie et la taille des cristaux dans les bruts, elle a souvent été étudiée par microscopie optique [31, 51, 80, 41]. Les études montrent que les cristaux peuvent avoir la forme de plaquette de faible épaisseur [41] ou d’aiguilles de

longueur 1 et 10 μm et de diamètre 1 μm [31, 80]. La morphologie des cristaux va beaucoup dépendre des concentrations en isoalcanes, cyclo-alcanes, ou en impuretés résineuses et asphalténiques. Si ces concentrations sont élevées, le développement des cristaux sera limité et la formation de petites structures sera favorisée [32, 91, 9]. Une forte concentration en molécules résineuses peut conduire à des agrégats de formes mal cristallisées qui se développent sous forme de branches. L'accumulation localisée de la concentration d'impuretés favorise la formation de branchements et une structure sphérolitique comme observé dans le cas des n -paraffines pures.

Une étude menée par Kané *et al.* [47] par microscopie électronique en transmission (TEM), qui est une technique adéquate pour l'observation des très petits objets (entre le nanomètre et le micron), a montré que la morphologie des cristaux, dans le cas d'un refroidissement au repos, était des lamelles d'épaisseur monomoléculaire (environ 1,5 nm - 3 nm). Ils montrent que ces lamelles se forment de manière étendue et continue et engendrent l'apparition d'un réseau colloïdal piégeant ainsi l'huile liquide "libre" dans le milieu. Le gel formé est alors très rigide de par les interactions entre les lamelles qui se trouvent les unes à côté des autres. Dans les conditions de refroidissement sous cisaillement, les auteurs n'observent pas de lamelles mais plutôt des disques individuels de diamètre 15-40 nm, pour une quantité faible de cristaux, et des agrégats coexistants avec les disques, pour une quantité plus élevée de cristaux. Les auteurs ont montré que la viscosité de ces suspensions colloïdales augmente avec la quantité de cristaux et diminue avec la contrainte de cisaillement.

1.2 La formation du dépôt de paraffines dans les conduites

La compréhension et la bonne modélisation de la formation de dépôt nécessite une bonne compréhension des mécanismes responsables de la migration des n -paraffines vers la paroi. En effet, l'apparition des cristaux de n -paraffines dans le brut sous la TCC a un impact sur la cinétique de formation mais n'est pas suffisante à elle seule pour qu'il y ait dépôt à la paroi. Deux conditions sont nécessaires pour que le phénomène ait lieu :

- La température du brut à la paroi doit être inférieure à la TCC,
- Il doit exister un gradient thermique négatif entre le brut à l'intérieur de la conduite et la paroi de la conduite.

1.2.1 Les mécanismes mis en jeu

Dans la littérature, de nombreux mécanismes qui seraient responsables de la migration des n -paraffines vers la paroi ont été proposés, on décrira ici de manière succincte les quatre principaux mécanismes qui sont les plus souvent pris en compte [83, 11, 29, 1, 5] :

- **La diffusion moléculaire** : c'est le mécanisme prédominant de la formation du dépôt de paraffines. Lorsque la température proche de la paroi est inférieure à la TCC, les n -paraffines les plus lourdes précipitent, produisent localement un déficit en n -paraffines dissoutes et donc l'apparition d'un gradient de concentration. Afin d'atteindre l'équilibre et combler ce déficit, le système va faire migrer des n -paraffines dissoutes du cœur de l'écoulement vers la paroi par diffusion moléculaire.

Une fois les n -paraffines arrivées à la paroi, elles précipitent à nouveau. Le flux de migration des n -paraffines vers la paroi peut être quantifié par l'équation de diffusion de Fick.

- **La diffusion brownienne** : les n -paraffines cristallisées qui restent en suspension dans le brut entrent en collision avec les molécules de l'huile par l'agitation thermique. Ces collisions provoquent des mouvements déplaçant ainsi les n -paraffines de concentrations élevées vers les zones de plus faibles concentrations.
- **La dispersion par cisaillement** : la dispersion par cisaillement est un mécanisme de transport radial des cristaux de n -paraffines en suspension dans la conduite. Le mouvement d'une particule solide dépend de sa taille, sa densité et de sa concentration. Le transport radial des particules sphériques en suspension sous cisaillement suit la direction des cisaillements les plus faibles. Dans le cas d'un écoulement de Poiseuille (écoulement laminaire dans une conduite cylindrique), cela signifie que les particules solides vont migrer depuis la paroi, où le cisaillement est maximal, vers le cœur de l'écoulement.
- **Le dépôt par gravité** : La formation de dépôt par gravité a également été évoqué dans la littérature. Les cristaux peuvent être plus denses que l'huile liquide et dans ces cas la sédimentation par gravité aurait pu être un mécanisme possible de dépôt. Cependant, les tests effectués par Burger *et al.* [11] sur une conduite en écoulement en position verticale puis horizontale ont montré que le rôle de la gravité dans la formation du dépôt de paraffines n'est pas significatif puisque la quantité de dépôt formée dans les deux configurations est la même.

1.2.2 Les modèles prédisant la formation du dépôt

Dans la littérature, il existe différents modèles qui permettent de prédire l'épaisseur du dépôt et l'évolution de la formation du dépôt [4, 75]. Les modèles les plus simples considèrent souvent uniquement le transport des paraffines par diffusion moléculaire. D'une part, ils ne tiennent pas compte des effets limitant la croissance du dépôt tels que les forces de cisaillement imposés par l'écoulement du brut. D'autre part, les phénomènes internes au dépôt ne sont pas modélisés. En effet, ils considèrent la fraction de n -paraffines contenue dans le dépôt constante et le phénomène de vieillissement du dépôt ainsi que les propriétés non newtoniennes du fluide ne sont pas pris en compte. Il existe des modèles un peu plus complexes qui prennent en compte les phénomènes de diffusion à l'intérieur du dépôt et notamment la diffusion des n -paraffines, ce qui modifie la fraction de n -paraffines contenue dans le dépôt au cours du temps. Parmi les modèles existants, ceux qui sont le plus souvent utilisés sont les suivants :

- Le modèle RRR (Rygg, Rydahl et Ronningsen) [66, 71] est un modèle multiphasique utilisable dans le cas d'un écoulement turbulent. Il prend en compte les pertes de charges, les changements de régimes d'écoulement, les transferts thermiques ainsi que le mécanisme de transport et de dépôt des paraffines. Les effets de diffusion moléculaire et de dispersion par cisaillement sont intégrés dans le modèle de dépôt. La corrélation de Hayduk et Minhas [37] est utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion moléculaire.

- Le modèle de Matzain [4] est un modèle de dépôt multiphasique qui prend en compte trois mécanismes : la diffusion moléculaire, la dispersion par cisaillement et l'arrachement par cisaillement. La corrélation de Wilke et Chang [90] est utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion moléculaire.
- Le modèle de Singh [75] est basé sur une approche de film mince et prend en compte la diffusion des paraffines à l'intérieur du dépôt (vieillessement du dépôt). Lors du vieillissement la concentration en paraffines du dépôt augmente avec son épaisseur. Sa conductivité thermique augmente avec le temps, menant à une meilleure isolation thermique. Pour qu'il y ait vieillissement, un gradient de température suffisamment important entre la paroi et le fluide doit exister.

Un modèle unidimensionnel complémentaire, pour prédire l'épaisseur du dépôt au cours du temps, a été développé à IFPEN [6]. Ce modèle considère le brut paraffinique comme un fluide de Bingham dont les paramètres dépendent de la température et de la quantité de cristaux. Des simulations numériques d'écoulement dans une géométrie « Couette cylindrique » ont été réalisées. Les résultats obtenus montrent que la concentration en n -paraffines dissoutes diminue et que la concentration en n -paraffines près de la paroi "froide" augmente, ce qui modifie localement le comportement du brut. De plus, le dépôt de paraffines s'accumule avec le temps le long de la paroi refroidie jusqu'à atteindre une épaisseur constante.

Malgré l'existence de tous ces modèles, il reste encore des inconnues concernant les paramètres d'entrées de ces modèles et en particulier le coefficient de diffusion. De plus, ces modèles parviennent rarement à être en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus et en particulier dans le cas des régimes turbulents [76]. Il est donc nécessaire d'avoir plus d'informations concernant la structure et la morphologie du dépôt afin d'améliorer les modèles existants [85] et de permettre de mieux adapter les techniques de remédiation existantes (fréquences de raclages, injection d'additifs) [68].

1.2.3 Suivi et caractérisation de la formation du dépôt

Dans le but de combler le manque de connaissances en ce qui concerne les mécanismes de formation de dépôt, de nombreuses études expérimentales et de modélisation ont été effectuées [21, 78, 77, 76, 34]. La plupart des études ont été effectuées au laboratoire dans des conditions statiques ou sous écoulement afin d'identifier les facteurs qui impactent la formation du dépôt de paraffines [76]. Pour ces études, deux dispositifs expérimentaux sont souvent utilisés : le *cold finger* (doigt froid) pour les conditions statiques et les boucles d'écoulement pour les conditions dynamiques.

La plupart des études sont menées par l'utilisation du doigt froid qui est un dispositif plus facile à mettre en œuvre [56]. La méthode du doigt froid consiste à chauffer un brut à l'aide d'un bain thermostaté et à introduire un serpentin contenant un liquide de refroidissement. Selon la différence de température entre l'intérieur du serpentin (ou du doigt) et le bain thermostaté, un gradient de température est imposé et un dépôt de paraffines peut se former sur la surface du serpentin.

Les boucles d'écoulement sont constituées d'un réservoir d'huile, un réservoir pour le fluide caloporteur, d'un système de pompage, d'un débitmètre et d'une section de

dépôt à double enveloppe [28, 40]. La conception de la section à double enveloppe permet la circulation du liquide froid et de l'huile chaude. Cette section de dépôt est le plus souvent détachable pour pouvoir racler, peser et analyser le dépôt une fois formé. La boucle d'écoulement est équipée d'un capteur de pression différentiel ainsi que de thermocouples afin de pouvoir suivre l'évolution de la pression et de la température à l'entrée et la sortie de la section au cours du temps.

Ainsi, la masse de dépôt et l'épaisseur du dépôt sont souvent mesurés en fonction de la température, de la pression, et du débit [43, 39, 7, 74, 75]. Pour ce faire, différentes méthodes peuvent être employées, elles sont regroupées en deux catégories : les méthodes de suivi directes différées et directes en temps réel.

1.2.3.1 Méthodes directes différées

Les méthodes les plus simples à mettre en place et les plus souvent utilisées, pour estimer la masse ou l'épaisseur du dépôt, consistent à extraire le dépôt par raclage ou par la méthode *take-out*. La méthode *take-out* consiste à retirer la section dans laquelle le dépôt s'est formé, à mesurer le volume de dépôt qui se trouve à l'intérieur puis à l'analyser. Par raclage le dépôt est récupéré, pesé puis analysé. Ces méthodes peuvent s'avérer avantageuses mais présentent l'inconvénient d'être invasives et donc de ne pas pouvoir s'appliquer dans tous les cas. La méthode *take-out* a été utilisée par Singh *et al.* [74] dans leur étude. Ils ont effectué des expériences sur boucle pour pouvoir mesurer la masse du dépôt au cours du temps, le caractériser et valider un modèle de prédiction de formation de dépôt. Pour caractériser le dépôt, ils ont effectué des analyses chimiques *ex situ* par microscopie optique et HTGC. Les prédictions obtenues par leur modèle mathématique et les résultats expérimentaux obtenus sont en bonnes concordances. Benallal *et al.* [7] ont effectué des mesures sur une boucle d'écoulement constituée d'une section de dépôt détachable. Ils ont pu effectuer des analyses rhéologiques du dépôt, un suivi par la DSC ainsi que des mesures d'épaisseur de dépôt. Ces mesures leurs ont permis de proposer une approche décrivant l'accumulation du dépôt de paraffines dans les pipelines.

1.2.3.2 Méthodes directes en temps réel

Pour remédier aux problèmes générés par l'utilisation des méthodes directes, plusieurs techniques de mesures indirectes de suivi en temps réels, telles que la microscopie optique à lumière polarisée [64, 80], la diffraction de rayons X [35], la chimométrie thermo/acoustique [36], les ultrasons [93], le suivi par pulse thermique [40], le suivi par la perte de charge [39, 7] etc. [92, 12] ont été développées.

La méthode la plus souvent employée dans la mesure de l'épaisseur du dépôt, sur les boucles d'écoulement, est la mesure par la perte de charge. Le principe de cette méthode repose sur le fait que le dépôt dans la conduite réduit la section utile et donc augmente les pertes de charge. Elle consiste donc à mesurer les pertes de charges dans la conduite et à remonter à l'épaisseur du dépôt en résolvant l'équation numérique suivante :

$$F(D) = \frac{D^5 \pi^2 \Delta P}{8 \rho_{huile} Q_v^2 L} - \left(1.8 \log_{10} \left(\frac{6.9 D \pi \mu_{huile}}{4 Q_v \rho_{huile}} + \left(\left(\frac{\varepsilon}{3.7 D} \right)^{1.11} \right) \right) \right)^{-2} = 0$$

où $\Delta\rho$ est la chute de pression, D le diamètre interne, Q_v le débit volumique, ρ_{huile} la densité de l'huile, L la longueur de la conduite sur laquelle la pression est mesurée et ε la rugosité.

Cependant, malgré les avantages présentés par ces techniques, il existe toujours un manque de connaissance concernant la structure et la morphologie de la couche de dépôt formée. Des études approfondies sur la compréhension du processus de précipitation des paraffines et des mécanismes de dépôt sont toujours nécessaires. En ce sens, des techniques de mesures innovantes *in situ* ont été développées et mises en application afin d'apporter des éléments de compréhension. Parmi ces méthodes, l'imagerie RMN (IRM) est de plus en plus employée pour étudier le comportement des bruts pétroliers [70, 56, 55]. Les principaux avantages de son utilisation sont que c'est une méthode non invasive qui est sensible aux changements de composition chimique, de structure physique et de température et qui est utilisable avec des milieux opaques. L'IRM a déjà été appliquée dans de nombreux domaines de recherche tels que la science des matériaux ou l'ingénierie chimique par exemple [50] mais n'est pas encore totalement exploitée dans le domaine des bruts paraffiniques. Cette technique permet d'avoir des informations sur la vitesse, la densité et la température du système, ce qui est très utile pour la compréhension de la formation du dépôt. Une étude récente de Morozov *et al.* [56] a été menée dans le but d'étudier le processus de précipitation des paraffines en conditions statiques par IRM haut champs (200 MHz). Pour cela des cartes 2D de T_2 permettant de visualiser la formation du dépôt au cours du temps sont produites. L'objectif de cette étude était d'abord de valider la méthode par l'utilisation du doigt froid intégré à l'IRM avec une huile modèle (Glycérol), pour vérifier la stabilité du système ainsi que la précision de visualisation du gradient thermique. Puis, de l'appliquer sur un brut pétrolier naturel. À partir des mesures effectuées, les auteurs ont pu suivre l'évolution du dépôt au cours du temps, remonter à l'épaisseur du dépôt, au gradient thermique dans le dépôt ainsi qu'à sa morphologie. La visualisation IRM a montré que la morphologie du dépôt et sa dynamique de formation étaient fortement liées au gradient de température appliqué entre le fluide et la surface du doigt froid. À des températures proches de la TCC ($T < TCC$), le gel de paraffines vieillit uniformément et donne naissance à une couche interne de dépôt accompagnée d'une couche externe ramifiée et peu consolidée. Inversement, les températures plus basses ($T \ll TCC$) favorisent la formation d'un dépôt épais qui ne vieillit pas de manière uniforme et qui ralentit la croissance de la couche ramifiée.

Mendes *et al.* (2015) [55] ont, quant à eux, dans leur étude par IRM, évalué le comportement rhéologique d'un brut paraffinique et d'un fluide modèle après différentes conditions de refroidissement. Différentes rampes de cisaillement ont été testées et l'IRM leur a permis d'obtenir les profils de vitesses et de mesurer les vitesses d'écoulements des fluides en fonction des différentes conditions appliquées.

1.3 Objectifs de la thèse

Les bruts sont des fluides complexes dont les propriétés d'écoulement changent en fonction de la température. En-dessous de la TCC, des cristaux se forment et se déposent sur les parois des pipelines engendrant progressivement leur bouchage. Afin de mieux

appréhender la formation de dépôt dans les pipelines et de pouvoir mieux adapter les techniques de remédiation existantes, notamment le *pigging*, de nombreuses études visant à caractériser les bruts ont été effectuées.

Celles-ci ont montré qu'il existe des techniques de caractérisation classiques des bruts paraffiniques telles que la rhéologie, la DSC, la HTGC et la densimétrie, qui permettent de déterminer leurs principales propriétés notamment la viscosité, la masse volumique, la TCC, le PP, la distribution en n -paraffines et la quantité en n -paraffines qu'ils contiennent. La relaxométrie RMN a également été un peu utilisée pour les caractériser et notamment déterminer la quantité de n -paraffines des bruts et leurs distributions. La diffraction de rayons X a été utilisée dans le but d'étudier le comportement structural des paraffines pures ou des systèmes modèles mais peu d'études ont été menées sur les bruts. Pour connaître la morphologie et la taille des cristaux, la microscopie optique a été largement utilisée mais, en fonction des conditions expérimentales mises en place, des tailles et des morphologies différentes ont été trouvées. Ces caractérisations fondamentales servent de base pour le développement des modèles de prédiction de la formation de dépôt et des propriétés d'écoulement. Ces modèles donnent des résultats divergents en fonction des hypothèses choisies et certains de leurs paramètres d'entrées sont encore difficiles à déterminer. Ces techniques permettent également de déterminer les caractéristiques chimiques et thermodynamiques des dépôts formés sur boucle d'écoulement. En effet, les différentes études se basent sur des expériences macroscopiques effectuées sur des boucles avec des mesures *ex situ* consistant à prélever le dépôt et l'analyser par HTGC, microscopie optique et DSC. Cependant, ces méthodes ne permettent pas de suivre en temps réel la formation de dépôt et d'analyser finement sa structure.

Pour pallier ce problème, certaines études ont mis en place le suivi de la formation de dépôt en temps réel par des méthodes comme la mesure de perte de charge, qui fournissent des informations indirectes permettant de déduire, selon les modèles, l'épaisseur du dépôt par exemple. Il existe donc un manque d'informations concernant la structure du dépôt à l'échelle locale. Ainsi, il s'est avéré nécessaire d'implémenter des techniques d'analyses visant à décrire finement la structure du dépôt. Pour cela, des méthodes innovantes comme l'IRM ont récemment été utilisées en condition statiques sur des dispositifs de doigt froid et ont permis de suivre la formation de dépôt en temps réel et de le visualiser. Néanmoins, aucune étude sur boucle d'écoulement n'a été effectuée pour faire une description *in situ* du dépôt et de sa formation.

Les études en boucle d'écoulement doivent alors être couplées à des études structurales en volume mettant en œuvre l'utilisation de méthodes de caractérisations avancées permettant d'apporter des informations sur les propriétés des agrégats formés (structure, taille des cristaux unitaires, comportement du fluide dans l'agrégat...) afin de caractériser au mieux la structure du dépôt. Parmi les caractéristiques structurales du dépôt, l'estimation des profils de vitesse du fluide, des profils de concentration de paraffines dans le dépôt, de la taille caractéristique des "pores", de la nature chimique des cristaux et de leur structuration ainsi que de leurs évolutions temporelles seraient des informations de premier plan. Ces informations permettraient de mieux appréhender les différents mécanismes qui mènent à la formation des dépôts. Outre les limites expérimentales et techniques notées dans la littérature, des huiles modèles ou des mélanges binaires, ternaires ou quaternaires

ont été principalement utilisées de par leur structure simplifiée par rapport au brut réel. Ceci rend ces études limitées en termes de représentativité des milieux réels complexes.

Dans le présent travail, nous abordons une nouvelle configuration expérimentale, plus proche des applications industrielles, correspondant au couplage d'une boucle d'écoulement classique avec des techniques expérimentales non couramment employées pour l'étude des bruts paraffiniques qui permettront de visualiser et suivre sa formation en temps réel. Cette stratégie de couplage ainsi que l'utilisation d'un fluide réel en plus de fluides modèles constituent le côté novateur de ce travail de thèse.

Pour ce faire, nos travaux s'articulent autour de deux grands axes :

- Une étude expérimentale visant à décrire le plus finement possible le processus de cristallisation/agrégation des paraffines en volume (par opposition aux interfaces) en conditions de refroidissement au repos :
Cette caractérisation structurale, à petites échelles, est réalisée à l'aide de techniques innovantes pour l'étude des fluides paraffiniques notamment la diffusion de rayons X à petits et grands angles (SAXS/WAXS) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et est complétée par des observations en microscopie optique. Ces travaux ont pour objectif de déterminer la structure des agrégats, la taille des cristaux unitaires, le comportement du fluide dans l'agrégat etc., qui définissent la structure du dépôt et conditionnent par conséquent les propriétés d'écoulement du fluide. Leurs connaissances permet donc d'apporter une meilleure compréhension au processus de formation de dépôt sous écoulement, qui sera étudié dans la deuxième partie. Par ailleurs, la mise en place et la prise en main des techniques de caractérisation innovantes citées précédemment permettent de préparer un cadre expérimental intéressant pour l'étude de formation de dépôt sous écoulement des bruts paraffiniques.
- La conception d'une boucle d'écoulement de laboratoire permettant de former un dépôt de paraffines et de le visualiser par Imagerie de Résonance Magnétique Nucléaire (IRM) :
Cette méthode, couplée aux résultats obtenus par RMN dans l'étude en volume, a pour but de suivre la formation du dépôt, sous écoulement laminaire, et de déterminer ses principales caractéristiques à savoir son épaisseur, sa structure, sa cinétique de formation, les profils de concentration de paraffines dans le dépôt, les profils de vitesse du fluide, la composition du dépôt ainsi que son homogénéité.

Chapitre 2

Matériels, Méthodes et Caractérisation

Sommaire

2.1	Matériels et préparation	31
2.1.1	Huiles modèles et brut paraffinique	31
2.1.2	Séparation du liquide du mélange solide/liquide gélifié du brut	31
2.1.2.1	Principe	32
2.1.2.2	Protocole expérimental	32
2.1.2.3	Résultats	32
2.2	Caractérisation physico-chimique	33
2.2.1	Analyse élémentaire	33
2.2.2	Masse volumique	34
2.2.3	Distribution et quantification des <i>n</i> -paraffines dans le brut	35
2.2.4	Distribution des <i>n</i> -paraffines par HTGC dans les huiles modèles	37
2.3	Caractérisation thermodynamique et rhéologique	39
2.3.1	Détermination de la TCC et de la courbe de précipitation des <i>n</i> -paraffines	39
2.3.2	Comportement rhéologique	42
2.4	Microscopie optique	45
2.5	La diffusion de rayons X	45
2.5.1	Notions de base	46
2.5.2	Diffusion par un atome	46
2.5.3	Expression générale de l'intensité diffusée	47
2.5.4	Interprétation de l'intensité diffusée	47
2.5.4.1	Terme de contraste	47
2.5.4.2	Lois caractéristiques en fonction de q	48
2.5.4.3	Expression du facteur de forme	48
2.5.5	Le WAXS	49
2.5.6	Protocoles expérimentaux	50
2.5.6.1	Mesures SAXS-WAXS	50
2.5.6.2	Environnement échantillon	50

2.6	La relaxométrie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	52
2.6.1	Principe de la relaxométrie	52
2.6.2	La séquence CPMG modifiée	53
2.6.3	Expression du T_2 et de l'aimantation	53
2.6.4	Protocole expérimental	54
2.7	Essais en écoulement sous IRM	55
2.7.1	Boucle expérimentale d'écoulement	55
2.7.1.1	Description	55
2.7.1.2	Instrumentation	57
2.7.1.3	Étalonnage des sondes de températures	59
2.7.1.4	Fonctionnement et validation du montage	60
2.7.2	Impact du débit volumique et de la température	60
2.7.3	Régime d'écoulement, longueur d'établissement hydrodynamique et thermique	64
2.7.4	Protocole expérimental	65
2.7.5	Imagerie 2D de densité et de vitesse	66
2.7.5.1	Principe	66
2.7.5.2	Protocole d'acquisition	68
2.7.6	Limitations potentielles	71
2.7.6.1	Cintrage du tube interne dans la cellule double enveloppe	71
2.7.6.2	Variation de la fréquence de résonance	71
2.7.6.3	Impact de l'arrêt/redémarrage lors de l'acquisition des images de vitesse	72
2.7.6.4	Suivi par la température	72
2.7.6.5	Suivi par DSC - appauvrissement en paraffines	74

Dans ce chapitre, nous détaillerons les matériaux utilisés ainsi que les méthodes expérimentales mises en place pour les caractériser. Cette partie de la thèse est importante puisqu'elle donne les éléments de caractérisation nécessaires pour pouvoir effectuer l'étude du processus de cristallisation/agrégation des paraffines, en volume, puis l'étude sous écoulement. Les méthodes employées nous permettront d'exploiter les données obtenues lors de l'utilisation de techniques plus spécifiques qui seront également présentées.

2.1 Matériels et préparation

Dans ce travail de thèse, deux fluides modèles et un fluide réel seront utilisés. Les fluides modèles permettront de simplifier la mise en application des techniques d'observation utilisées et d'évaluer la représentativité d'un fluide réel par ces fluides modèles selon les comportements observés.

La phase liquide du brut pétrolier a été extraite à différentes températures afin de pouvoir étudier indépendamment la composition et les propriétés du liquide de celle du solide dans des conditions permettant la cristallisation de paraffines.

2.1.1 Huiles modèles et brut paraffinique

Les huiles modèles sont des mélanges préparés à partir d'une huile aliphatique désaromatisée (Hydroseal G250H (C_{15} - C_{20}), numéro C.A.S 64742-46-7) dont la densité, à 15 °C, est de 0,812 et de cires synthétiques paraffiniques. Les huiles modèles utilisées seront appelées A et B. L'huile modèle A contient une concentration en n -paraffines de 5 %m. La cire permettant de constituer l'huile modèle A, notée cire A, provient du fournisseur Sigma-Aldrich numéro C.A.S 8002-74-2 (température de fusion ≥ 65 °C). L'huile modèle A a une TCC de 36 °C. L'huile modèle B contient une concentration en n -paraffines de 10 %m. La cire permettant de constituer l'huile modèle B, notée cire B, a été fourni par la société Prolabo (température de fusion 52-54 °C). L'huile modèle B a une TCC de 22 °C. Plusieurs huiles modèles ont été préparées. Parmi elles, les huiles A et B ont été choisies de par leurs concentrations et TCC adaptées aux différents dispositifs expérimentaux.

Le brut pétrolier, fourni par Total, a une densité de 0,850 à 15 °C et une TCC de 51 °C. Son point de gélification est de 23 °C. Ce brut a été choisi car sa TCC est élevée et son point de gel bas. Cette huile a été filtrée à 60 °C, avec un filtre de taille 5 μm , afin d'éliminer toutes traces de particules.

Avant chaque expérience, tous les échantillons sont mis en température à TCC+20 °C et sont agités manuellement pendant environ 1 minute. Ces étapes sont importantes car elles permettent de bien homogénéiser l'ensemble et d'avoir un objet d'étude représentatif et reproductible.

2.1.2 Séparation du liquide du mélange solide/liquide gélifié du brut

La centrifugation à température régulée a été employée sur le brut afin de séparer la phase liquide du mélange solide/liquide gélifié. Cette séparation a été effectuée dans le but

d'avoir des informations sur le comportement de la phase liquide seule indépendamment du mélange solide/liquide gélifié ainsi que sur les cristaux de paraffines indépendamment du liquide.

2.1.2.1 Principe

La centrifugation est une technique qui permet de séparer les constituants de tailles et de densités variables contenus dans un liquide. Tous les constituants contenus dans un échantillon sont soumis à la gravité, à la force d'accélération et à la force centrifuge. En choisissant correctement la vitesse de rotation, l'accélération obtenue peut devenir prépondérante par rapport à l'agitation moléculaire et permet la sédimentation des entités lourdes vers le fond du récipient. La différence de densité entre les cristaux de paraffines ($\approx 0,9$) et de l'huile liquide ($\approx 0,8$), permet la séparation de ces deux phases. Les expériences de centrifugation à température régulée, consisteront à réaliser des séparations à différentes températures en-dessous de la TCC et par conséquent à différentes teneurs en paraffines cristallisées, afin de pouvoir extraire le liquide piégé dans le réseau de cristaux et d'étudier le comportement des différentes huiles liquides extraites qui auront des compositions différentes en fonction de la température de séparation.

2.1.2.2 Protocole expérimental

Les expériences ont été réalisées à cinq températures différentes : 40 °C, 20 °C, 5 °C, 0 °C et -5 °C. Ces températures sont faciles à mettre en œuvre en conditions de laboratoire. Avant de débiter les centrifugations, le flacon de brut pétrolier a été placé à l'étuve chauffée à 70 °C pendant une nuit. Après chauffage, le flacon a été agité vigoureusement afin d'assurer que tout le mélange soit un liquide homogène. Une fraction du brut (≈ 20 g) a ensuite été transférée dans un godet. En fonction de la température de séparation souhaitée, différentes techniques de refroidissement ont été employées (étuve, bain thermostatique, frigo et laboratoire climatisé). Chaque godet a été mis à la température de centrifugation au moins 2 heures en avance. À l'aide d'une spatule, les échantillons refroidis sont mélangés afin de casser le réseau de cristaux et de libérer l'huile liquide avant la centrifugation. Après cela, la centrifugeuse est programmée aux températures et vitesses souhaitées (18 000 G ou 20 000 G) durant une nuit. À la fin des centrifugations, l'huile liquide surnageante est recueillie en faisant attention à ne pas prélever la phase solide qui a sédimenté au fond du godet.

2.1.2.3 Résultats

Après avoir effectué les expériences à différentes températures, cinq huiles (appelées Huile 40, Huile 20, Huile 5, Huile 0 et Huile -5) de compositions et de TCC différentes ont été obtenues et caractérisées en DSC. Les TCC des huiles sont regroupées dans le Tableau 2.1 :

TABLEAU 2.1 – TCC des huiles centrifugées obtenues par DSC.

	Huile 40	Huile 20	Huile 5	Huile 0	Huile -5
TCC (°C)	32,7	15,1	1,3	-3,4	-9,7

2.2 Caractérisation physico-chimique

La caractérisation physico-chimique des fluides a consisté en la détermination de la composition chimique, de la masse volumique et de la distribution en *n*-paraffines contenues dans les fluides. Cette caractérisation nous servira pour le traitement des données obtenues en diffusion des rayons X.

2.2.1 Analyse élémentaire

Méthodes Pour chaque échantillon la teneur en élément C, H, N, O, S est déterminée. La méthode standard ASTM D5291 est utilisée pour la détermination du carbone, de l'hydrogène et de l'azote. La teneur en oxygène est déterminée par pyrolyse à 1100 °C avec formation de CO et détection par infrarouge¹. Concernant le soufre, sa teneur est déterminée par combustion à 1150 °C avec formation du SO₂ et détection infrarouge².

Résultats Les analyses effectuées sur le brut ont montré que les proportions en oxygène, azote et hydrogène étaient faibles. Ainsi, nous avons déterminé uniquement les proportions en carbone et hydrogène dans le cas des huiles centrifugées. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2.2. Les valeurs obtenues pour la teneur en élément carbone sont supérieures à celles attendues pour des molécules saturées, ce qui s'explique par la présence d'autres molécules, en particulier des molécules aromatiques. Pour exemple, les teneurs en carbone et hydrogène pour un alcane C₃₀H₆₂ sont respectivement de 85,7 % et 14,7 %.

TABLEAU 2.2 – Composition chimique du brut et des huiles centrifugées (*n.d.*= non déterminé).

	Brut	Huile 40	Huile 20	Huile 5	Huile 0	Huile -5
C (%m)	86,2	86,0	85,9	86,0	85,5	85,5
H (%m)	13,54	13,55	13,47	13,47	13,28	13,19
O (%m)	0,29	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
N (%m)	0,13	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
S (%m)	<0,1	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d

Concernant les fluides modèles, les analyses ont été effectuées directement sur les cires paraffiniques solides et sur le solvant liquide (Hydroseal), puisque le but est de connaître la proportion de chaque constituant. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 2.3. Les teneurs en élément carbone et hydrogène sont typiques des molécules saturées.

1. Méthode interne SGS MO238 LA2008.

2. Méthode interne SGS MO240 LA2008.

TABLEAU 2.3 – *Composition chimique des cires paraffiniques synthétiques et de l'Hydroseal.*

	Cire A	Cire B	Hydroseal
C (%m)	85,5	85,1	85,4
H (%m)	14,66	14,86	14,37

2.2.2 Masse volumique

Méthodes La masse volumique des échantillons est mesurée pour estimer la masse volumique de la phase liquide en suspension ρ_L en fonction de la température. Les mesures sont effectuées au dessus de la TCC avec un densimètre Anton Paar DMA5000. Pour obtenir les masses volumiques des huiles sous la TCC, les mesures obtenues aux températures supérieures à la TCC sont extrapolées par une fonction linéaire de la température ($\rho = aT + b$).

Résultats Les résultats des mesures de masse volumique ρ effectuées à quelques températures au-dessus de la TCC des huiles modèles et du brut sont présentées dans le Tableau 2.2.2. Sous la TCC, les masses volumiques sont obtenues à partir des mesures effectuées au-dessus de la TCC et de l'extrapolation des droites présentées sur la Figure 2.1.

TABLEAU 2.4 – *Masse volumique du brut et des huiles modèles obtenues expérimentalement (n.d = non déterminé).*

ρ (g/cm ³)	Brut	Huile modèle A	Huile modèle B
à 74 °C	0,7996	n.d	n.d
à 72 °C	0,8012	n.d	n.d
à 70 °C	0,8023	n.d	0,7773
à 68 °C	0,8037	n.d	n.d
à 66 °C	0,8051	n.d	n.d
à 65 °C	n.d	0,7820	n.d
à 64 °C	0,8065	n.d	n.d
à 62 °C	0,8079	n.d	n.d
à 60 °C	0,8092	n.d	n.d
à 58 °C	0,8106	n.d	n.d
à 56 °C	0,8121	n.d	n.d
à 55 °C	n.d	0,78888	n.d
à 54 °C	0,8135	n.d	n.d
à 52 °C	0,8149	n.d	n.d
à 50 °C	0,8163	0,7922	0,7908
à 45 °C	extrapolée	0,7955	n.d
à 40 °C	extrapolée	0,7989	0,7976
à 38 °C	extrapolée	0,8003	n.d
à 30 °C	extrapolée	extrapolée	0,8043
à 20 °C	extrapolée	extrapolée	0,8125

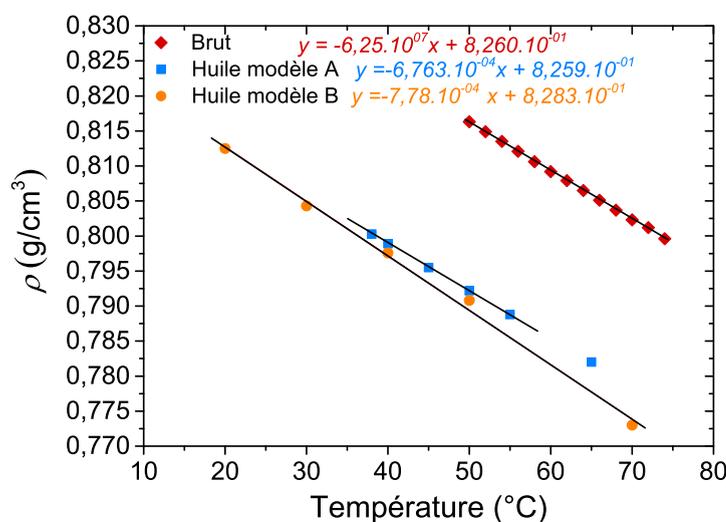


FIGURE 2.1 – Masse volumique de l'huile modèle B et du brut en fonction de la température.

2.2.3 Distribution et quantification des n -paraffines dans le brut

Pour déterminer la distribution en n -paraffines dans le cas des bruts, un fractionnement SARA a d'abord été effectué dans le but de simplifier les matrices initiales qui sont trop complexes.

Fractionnement SARA et analyse GC Le fractionnement SARA permet de séparer le brut en quatre fractions, en fonction de leurs propriétés de solubilités ou de leur affinité avec des matrices de chromatographie. Le brut se décompose alors en composés Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes (SARA).

L'analyse SARA s'effectue en plusieurs étapes. Dans le mode opératoire que nous avons employé, l'ajout d'un excès de n -pentane permet d'obtenir une fraction insoluble qui contient les asphaltènes et les résines lourdes (résidu) puis une fraction soluble dans le n -pentane qui contient les saturés, aromatiques et résines légères. Cet extrait pentane est ensuite séparée en plusieurs familles :

- Un aliquote est injecté en GC pour quantifier les aliphatiques et aromatiques C_{14-} .
- Un autre aliquote est passé en chromatographie liquide pour séparer les composés C_{14+} , en saturés, aromatiques et résines "pentane". Les fractions en saturés et aromatiques sont re-solubilisées et injectées en GC pour quantification.

Au total, on obtient cinq fractions les saturés et aromatiques C_{14-} , les saturés C_{14+} , les aromatiques C_{14+} , les résines et les asphaltènes.

La quantification et la détermination de la distribution en n -paraffines s'effectue à partir de l'analyse GC de l'extrait pentane obtenu qui est moins complexe que le brut réel. Les analyses sont effectuées avec un chromatographe Thermo Scientific Trace 1300

équipé d'un injecteur *on column* et d'une colonne capillaire en silice, recouverte d'un film apolaire de diméthylpolysiloxane (longueur 60 m, diamètre interne 0,32 mm, épaisseur du film 0,25 μm). Les conditions chromatographiques mises en place sont décrites dans le Tableau B.1 en Annexe B.

Résultats Les résultats de l'analyse SARA dans le cas du brut pétrolier sont détaillées dans le Tableau 2.5.

TABLEAU 2.5 – Analyse SARA du brut.

C ₆ -C ₁₄	25,8	%m
Saturés C ₁₄₊	49,7	%m
Aromatiques C ₁₄₊	7,6	%m
Résines	13,2	%m
Asphaltènes	3,6	%m

Le chromatogramme de l'extrait $n\text{C}_5$ analysé est présenté dans la Figure 2.2. À partir de celui-ci, il a été possible d'en déduire la distribution qui est de forme exponentielle décroissante et la proportion de n -paraffines C₇ à C₄₀ (Figure 2.3). Néanmoins, toutes les paraffines qui ont un nombre d'atomes de carbone supérieur à 40 n'ont pas pu être identifiées et quantifiées. Cette méthode nous permet de déduire que la quantité des n -paraffines allant de C₇ à C₄₀ est de 26 %m. Une valeur minimale de la polydispersité σ a pu être déterminée à partir de l'équation 1.18 et vaut 7,2.

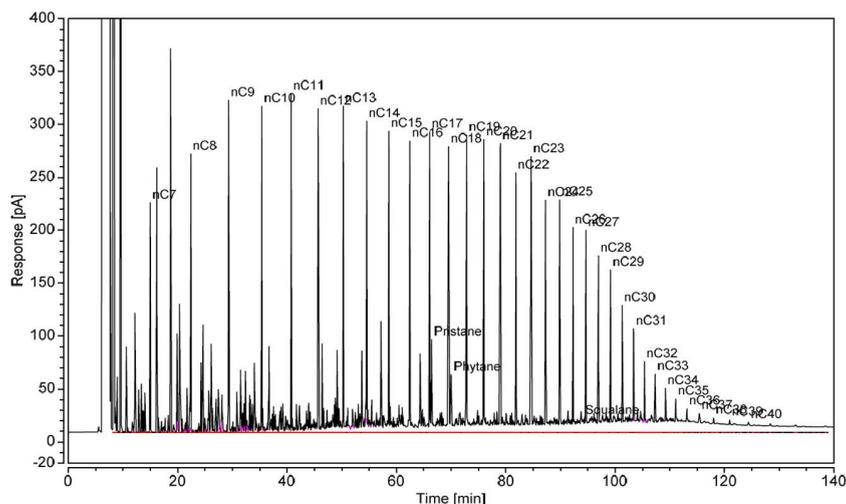
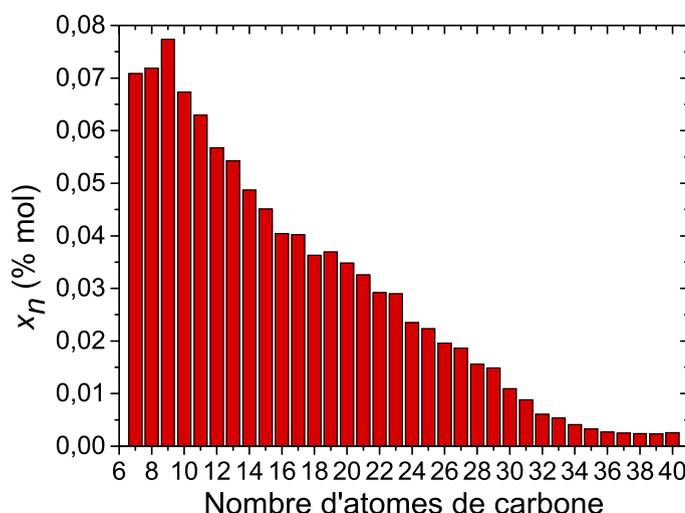


FIGURE 2.2 – Chromatogramme de l'extrait $n\text{C}_5$ représentant la composition du brut pétrolier sans les asphaltènes et une partie des résines.

FIGURE 2.3 – Distribution en *n*-paraffines du brut.

2.2.4 Distribution des *n*-paraffines par HTGC dans les huiles modèles

Méthodes Les distributions en *n*-paraffines des huiles modèles ont été obtenues en distillation simulée par HTGC. L'échantillon, dilué dans du disulfure de carbone (C_{S_2}), est injecté dans un chromatographe Agilent 6890 en phase gazeuse équipé d'un injecteur *on column* et d'une colonne capillaire métallique (longueur 10 m, diamètre interne 0,53 μm , épaisseur du film 0,53 μm) avec une phase stationnaire apolaire (100 % diméthylpolysiloxane). Les composés sont élués avec l'hélium comme gaz vecteur en fonction de leur point d'ébullition et détectés avec un détecteur à ionisation de flamme. Le signal du détecteur est traité par un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition. La température d'ébullition correspondante à chaque % massique de produit élué est calculée à partir d'une courbe d'étalonnage obtenue en injectant un mélange de *n*-paraffines dont les points d'ébullition couvrent le domaine de température d'ébullition de l'échantillon. Les calculs sont effectués par un logiciel utilisant les paramètres définis dans cette méthode. Les conditions chromatographiques mises en place sont décrites dans le Tableau B.2 en Annexe B.

Résultats Les chromatogrammes des huiles modèles obtenus sont présentés sur la Figure 2.4. À partir de ceux-ci, nous en déduisons les distributions en *n*-paraffines des cires A et B qui sont de formes gaussiennes (Figure 2.5). La distribution en *n*-paraffines de la cire B est assez étroite ($\sigma = 2,1$) contrairement au brut, elle va des *n*-paraffines C_{21} à C_{34} . La distribution de la cire A, quant à elle, est un peu plus large ($\sigma = 4,2$), elle va des *n*-paraffines C_{22} à C_{50} .

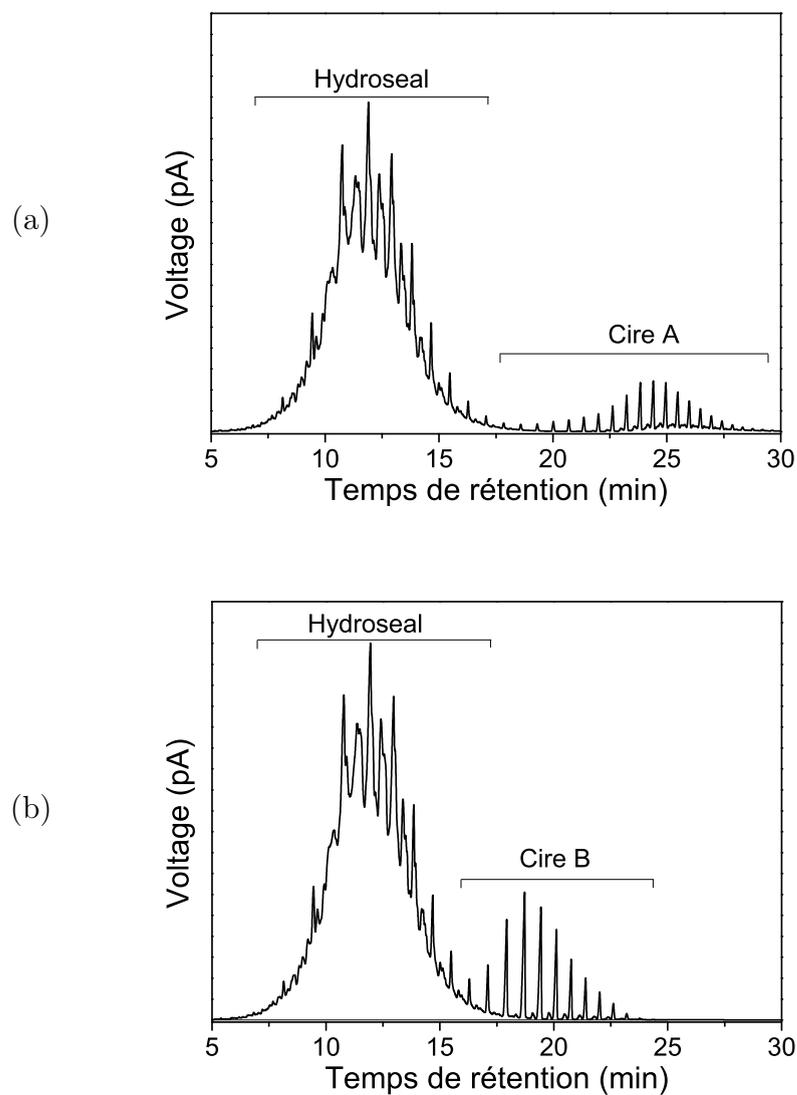
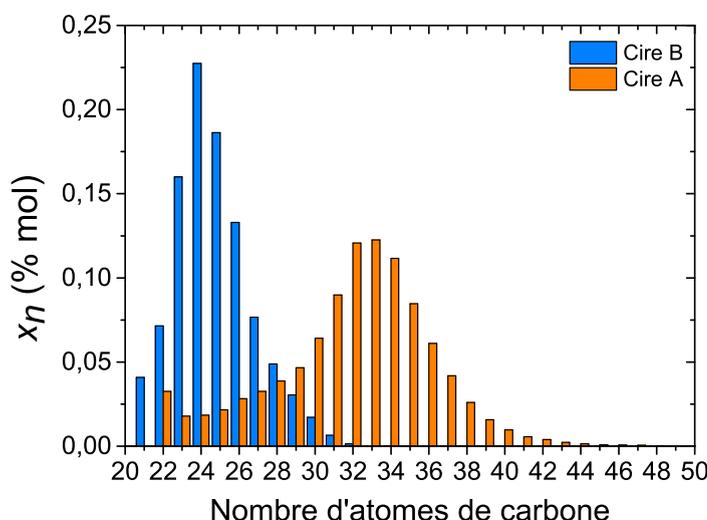


FIGURE 2.4 – Chromatogramme de (a) l'huile modèle A et (b) l'huile modèle B.

FIGURE 2.5 – Distribution en *n*-paraffines des cires A et B

2.3 Caractérisation thermodynamique et rhéologique

La caractérisation thermodynamique consiste à déterminer les TCC et les fractions volumiques des fluides qui seront utilisées ensuite lors des mesures en diffusion de rayons X et de RMN à différentes températures. La rhéologie sera importante lors des expériences sous écoulement puisqu'elle nous permettra d'interpréter les résultats obtenus sur la boucle expérimentale.

2.3.1 Détermination de la TCC et de la courbe de précipitation des *n*-paraffines

Méthodes Les TCC et les courbes de précipitation des *n*-paraffines ont été mesurées avec un calorimètre différentiel à balayage Mettler Toledo DSC1 équipé d'un système de refroidissement qui permet l'accès aux basses températures (-80 °C). L'instrument a été calibré en mesurant la température et la chaleur de fusion de l'indium pur. Pour chaque expérience, 10 mg d'échantillon sont transférés dans un creuset en aluminium qui est par la suite scellé hermétiquement. Lors de chaque expérience, l'échantillon est chauffé à 70 °C, puis maintenu isothermiquement pendant 5 minutes. Ensuite, l'enregistrement est effectué lors du refroidissement de l'échantillon de 70 °C à -80 °C à -2 °C/min.

La courbe de précipitation des *n*-paraffines permet de déterminer la quantité de paraffines qui a cristallisé en fonction de la température. Elle a été calculée à partir de l'excès de chaleur, qui est libérée lors de la précipitation exothermique des paraffines. La somme cumulée de cet excès de chaleur est liée à la quantité de paraffines qui ont précipité d'une température T_i supérieure à la TCC à une température T . En intégrant le pic de cristallisation entre la température initiale T_i et la température de cristallisation finale T_f puis jusqu'à la température T d'intérêt, il est possible de calculer la fraction de cristaux

$X(T)\%$ cristallisés à une température T par selon l'équation :

$$X(T) = \frac{\int_{T_i}^T flowheat dT}{\int_{T_i}^{T_f} flowheat dT} \times 100 \quad (2.1)$$

où v_r est la vitesse de refroidissement appliquée à l'échantillon. Ensuite, en connaissant la masse de paraffines m_p contenu dans le mélange il est possible de remonter à la fraction massique de paraffines cristallisées C_s (%m) par rapport à la masse totale d'échantillon m_{ech} , à cette température T , par la relation suivante :

$$C_s = \frac{X(T) \times m_p}{m_{ech}} \quad (2.2)$$

Résultats Les TCC des fluides ont été précisées en début de chapitre (voir section 2.1.1). Tous les thermogrammes des huiles étudiées sont présentés dans l'Annexe A. Nous présentons sur la Figure 2.6, les courbes de précipitations du brut et des huiles modèles. Dans le cas du brut, nous avons considéré la fraction massique totale des paraffines comme étant égale à 26 %m. Pour les huiles modèles, les fractions massiques en paraffines sont calculées à partir des masses introduites pour la préparation du mélange, c'est-à-dire 5 %m pour l'huile modèle A et 10 %m pour l'huile modèle B. Les fractions massiques C_s déterminées à chaque température vont nous permettre de calculer la fraction volumique ϕ en cristaux de paraffines. En effet, les fractions volumiques ϕ ($\phi = V_s/V_T$ avec V_s comme étant le volume de solide et V_T le volume total) sont obtenues à partir de la fraction massique C_s , de la masse volumique ρ et de la masse volumique du solide ρ_s . Les masses volumiques ρ sont connues (Tableau 2.4). La masse volumique des n -paraffines ρ_s est considérée comme étant égale à 0,9 g/cm³ [59, 72].

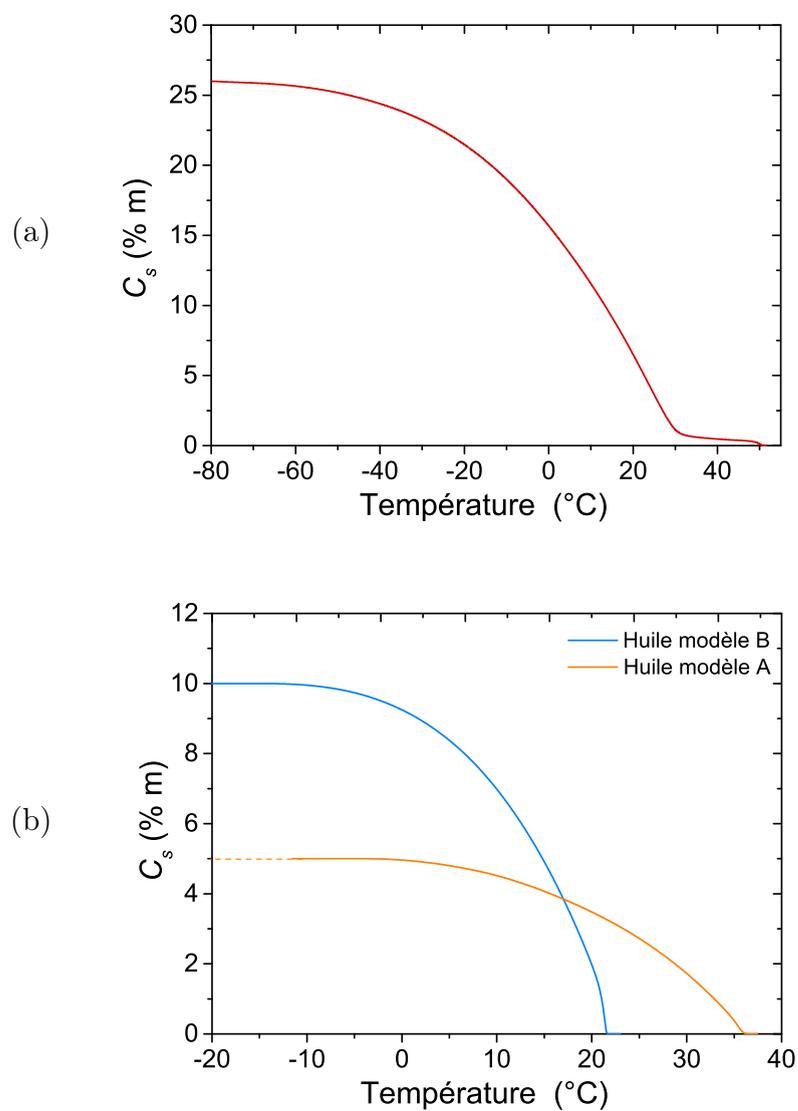


FIGURE 2.6 – Courbes de précipitation des *n*-paraffines dans (a) le brut et (b) les huiles modèles A et B.

2.3.2 Comportement rhéologique

Les mesures de rhéologie ont été effectuées à l'aide d'un rhéomètre AR2000 de TA Instruments équipé d'un système Peltier pour le contrôle de température et d'une géométrie Couette dans laquelle l'échantillon est placé dans l'entrefer de deux cylindres (Figure 2.7). Seule l'huile modèle A a été caractérisée puisque c'est l'huile qui sera utilisée lors des expériences sur la boucle d'écoulement.

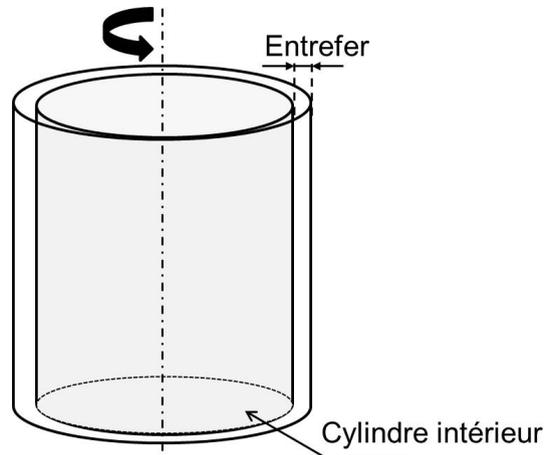


FIGURE 2.7 – *Schéma de principe de la géométrie Couette utilisée pour les mesures de rhéologie.*

Le protocole suivi pour les mesures de rhéologie est décrit dans la Figure 2.8. Avant chaque mesure, l'échantillon est chauffé à l'étuve à 70 °C pendant 1 nuit puis mélangé pendant environ 1 minute afin d'effacer son passé thermique et mécanique. Ensuite, environ 12 mL d'échantillon sont déposés dans l'entrefer de la géométrie qui est chauffée à 60 °C pendant 5 min. Dans le pipeline, cette phase correspondrait à l'instant initial où le fluide près de la paroi est encore à la température de réservoir. Puis, l'échantillon est refroidi à 1 °C/min jusqu'à atteindre la température finale de 20 °C (ou 30 °C), en le cisillant à un taux de cisaillement constant $\dot{\gamma}$. Dans le pipeline, cette étape correspondrait au moment où le fluide en écoulement subit le refroidissement jusqu'à atteindre la température de paroi. La viscosité apparente à la vitesse de cisaillement imposée est suivie au cours du refroidissement. À la fin de cette étape, la température est maintenue constante et le réseau de cristaux de *n*-paraffines se forme. La courbe d'écoulement s'effectue à cette température finale, maintenue constante. Elle consiste à imposer une rampe de vitesse de cisaillement pour permettre de caractériser le comportement rhéologique du fluide à cette température.

Le protocole défini nous permet d'obtenir les courbes de viscosités apparentes du fluide en fonction de la température à différents taux de cisaillement imposé (Figure 2.9a). Puis d'obtenir les courbes d'écoulement de l'échantillon (Figure 2.9b). Les vitesses de cisaillement choisies pour ces caractérisations rhéologiques sont représentatives des conditions d'écoulement attendues dans la boucle d'écoulement (voir section 2.7.1.2), de façon à pouvoir mieux interpréter les phénomènes observés.

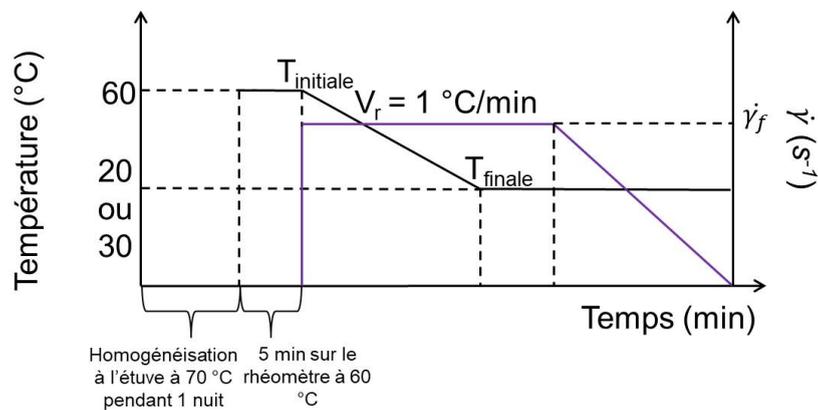


FIGURE 2.8 – *Protocole expérimental suivi pour les caractérisations rhéologiques.*

Les courbes de viscosités obtenues montrent qu'au fur et à mesure que la température diminue la viscosité augmente. Lorsque la température est supérieure à la TCC (détectée par DSC), la viscosité est la même quel que soit le taux de cisaillement imposé. Le fluide se comporte alors comme un fluide Newtonien dont la viscosité suit loi d'Arrhénius (équation 1.5) dans les régions où la température est supérieure à la TCC. Lorsque la température devient inférieure à la TCC, la viscosité augmente de manière importante et n'est pas la même pour tous les taux de cisaillement. En effet, plus le taux de cisaillement appliqué augmente et plus la viscosité diminue. Le fluide se comporte alors comme un fluide non Newtonien dans la région où les températures sont inférieures à la TCC. Ce changement abrupt de viscosité est lié à la cristallisation des *n*-paraffines dans le milieu. Toutes ces observations concordent bien avec ce qui a été vu dans la littérature en ce qui concerne le comportement rhéologique des huiles paraffiniques (voir section 1.1.4.2)

À partir des courbes d'écoulement, nous pourrions, a priori, déterminer la contrainte seuil du fluide. Or, à partir des mesures effectuées, elle apparaît comme étant très faible (≈ 1 Pa). L'huile modèle A se comporte comme un fluide rhéofluidifiant et sa viscosité apparente peut être modélisée par le modèle de Herschel-Bulkley (équation 1.4).

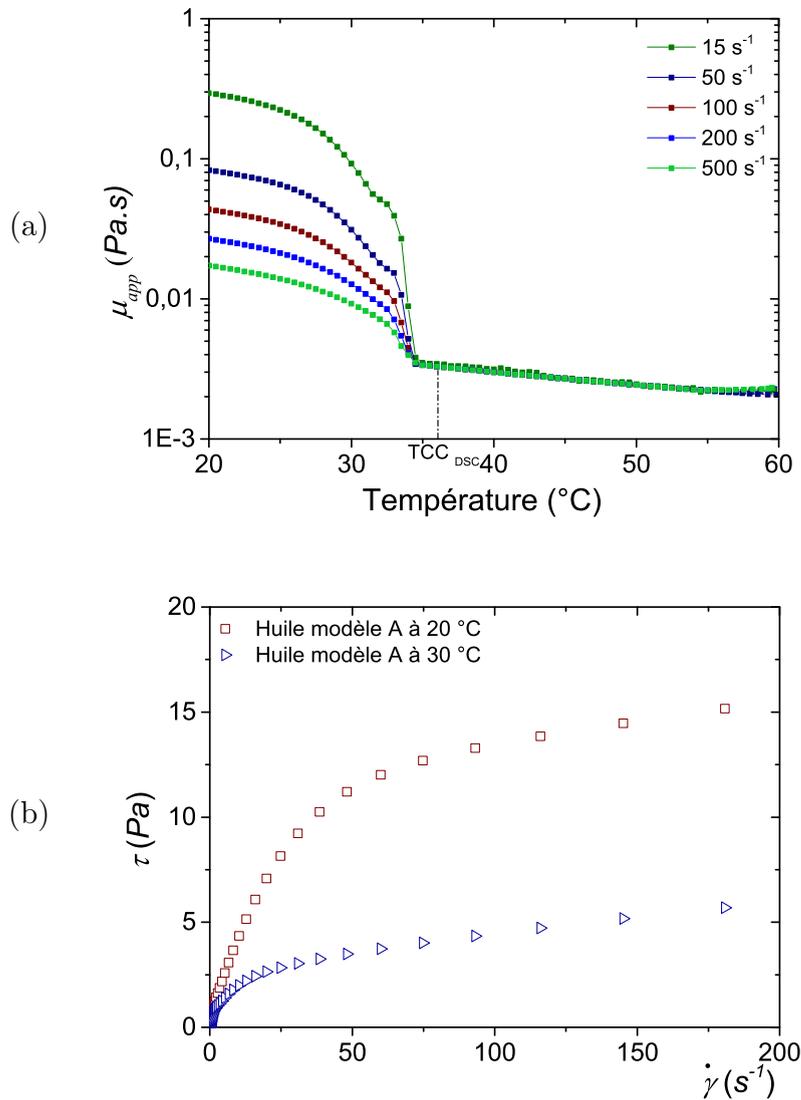


FIGURE 2.9 – (a) Impact de la température sur la viscosité apparente de l'huile modèle A à différents taux de cisaillement imposé (entre 15 et 500 s^{-1}) (b) Courbe d'écoulement de l'huile modèle A obtenue dans la phase finale de stabilisation du protocole expérimentale (à 20 °C et 30 °C)

2.4 Microscopie optique

Méthode d'observation La méthode d'observation en microscopie optique en lumière polarisée consiste à chauffer et refroidir l'échantillon avec une rampe de température contrôlée jusqu'à observer l'apparition des cristaux de paraffines. La visualisation des cristaux est possible grâce à la présence de deux filtres polarisants (respectivement polarisateur et analyseur), placés sur le microscope. En effet, les cristaux de paraffines anisotropes dépolarisent la lumière et pourront laisser la lumière traverser l'analyseur. Les cristaux apparaîtront alors à travers l'analyseur tandis que la phase liquide (non cristalline) restera noire puisqu'elle ne laissera passer aucune lumière [27].

Protocole expérimental Les observations de microscopie en lumière polarisée ont été effectuées sur un microscope Olympus BH2 UMA équipé des deux filtres polarisants, précédemment décrits, ainsi que d'une caméra AxioCam 305. Les échantillons sont placés sur une platine Linkam dont on peut contrôler la température et la vitesse de refroidissement. Le dispositif est représenté sur la Figure 2.10. Avant chaque observation, les échantillons ont été préchauffés au-dessus de la TCC $+20$ °C, remplis dans des capillaires en verre d'une section transversale de $0,2$ mm \times 4 mm et ont été scellés aux deux extrémités avec de la colle. Les images ont été enregistrées en utilisant des objectifs différents ($\times 10$, $\times 20$). Lors des mesures, la température a d'abord été augmentée à une température $T_i > TCC$ puis maintenue constante pendant 5 minutes et enfin diminuée à une température $T_f < TCC$ à une vitesse de -10 °C/min. La température finale T_f a été maintenue constante et les images ont été prises pendant cette période isotherme.

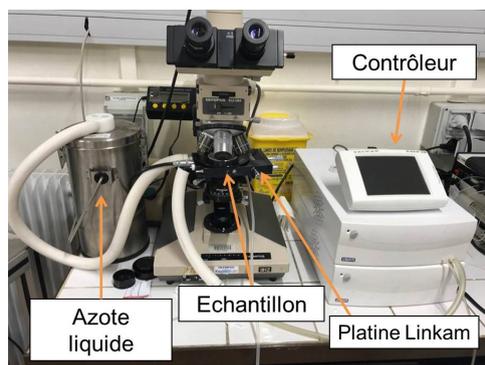


FIGURE 2.10 – *Dispositif expérimental utilisé pour la microscopie optique en lumière polarisée.*

2.5 La diffusion de rayons X

La technique de diffusion de rayons X aux petits angles (Small Angle X-ray Scattering) est une technique qui permet de décrire l'organisation de la matière sur des échelles allant de 1 Å à 1 μ m. Cette gamme de taille en fait un outil adapté pour l'étude de la cristallisation des paraffines et son utilisation va nous permettre d'obtenir des informations

concernant la géométrie des cristaux de paraffines (structure cristalline, forme, taille) ainsi que des informations concernant les interactions entre les cristaux.

2.5.1 Notions de base

Dans le cadre d'une expérience de diffusion, nous considérons un rayonnement incident, d'intensité I_0 , et de vecteur d'onde \vec{k}_i ($\|\vec{k}_i\| = 2\pi/\lambda$ où λ correspond à la longueur d'onde du faisceau incident). Le phénomène de diffusion correspond au changement de direction de propagation d'une partie du rayonnement incident I_0 , lorsqu'il se trouve en contact avec la matière. Lors de la traversée de l'échantillon, l'autre partie du rayonnement est transmise sans changement de direction. Les photons diffusés sont collectés sur le détecteur et forment une image appelée image ou figure de diffusion 2D. Sur cette image l'intensité diffusée des photons est représentée en fonction du vecteur de diffusion q . La Figure 2.11 schématise le principe d'une expérience de diffusion de rayonnement à petits angles.

Dans le cadre de la diffusion de rayons X aux petits angles, le module du vecteur d'onde du rayonnement diffusé \vec{k}_s est égal au module du vecteur d'onde incident \vec{k}_i . Nous définissons donc le vecteur de diffusion \vec{q} , comme étant égal à $(\vec{k}_s - \vec{k}_i)$ avec pour module $\frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$ (nm^{-1}) (où 2θ est l'angle de diffusion).

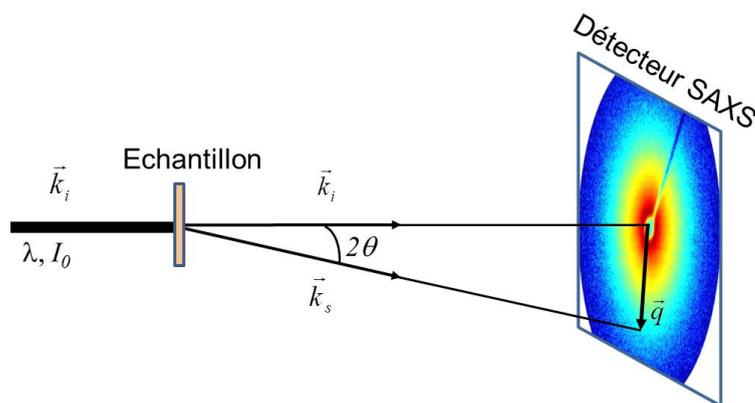


FIGURE 2.11 – Schéma de principe d'une expérience de diffusion de rayonnement à petits angles.

Le vecteur de diffusion q correspond à une sonde inverse de longueur. Dans le cas d'une structure périodique, chaque valeur de q donnée correspond à une distance de répétition d de l'espace réel qui s'obtient par la relation suivante : $q = 2\pi/d$. Par conséquent, pour une position de pic obtenu en diffusion, nous pouvons calculer dans l'espace réel, la distance d de répétition entre les motifs cristallins.

2.5.2 Diffusion par un atome

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques avec une longueur d'onde de l'ordre de l'angström. La diffusion qui est issue de l'interaction entre le photon et le

cortège électronique de l'atome est isotrope et son amplitude, proportionnelle au nombre d'électrons de l'atome, varie comme le numéro atomique Z de cet atome. Une longueur de diffusion peut être associée à chaque électron et vaut $b_e = 0,281 \times 10^{-12}$ cm. La longueur de diffusion d'un atome i s'écrit $b_i = Z_i \times b_e$. Les longueurs de diffusion du carbone et de l'hydrogène ainsi que leurs numéros atomiques respectifs sont données dans le Tableau 2.6 :

TABLEAU 2.6 – Longueur de diffusion et numéro atomique pour les rayons X du carbone et de l'hydrogène.

Atome	b_i (cm)	Z
C	$1,69 \times 10^{-12}$	6
H	$2,81 \times 10^{-13}$	1

2.5.3 Expression générale de l'intensité diffusée

Dans le cas d'un système biphasique constitué de particules monodisperses distribuées dans l'espace, l'équation générale décrivant l'intensité diffusée par les particules dans le solvant peut s'écrire de la manière suivante :

$$I(q) = N_p \Delta \rho_d^2 v^2 P(q) S(q) \quad (2.3)$$

où N_p est la densité par unité de volume, v est le volume d'une particule. N_p peut s'écrire ϕ/v où ϕ est la fraction volumique de la particule. $P(q)$ est le facteur de forme, qui est une fonction de la forme et de la taille de la particule [$P(0)=1$].

$S(q)$ est le facteur de structure décrivant la corrélation de la position des particules résultant de leurs interactions mutuelles. Pour des systèmes concentrés, le facteur de structure donne des informations structurales significatives à une échelle de longueur supérieure à la taille typique R_G des objets diffusants, autrement dit à des valeurs de q inférieures à $\approx R_G^{-1}$. Pour des valeurs de q beaucoup plus grandes que R_G^{-1} , $S(q)$ tend vers 1.

$\Delta \rho_d$ est le terme de contraste. Dans le cadre des expériences par diffusion de rayons X, il représente la variation de contraste électronique entre les particules et le solvant. Il sera défini plus précisément à la section 2.5.4.1.

2.5.4 Interprétation de l'intensité diffusée

2.5.4.1 Terme de contraste

Le terme de contraste $\Delta \rho_d$ correspond à une différence de densité de longueur de diffusion ρ_d entre les particules et le solvant. Il est obtenu à partir de la composition élémentaire du solvant et des particules. La densité de longueur de diffusion ρ_d (SLD) des particules ou du solvant s'écrit selon l'équation suivante :

$$\rho_d = \frac{1}{V_{cc}} \sum_1^n n_i b_i \quad (2.4)$$

où V_{cc} est un volume représentatif d'une phase, b_i la longueur de diffusion d'un atome i , n est le nombre d'atomes distincts d'une phase et n_i est le nombre d'atomes i dans le volume considéré V_{cc} .

2.5.4.2 Lois caractéristiques en fonction de q

La courbe de diffusion aux petits angles obtenue peut être divisée en trois domaines qui permettent de remonter à plusieurs informations caractéristiques du milieu étudié telles que la taille, la forme et le rapport surface sur volume des objets diffusants dans le solvant.

1. **Domaine de Guinier** : pour les systèmes dilués, aux petites valeurs de q ($q < 1/R_G$), la loi de Guinier permet d'estimer le rayon de giration R_G des particules et d'extrapoler les intensités expérimentales à $q \rightarrow 0$.
2. **Domaine intermédiaire** : pour les systèmes dilués, les valeurs intermédiaires de q renseignent, en général, sur le facteur de forme de l'objet. Dans ce domaine, la variation de l'intensité de diffusée $I(q)$ peut suivre une loi de puissance définie comme :

$$I(q) \approx q^{-\alpha} \quad (2.5)$$

où α est reliée à la dimensionnalité de structure de l'objet. Dans le régime dilué, $\alpha = 1$ dans le cas de bâtonnets et 2 dans le cas de plaquettes/lamelles ou de disques.

3. **Domaine de Porod** : aux grandes valeurs de q ($q > 1/l$), où l est la plus petite dimension de la particule, le vecteur d'onde q sonde l'interface entre la particule et le solvant. Pour des surfaces bien définies et lisses avec une transition abrupte de densité électronique, l'intensité suit une loi de puissance ($I(q) \approx A.q^{-4}$) à partir de laquelle il est possible de déterminer la surface totale S développée par les particules dans un volume donné V par l'équation suivante :

$$I(q \rightarrow \infty) = \Delta\rho_d^2 \frac{2\pi}{q^4} \left[\frac{S}{V} \right]_{SAXS} \quad (2.6)$$

Le rapport surface/volume $[S/V]$ peut également être écrit de la façon suivante :

$$\left[\frac{S}{V} \right]_{SAXS} = \frac{s}{v} \times \phi \quad (2.7)$$

où s et v représentent respectivement la surface et le volume d'une particule. ϕ est la fraction volumique de solide.

2.5.4.3 Expression du facteur de forme

Le facteur de forme $P(q)$ défini dans l'équation 2.3 peut être exprimé de plusieurs façons en fonction de la forme des particules et du domaine de q considéré. Dans le cas où les objets sont en forme de disques, de hauteur totale $2H$ et de rayon R , dans le domaine de q où $qH \leq 1$ et $qR \gg 1$, le facteur de forme est défini par l'expression :

$$P(q) = \frac{2v}{(qR)^2} \exp\left(-\frac{(qH)^2}{3}\right) \quad (2.8)$$

Dans le cas de systèmes dilués, si une polydispersité d'épaisseur est considérée, l'équation 2.3 peut être écrite comme suit :

$$I(q) = \Delta\rho_d^2 N_p \int_{H_{min}}^{H_{max}} f(H)v(H)^2 P(q, H) dH \quad (2.9)$$

Avec $f(H)$ comme étant la fonction de distribution log-normale avec σ la polydispersité d'épaisseur variable et μ la hauteur moyenne du disque plat :

$$f(H) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(H/\mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.10)$$

2.5.5 Le WAXS

Au delà du domaine de q étudié par le SAXS, le Wide Angle X-Ray Scattering (WAXS) a été également employé de manière à sonder des domaines de tailles plus grands.

Généralités Dans le domaine WAXS, le vecteur de diffusion q sonde les distances inter-atomiques et la théorie générale de la radiocristallographie s'applique. La position des pics de Bragg permet d'identifier le réseau cristallin et la nature de la phase cristalline, tandis que les intensités des pics permettent d'estimer la concentration des phases. Dans le cas de système cristallin orthorhombique, l'équation 2.11 qui relie l'indice de Miller hkl et la distance inter-réticulaire d_{hkl} correspondant à la famille de plan (hkl) , permet de remonter aux paramètres de maille a , b et c du système.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.11)$$

Taille des domaines cristallins Parmi les nombreux paramètres qui pourraient être déduits des mesures WAXS, la taille des domaines cristallins S_{hkl} , dans une direction perpendiculaire au plan atomique hkl , est d'un intérêt primordial. En effet, comme ils représentent la taille d'un cristal "parfait" (sans défauts cristallins), ils donnent une valeur minimale de la taille des particules dans la direction considérée. Ces tailles sont déduites à partir de la relation de Scherrer qui relie la largeur à mi-hauteur $FW(S)_{hkl}$ du pic de Bragg (hkl) considéré et de la largeur à mi-hauteur de la raie provenant de l'instrument $FW_{instr.}$:

$$S_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{(\sqrt{FW(S)_{hkl}^2 - FW_{instr.}^2}) \cos(\theta_{hkl})} \quad (2.12)$$

Le paramètre $FW_{instr.}$ est généralement évalué en utilisant la mesure WAXS d'un cristal "parfait" dont on extrait, du pic de Bragg, la largeur à mi-hauteur situé dans la même plage angulaire que l'échantillon d'intérêt.

2.5.6 Protocoles expérimentaux

2.5.6.1 Mesures SAXS-WAXS

Équipement Les expériences ont été réalisées sur le banc SAXS-WAXS disponible au laboratoire IFPEN. Celui-ci a été aménagé de manière à pouvoir effectuer les expériences de diffusion réglées en température. Le banc SAXS-WAXS est équipé d'une anode tournante en cuivre générant un faisceau de photons dont la longueur d'onde est $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$. Le faisceau est collimaté par deux paires de fentes anti-diffusantes (Xenocs) avant de traverser l'échantillon. Lorsque le faisceau traverse l'échantillon, une petite partie est diffusée et captée simultanément par deux détecteurs bidimensionnels (2D) SAXS et WAXS (respectivement Rigaku et Xenocs). Cette conception permet d'effectuer les mesures SAXS et WAXS de manière simultanée sur le même volume d'échantillon. La distance échantillon-détecteur est modulable et permet de travailler sur un large domaine de q de près de trois ordres de grandeurs allant de $6 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ à $4,3 \text{ \AA}^{-1}$.

Procédure de traitement de données Chaque coordonnée de pixel de l'image 2D obtenue est convertie en vecteur d'onde q à l'aide d'échantillons de référence : le Behenate d'Argent (AgBe) et le l'Hexaborure de Lanthan (LaB_6) respectivement pour le SAXS et le WAXS [81]. Ces échantillons de référence ont également été utilisés pour évaluer $FW_{instr.}$ dans l'équation 2.12. Les intensités diffusées sont normalisées par l'épaisseur de l'échantillon, le temps de mesure et la transmission. L'intensité des capillaires vides ainsi que celles des liquides, Hydroseal et huiles centrifugées (au-dessus de leurs TCC), normalisées par leurs fractions volumiques ont été soustraites à chaque courbe de diffusion. Enfin, le Lupolen a été choisi comme étalon pour convertir les intensités en unités absolues (cm^{-1}) [73].

2.5.6.2 Environnement échantillon

Épaisseur de l'échantillon L'épaisseur de l'échantillon analysé doit être optimisée de manière à avoir un nombre de photons diffusés $N(q)$ suffisamment important sans que pour autant le faisceau ne soit atténué par une épaisseur d'échantillon x trop grande :

$$N(q) \approx x \exp(-\mu_{lin}x) \quad (2.13)$$

Lorsque le rayonnement X d'intensité I_0 , traverse la matière pure et homogène d'épaisseur x , la perte relative d'intensité s'écrit selon la relation suivante : $I_t = I_0 \exp(-\mu_{lin}x)$ où μ_{lin} représente le coefficient d'absorption linéaire, qui dépend de la longueur d'onde du rayonnement et qui se calcule à partir de la composition chimique de l'échantillon. La transmission T_r de l'échantillon correspond au rapport de l'intensité transmise et de l'intensité incidente mesurées expérimentalement : $T_r = I_t/I(0)$. Elle peut également se calculer par la loi de Beer-Lambert : $T_r = \exp(-\mu_{lin}x)$. Pour que xT_r soit maximal, il faut que $x = 1/\mu_{lin}$ pour ainsi se rapprocher de $T_r = \exp(-1) = 0,37$.

Pour les huiles, μ_{lin} est environ égale à 5 cm^{-1} . Ainsi, l'épaisseur optimale d'échantillon traversée doit être égale à environ 2 mm.

Conditionnement des échantillons Pour les mesures, chaque échantillon est placé dans un capillaire en verre d'environ 1,5 mm de diamètre, scellé à son extrémité à la flamme. Cette épaisseur est convenable puisqu'elle est proche de l'épaisseur optimale et adaptée au support d'échantillon utilisé. Le remplissage du capillaire se fait à chaud ($T > T_{CC}$). Le capillaire est ensuite placé sur le plot d'argent d'une platine Linkam (HFS350V-MU, Linkam) dont on peut contrôler la température grâce à des rampes de température.

Le plot d'argent est percé en son centre pour laisser passer le faisceau de rayons X incident. La platine est positionnée verticalement sur un support mobile dans les deux directions perpendiculaires à l'axe de propagation du faisceau et commandé par des moteurs. Ainsi, il est possible de positionner le faisceau soit :

- Sur l'échantillon pour mesurer l'intensité transmise I_t et l'intensité diffusée $I(q)$,
- En dehors de l'échantillon pour mesurer l'intensité incidente I_0 .

Contrôle de la température Le capillaire est mis en contact avec le plot d'argent de manière à ce que le chauffage et le refroidissement s'effectuent de manière homogène. Les mesures étant effectuées sur un petit volume, le transfert thermique est bien contrôlé et la température appliquée à l'échantillon sera la même que la température appliquée au plot d'argent. Le plot contient un circuit d'azote liquide et une résistance qui permet de réguler la température entre -180 °C et 450 °C . Avant chaque mesure, l'échantillon est chauffé pendant quelques minutes sur le plot à $T_{CC} + 20\text{ °C}$ puis est refroidi à une vitesse de -10 °C/min . L'ensemble du dispositif expérimental (Figure 2.12) a été placé dans une cage sous vide pour éviter toute condensation ou givre sur les capillaires des parois lors du refroidissement.

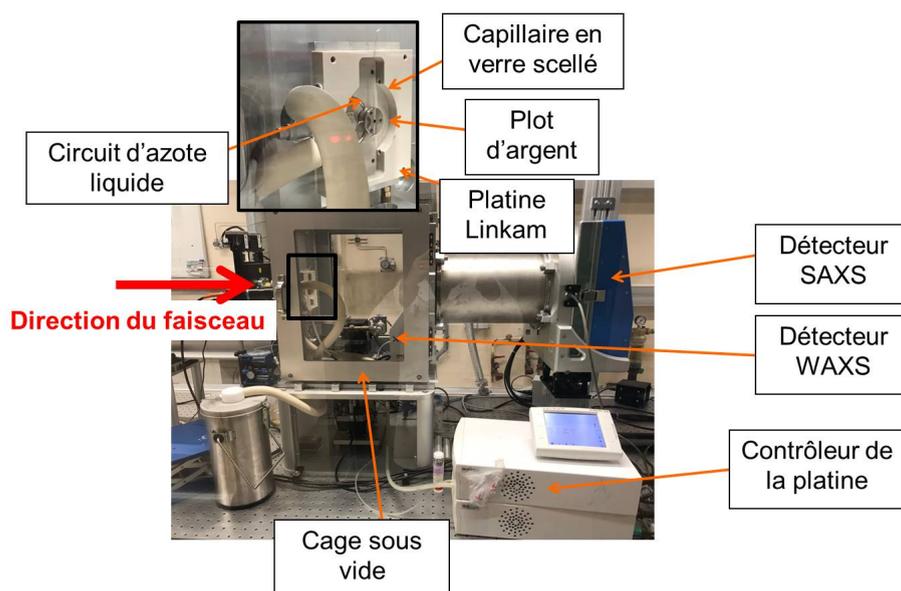


FIGURE 2.12 – Montage SAXS, platine Linkam pour les mesures des fluides paraffiniques en température.

2.6 La relaxométrie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La relaxométrie par RMN va permettre de déterminer la porosité de différents milieux poreux par la mesure du volume de fluide confiné et d'accéder aux paramètres structuraux relatifs au milieu poreux (rapport Surface/Volume des pores). Le réseau de cristaux formé lors de la cristallisation des paraffines peut être associé à un réseau poreux et peut être étudié en utilisant la technique RMN. Ce réseau poreux est constitué de tailles de pores distinctes qui peuvent être mises en évidence par les mesures de T_2 . En effet, les différentes distributions de T_2 obtenues après les mesures donnent des informations sur le confinement du liquide au sein des pores. Les deux méthodes qui seront utilisées lors de l'étude de la cristallisation des paraffines en volume et en écoulement seront respectivement la relaxométrie et l'imagerie IRM.

2.6.1 Principe de la relaxométrie

Le principe se base sur la mesure de la décroissance d'aimantation nucléaire M des protons d'un milieu lorsque celui-ci est placé dans un champ magnétique et soumis à une impulsion de radiofréquence (RF). Lorsque le milieu est placé entre les aimants du spectromètre, l'aimantation M va s'aligner avec le champ statique (Figure 2.13a). La mesure consiste à perturber cet état stable par une impulsion radiofréquence qui bascule l'aimantation M dans le plan transverse au champ B_0 (Figure 2.13b) puis à l'arrêt de l'impulsion nous suivons le retour de l'aimantation des protons vers leur état d'équilibre, c'est-à-dire, alignée selon le champ B_0 (Figure 2.13c).

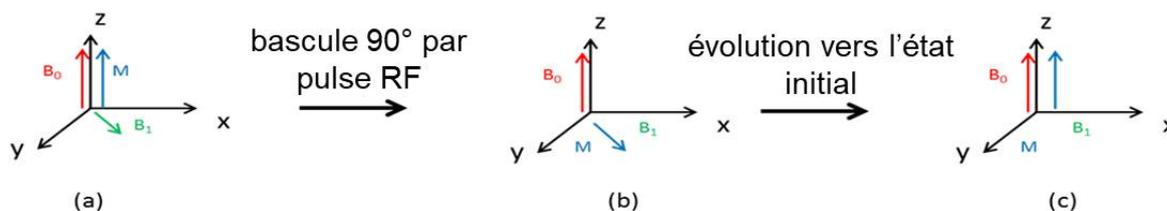


FIGURE 2.13 – Principe de séquence de pulse pour déterminer le temps de relaxation T_2 . (a) au repos l'aimantation est alignée avec le champ B_0 , (b) l'aimantation est basculée dans le plan xy par un pulse radiofréquence, (c) après le pulse radiofréquence, l'aimantation relaxe pour se réaligner avec le champ B_0 .

En relaxométrie il est possible de mesurer deux temps caractéristiques T_1 et T_2 . Les temps de relaxation longitudinal (T_1) et transversal (T_2) sont associés respectivement à :

- T_1 : la cinétique de retour à l'équilibre de la composante M_z par rapport à l'axe z ,
- T_2 : la cinétique de disparition de la composante M_{xy} par rapport au plan xy

Les temps T_1 et T_2 sont égaux dans le cas d'un liquide mais différents dans le cas d'un solide. Pour mesurer ces temps, nous utiliserons une série d'impulsions appelées séquences. Dans le cadre de cette thèse, nous mesurerons seulement les temps de relaxation T_2 et utiliserons la séquence CPMG (Carr Purcell Meiboom Gill) modifiée.

2.6.2 La séquence CPMG modifiée

La séquence CPMG (Figure 2.14) permet de calculer une distribution de temps de relaxation T_2 dans un fluide. Elle commence après une impulsion $\pi/2$ et une impulsion π . L'impulsion $\pi/2$ permet de créer une aimantation transversale dans le plan xOy . L'impulsion π permet d'inverser le déphasage sans modifier le sens de rotation afin de réaligner les spins selon l'axe y . Entre l'impulsion π et le début de la mesure appelée l'écho nous fixons un certain temps d'attente notée τ . La mesure commence après un temps appelé temps d'écho (T_E) et qui correspond à 2τ avec τ qui varie entre $50 \mu s$ et $150 \mu s$. Le nombre d'écho est réglable et permet d'enregistrer plus ou moins de points au cours de la relaxation. Il est fixé à 20 000. Cette séquence est rapide. Le nombre de scans (NS) qui permet d'avoir un rapport signal sur bruit satisfaisant a été fixé à 16. Le délai de relaxation (RD) correspond au temps d'attente entre deux scans. Pour mesurer l'intégralité du signal de l'échantillon, il faut que la relaxation soit finie à la fin d'un scan. Ainsi, RD doit être supérieur $5 \times T_1$ où T_1 est le temps de relaxation longitudinal le plus long de l'échantillon. Dans un fluide $T_1 = T_2$ et pour un processus aux interfaces $T_2 < T_1$. Le RD a été fixé à 7 s pour nos mesures.

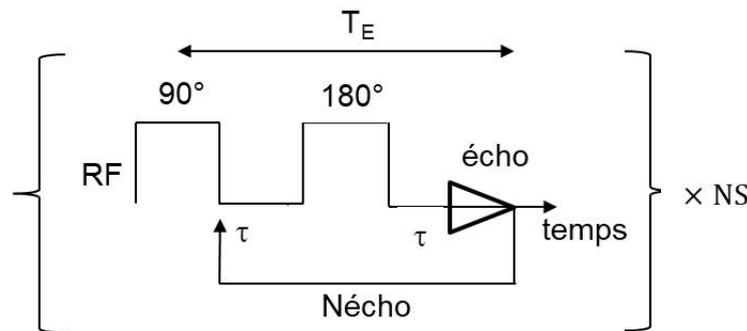


FIGURE 2.14 – Séquence CPMG.

2.6.3 Expression du T_2 et de l'aimantation

La décroissance de l'aimantation $M(t)$ mesurée par le T_2 résultent essentiellement des interactions solide-liquide et liquide-liquide qui existent entre les spins des molécules qui explorent l'espace des pores par diffusion. La diffusion moléculaire conduit à un échange entre la surface et le liquide en volume [8]. En supposant une relaxivité de surface uniforme et un échange rapide entre le liquide et toutes les surfaces des cristaux, le temps de relaxation T_2 peut être exprimé comme suit [48] :

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{2B}} + \rho_2 \left[\frac{S}{V} \right]_{RMN} \quad (2.14)$$

où T_{2B} est le temps de relaxation transversal du liquide en volume, V et S sont respectivement le volume et la surface de l'espace total des pores. ρ_2 est la relaxivité de surface (m^2/s). Il est lié à la dynamique près de l'interface. Pour un réseau de pores uniforme, V/S donne une estimation de la taille des pores.

En présence d'une distribution des tailles de pores et dans le régime d'échange moléculaire rapide entre le volume et la surface dans chaque pore et non pas entre les pores, la décroissance de l'aimantation mesurée $M(t)$ s'écrit comme la somme d'exponentielles décroissantes :

$$M(t) = \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{T_{2i}}\right) \quad (2.15)$$

où, A_i est le nombre de spins associés à un temps de relaxation T_{2i} . Les distributions des temps de relaxation T_2 sont obtenues en traçant une courbe $A(T_2)$ estimée à 200 valeurs discrètes T_{2i} prédéfinies.

L'aimantation totale $M(t = 0)$ représente la quantité totale de spins. En pratique, il est possible de détecter seulement les spins qui ont un temps de relaxation suffisamment long : c'est le cas du liquide en volume. Au contraire, dans le cas de solides, les temps de relaxation sont très courts et la détection de l'aimantation associée à ces spins dépendra du spectromètre et de ses caractéristiques. Par exemple, lors de nos mesures de CPMG effectuées à 20 MHz nous ne pouvons pas détecter l'aimantation associée aux cristaux de paraffines qui ont un temps de relaxation T_2 de 70 μs [69].

2.6.4 Protocole expérimental

Équipement Les expériences RMN ont été menées sur un spectromètre Oxford Instrument bas champs (*MQR GeoSpec core analyzers : 20 MHz*). L'instrument est équipé d'une sonde de 18 mm de diamètre. Des tubes de verre adaptés à la sonde RMN de 18 mm sont remplis avec environ 1 g d'échantillon, puis placés dans la sonde RMN. L'azote est utilisé pour chauffer et refroidir l'échantillon. Pour contrôler la température de l'échantillon, le spectromètre est connecté à un contrôleur VT (*Variable Temperature*) couplé à un système et un équipement de refroidissement à basse température *FTS* qui permet d'effectuer des mesures à des températures allant de 80 °C à -20 °C. La circulation d'un flux d'air permet de maintenir la température constante. Pour vérifier que la température de l'échantillon est stable, l'évolution de l'aimantation $Mxy(t)$ est suivie, en fonction du temps, après plusieurs échos de Hahn (un écho de Hahn est une séquence CPMG avec $N_{\text{echo}}=1$). La température de l'échantillon est considérée comme stable lorsque l'aimantation est constante. Le temps de stabilisation est d'environ 30-45 minutes.

Procédure de traitement de données Les distributions T_2 des temps de relaxation ont été calculées à l'aide d'un logiciel propriétaire MEA (*Multi-Exponential-Analysis*) de l'IFPEN. Le logiciel effectue une transformée inverse de Laplace du signal brut. Pour exemple, dans la Figure 2.15a, nous représentons le signal brut décroissant obtenu après une séquence CPMG de 20 000 échos sur l'huile modèle A à haute température (au-dessus de la TCC). La Figure 2.15b, représente le signal inversé par la transformée de Laplace. Cette inversion permet d'obtenir la distribution en T_2 de l'échantillon mesuré. Pour l'huile modèle, à haute température, un seul pic à 1 s est détecté après inversion. Un petit pic à 171 ms est détecté, mais il n'existe pas sur le signal brut. Ce pic est dû à des erreurs lors

de l'inversion de Laplace qui sont liées au bruit de fond. Chaque courbe obtenue après inversion, a été normalisée par la masse de l'échantillon introduite dans le tube en verre.

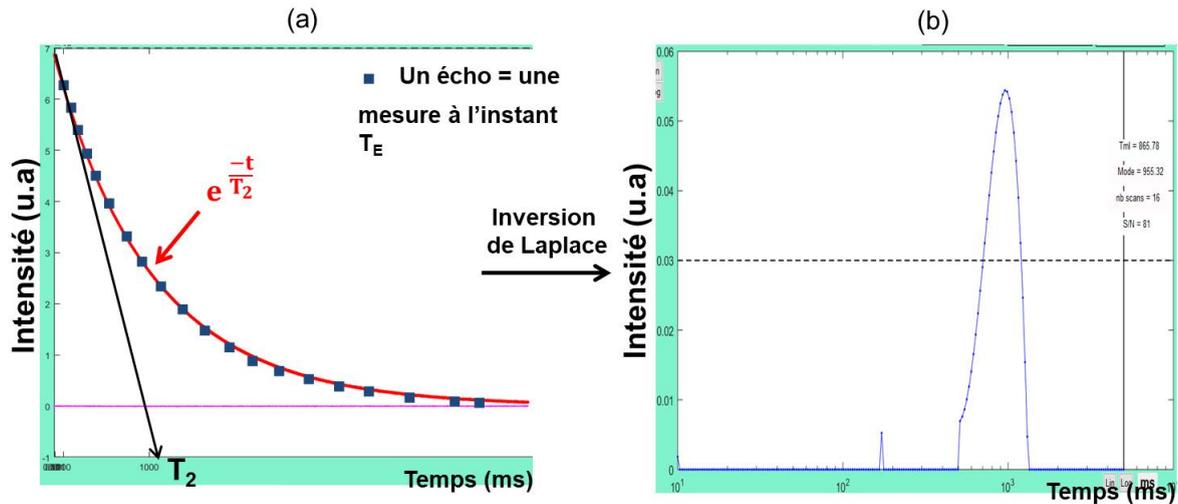


FIGURE 2.15 – (a) Signal brut obtenu pour l'huile modèle A, à 60 °C ($TCC = 36$ °C), en CPMG (b) Transformée de Laplace appliquée au signal brut pour obtenir la distribution en T_2 . Un seul pic est détecté.

2.7 Essais en écoulement sous IRM

Pour permettre la visualisation in-situ du dépôt à une échelle locale lors de l'écoulement d'un brut paraffinique en contact avec une paroi froide, une boucle expérimentale d'écoulement intégrée à l'IRM a été conçue, construite et réceptionnée au cours de la thèse. Ce montage présente l'intérêt de conserver une géométrie de conduite, représentative de l'écoulement en conduite pétrolière, tout en permettant une observation du dépôt sans nécessiter une vidange de la ligne pour permettre l'observation du dépôt obtenu. L'IRM présente également l'avantage de fournir des champs de vitesse dans un écoulement de fluide opaque. Ce dispositif va permettre d'obtenir des caractéristiques de dépôt telles que la concentration de cristaux, l'épaisseur et la cinétique de croissance de la formation de dépôt en fonction de la température imposée à la paroi. Nous présenterons dans cette partie la boucle expérimentale et la méthode de suivi de formation de dépôt par IRM. Les mesures ont été effectuées sur l'huile modèle A et nous ont permis d'obtenir des résultats préliminaires intéressants.

2.7.1 Boucle expérimentale d'écoulement

2.7.1.1 Description

La particularité de la boucle expérimentale d'écoulement mise en place au cours de cette thèse, est qu'elle a été conçue pour pouvoir être intégrée dans l'IRM 20 MHz (Figure

2.16). L'IRM est l'outil principal d'observation de la formation du dépôt en fonction de la température. Nous obtenons des mesures directes de l'écoulement dans des conditions opératoires fixes. L'entrefer de l'IRM où doit se placer la cellule double enveloppe a un diamètre maximum de 30 mm. Le challenge était donc de concevoir une cellule double enveloppe en verre dotée d'une troisième couche isolante qui rentrerait dans ce diamètre. En effet, il faut que la cellule double enveloppe soit isolée pour que la température de l'appareil reste stable tout au long des mesures. L'IRM fonctionne à une température de 30 °C et il ne faut pas qu'il observe des variations de température trop importantes au cours des essais. La troisième couche isolante sera de l'air puisqu'il n'est pas possible d'introduire un troisième matériau isolant, en plus de la cellule double enveloppe, dans l'entrefer de 30 mm. Afin de confirmer notre choix, nous avons effectué des tests en eau dans l'IRM avec de l'air soufflé dans l'entrefer. Les résultats ont montré qu'en soufflant de l'air, il est possible de stabiliser les mesures IRM. Quoi qu'il en soit nous avons décidé de travailler avec l'huile modèle A qui a une TCC élevée de manière à pouvoir travailler dans les conditions de laboratoire sans avoir à trop refroidir l'huile pour induire la formation de dépôt.

L'IRM est équipé d'un gradient de champs pulsé qui pourra assurer la localisation radiale du dépôt de paraffines. L'amplitude des gradients de l'appareil IRM, conjuguée au signal intense lié à l'abondance de protons dans le brut paraffinique permet d'obtenir des résolutions spatiales de l'ordre de 0,300 mm. La localisation longitudinale est assurée par un déplacement de la cellule de dépôt relativement à l'aimant de l'IRM. Ce déplacement est effectué par un bras manuel qui maintiendra la cellule à la verticale au sein de l'entrefer de l'IRM. Afin que les mesures obtenues par RMN ne soient pas faussées, il faut que l'IRM garde une température stable durant les essais et que le liquide caloporteur soit transparent à l'IRM, c'est-à-dire sans protons.



FIGURE 2.16 – *Photo du dispositif expérimental visant à étudier la formation de dépôts de paraffines.*

Cette installation, a pour but de reproduire et d'étudier les problèmes liés à la production et au transport des bruts paraffiniques. Elle permet de mettre en œuvre le système fluide en écoulement dans des conditions thermiques qui se rapprocheraient de conditions

thermiques réelles. Les huiles modèles ainsi que les bruts pétroliers peuvent être utilisés dans cette boucle. Le volume total de la boucle est d'environ 1 L. L'installation est constituée d'une tube interne vertical, en verre, de diamètre 10 mm et de longueur 1,50 m dans lequel circule le fluide d'intérêt chaud. Ce tube interne est constitué d'une enveloppe (tube externe), de diamètre 26 mm, qui permet la circulation à co-courant d'un liquide caloporteur qui circule à froid (Figure 2.17). Ainsi, le liquide caloporteur circulant dans le tube externe va réguler la température de paroi du tube interne. Les températures qu'il est possible d'atteindre dans la boucle vont de 20 °C à 80 °C. Le fluide paraffinique est réchauffé à chaque passage dans le réservoir chauffé (Figure 2.16). En contrôlant la température du fluide caloporteur, un gradient radial de température dans le fluide d'intérêt est généré et du dépôt est susceptible de se former sur la paroi du tube interne. La circulation du fluide d'intérêt est assurée par une pompe à engrenages et celle du fluide caloporteur est assurée par la pompe du bain thermostatique. Les essais sont effectués à pression atmosphérique. La différence de pression, entre l'entrée et la sortie de la cellule, ainsi que les températures à l'entrée et à la sortie de tous les fluides sont mesurées. Pour éviter la formation de dépôt ou de gel dans le reste de la boucle, des cordons chauffants et des isolants thermiques sont mis en place. À la fin d'une campagne d'essais, la boucle est complètement démontée et nettoyée afin qu'elle puisse être réutilisable pour d'autres expériences.

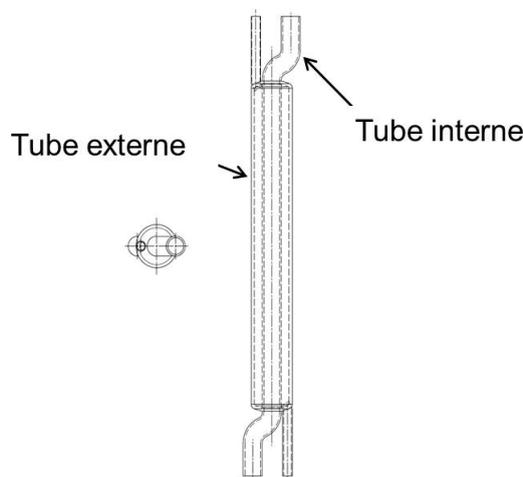


FIGURE 2.17 – Schéma du tube interne qui assure la circulation du fluide d'intérêt et du tube externe qui assure la circulation du fluide caloporteur.

2.7.1.2 Instrumentation

La boucle d'écoulement est instrumentée par un capteur différentiel de pression, des capteurs de température, et un débitmètre. L'évolution de ces paramètres est mesurée au cours des essais (Figure 2.18). Le fluide d'intérêt est mis en circulation grâce à la pompe à engrenages (P01) depuis le réservoir (T01) chauffé et agité, par une plage à agitation magnétique, vers le tube interne de la cellule double enveloppe (R10). Ce réservoir est calorifugé et entouré de cordons chauffants afin de maintenir la température du fluide

dans le réservoir et d'éviter les déperditions de chaleur. Un réservoir (T02) de secours a été mis en place et peut être utilisé lors de la vidange de la boucle.

Le fluide caloporteur est introduit dans le bain thermostatique et circule à co-courant du fluide d'intérêt dans le tube externe de la cellule. La température dans la cellule double enveloppe (R10), où le dépôt de paraffines se forme, est mesurée à l'aide de sondes PT100 dont la précision est de 0,5 °C. Les sondes (TE) sont placées à l'entrée et à la sortie de la conduite. La température de l'IRM ne peut pas être mesurée de manière directe car il n'est pas possible d'introduire des sondes de températures dans l'appareil. De ce fait, sa température sera contrôlée par la mesure de sa fréquence de résonance qui est un bon indicateur de la stabilité en température de l'aimant. La perte de charge dans la boucle, est mesurée par un capteur différentiel de pression à membranes (PDT01) qui est placé environ 1 m plus loin que la cellule. Les pressions dans la boucle de circulation sont transmises à un pont de résistances par les membranes séparatrices. La différence de pression qui existe entraîne une modification de la tension du pont. Cette tension est mesurée, exploitée puis convertie en un signal de sortie adapté. La différence de pression ΔP_+ sera supérieure à celle mesurée à la sortie ΔP_- . La gamme de pression de ce capteur est de 0 à 1000 mbar et sa précision sur les mesures est de 0,05%.

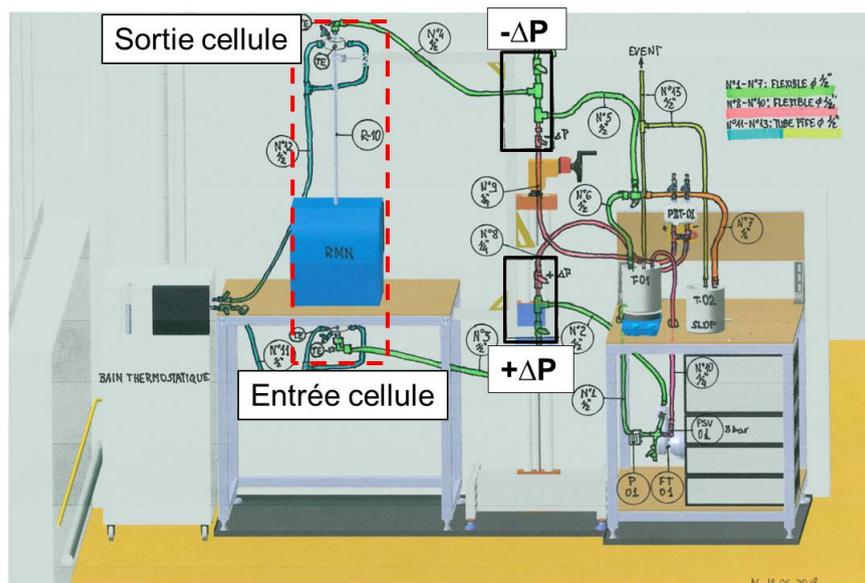


FIGURE 2.18 – Schéma du dispositif expérimental visant à étudier la formation de dépôts de paraffines.

Pour mesurer la perte de charge dans la conduite, il faut d'abord remplir les deux chambres du capteur de pression différentiel (+) et (-) de fluide d'intérêt pour remplir le capteur. Pour éviter tout problème de colmatage dans les prises de pression reliant le capteur à la conduite, le circuit de remplissage est chauffé par des cordons chauffants et isolé thermiquement. La perte de charge dans la conduite, $\Delta P = P_2' - P_1'$, se mesure grâce à la différence de pression induite par le fluide sur le capteur différentiel à membrane, $P_2 - P_1$. Les équations qui permettent de calculer P_1' et P_2' s'écrivent respectivement $P_1' = P_1 + \rho_{fp} \Delta z_1$ et $P_2' = P_2 + \rho_{fp} \Delta z_2$ avec ρ_{fp} la masse volumique du fluide d'intérêt. À

une certaine hauteur, les branches de prise de pression sont identiques. Ainsi, la mesure de perte de charge dans la section de dépôt revient à la mesure de la différence de pression entre P_1 et P_2 (Figure 2.19). En fonction de la position de la cellule (R10) dans l'IRM, la hauteur Δz ne sera plus la même au point haut et au point bas. Dans ces cas-là il faut ajouter un facteur de correction lié aux différentes hauteurs. La précision de la mesure dépend de la qualité du contact avec le fluide d'intérêt. En effet, des imprécisions de mesures pourront être observées si le fluide d'intérêt gélifie à l'interface.

Le débit est mesuré à l'aide d'un débitmètre massique à effet Coriolis. Les débits imposés dans les essais vont de 1 L/h et 10 L/h, ce qui correspond à des taux de cisaillement allant de 3 s^{-1} à 30 s^{-1} . En effet, dans un écoulement en conduite, la vitesse de cisaillement à la paroi s'exprime de la manière suivante : $\dot{\gamma}_f = 32 \frac{Q}{\pi D^3}$ où Q et D correspondent respectivement au débit et au diamètre du pipeline.

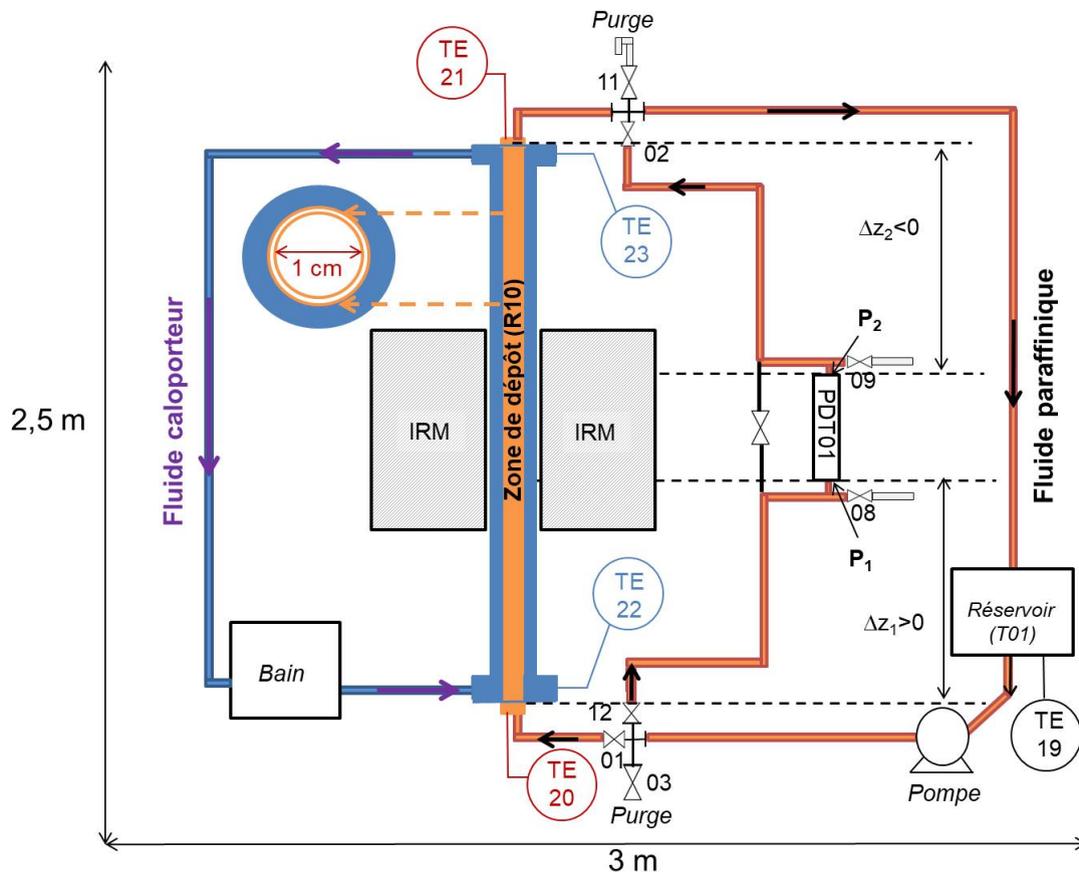


FIGURE 2.19 – Schéma de principe de la mesure de la perte de charge dans la cellule.

2.7.1.3 Étalonnage des sondes de températures

Un étalonnage des sondes de température a été effectué avant de mettre en fonctionnement le montage expérimental. Cet étalonnage a permis de déterminer les coefficients correctifs (offsets) à appliquer pour chaque sonde de température illustrées en Figure 2.19

et d'obtenir des mesures de température avec une précision de 0,2 °C. Ces offsets sont regroupés dans le Tableau 2.7.

TABLEAU 2.7 – *Offsets ajoutés sur les températures lues en entrée et sortie de cellule pour le fluide d'intérêt et le fluide caloporteur.*

Sonde	Offset
TE19 (Réservoir)	+ 0,65
TE20 (Entrée du fluide d'intérêt)	+ 0,51
TE21 (Sortie du fluide d'intérêt)	+ 0,54
TE22 (Entrée du fluide caloporteur)	+ 0,64
TE23 (Sortie du fluide caloporteur)	+ 0,51

Les résultats présentés lors de ce travail, seront les résultats obtenus après corrections des températures par les offsets.

2.7.1.4 Fonctionnement et validation du montage

Tests en eau Avant tout essai, un protocole visant à valider le fonctionnement de la boucle a été mis en place. Cette validation s'est effectuée dans un premier temps avec de l'eau en deux étapes :

1. Vérification et correction des fuites potentielles dans la boucle avec une circulation en eau pendant plusieurs jours,
2. Vérification des cordons chauffants et des températures à l'entrée et la sortie pour chaque fluide à différents débits (1 L/h, 5 L/h et 10 L/h).

Tests en huile Ensuite, la boucle est vidangée puis séchée à l'air libre pendant plusieurs jours. Ensuite, les deux tests de réception effectués avec l'eau sont effectués une seconde fois avec la circulation d'huile synthétique seule (Hydroseal). À l'issue des tests, qui se sont avérés concluants, 5 %m de paraffines ont été ajoutées dans le réservoir T01 afin de mettre en circulation l'huile modèle A.

2.7.2 Impact du débit volumique et de la température

Avant de choisir les températures et le débit imposés lors des essais, nous avons d'abord effectué des tests avec l'huile Hydroseal seule (HS) et le fluide caloporteur (calo) à différentes températures. Ces tests à différents débits et températures, nous ont permis d'évaluer l'influence du débit et de la température imposée au fluide caloporteur le long de la conduite sur la température obtenue sur le fluide d'intérêt dans la section de test. Pour cela, deux tests ont été effectués : le test 1 vise à étudier l'influence du débit et le test 2 vise à étudier l'influence de la température. Les conditions expérimentales mises en place sont regroupées dans le Tableau 2.8 :

Concernant les conditions expérimentales, nous fixons une température du fluide caloporteur proche de 30 °C de manière à ne pas trop déstabiliser l'aimant de l'IRM. De plus,

TABLEAU 2.8 – Matrice des tests effectués avec l’huile Hydroseal seule.

Test	Débit (L/h)	Consigne cordons (°C)	Consigne HS (°C)	Consigne calo (°C)
1	1	60	50	30
	10			
2	5	90	80	31
				21

il est important de préciser qu’il n’est pas facile de trouver les points de fonctionnements qui permettent d’atteindre les températures de consigne imposées au fluide d’intérêt. Le fluide étant chauffé par le réservoir qui est chauffé par la plaque et par des cordons chauffants, il est difficile d’atteindre la consigne dans le réservoir et par conséquent à l’entrée de la cellule double-enveloppe.

Impact du débit volumique Pour évaluer l’impact du débit volumique lors du test 1, nous imposons les températures de consigne à l’huile Hydroseal et au fluide caloporteur (respectivement 50 °C et 30 °C) à débit nul. Ensuite, nous démarrons la pompe puis nous suivons l’évolution des températures d’entrée et de sortie de la cellule double-enveloppe (Hydroseal et fluide caloporteur) en fonction du temps pour différents débits. L’évolution de la température de l’Hydroseal dans réservoir est également suivi lors de ces tests.

Le suivi de la température effectué en fonction du temps pour le test 1 est présenté sur la Figure 2.20. Les différents temps de stabilisation t de la température T en entrée et sortie de l’huile Hydroseal, en fonction des débits, sont répertoriés dans le Tableau 2.9.

Les résultats montrent que la température d’entrée de l’Hydroseal est un peu plus faible que celle mesurée dans le réservoir à 10 L/h. Malgré le calorifugeage des lignes et la présence de cordons chauffants, ceci est due à la perte de chaleur générée par la distance entre le réservoir et l’entrée de la cellule. La température de sortie de l’Hydroseal en sortie met 18 minutes à se stabiliser puis reste stable durant tout le test à 10 L/h. Ensuite, lors du passage de 10 L/h à 1 L/h, la température d’entrée de l’huile se rapproche de celle du réservoir. Le débit étant plus faible, le temps de séjour dans les lignes chauffés est plus long. La température de sortie de l’huile diminue de manière considérable (-15 °C) en moins d’une heure et se rapproche de celle du fluide caloporteur à l’état final. L’écart entre la température en entrée et sortie de l’Hydroseal à 1 L/h est beaucoup plus important (-15°C) que celui à 10 L/h (-6°C) puisque le temps de séjour dans la cellule double-enveloppe est réduit pour un débit plus fort. Ces observations montrent que le refroidissement le long de la conduite est plus ou moins important en fonction du débit imposé et le débit influence donc énormément les expériences. Il impose les conditions de températures pour le fluide d’intérêt en entrée et sortie.

Concernant le fluide caloporteur, le temps de stabilisation de la température en entrée et en sortie est de 18 minutes. La température reste stable, quel que soit le débit, tout le long de l’essai en entrée et en sortie.

Impact de la température du fluide caloporteur Pour évaluer l’impact de la température du fluide caloporteur lors du test 2, nous imposons les températures de consigne

TABLEAU 2.9 – Temps de stabilisation des différentes températures en entrée et en sortie pour l'huile Hydroseal lors du test 1.

Débit (L/h)	$t_{\text{entrée}}$ (min)	t_{sortie} (min)	$T_{\text{finale entrée}}$ (°C)	$T_{\text{finale sortie}}$ (°C)
10	≈ 20	≈ 20	≈ 53	≈ 46
1	≈ 50	≈ 30	≈ 52	≈ 32

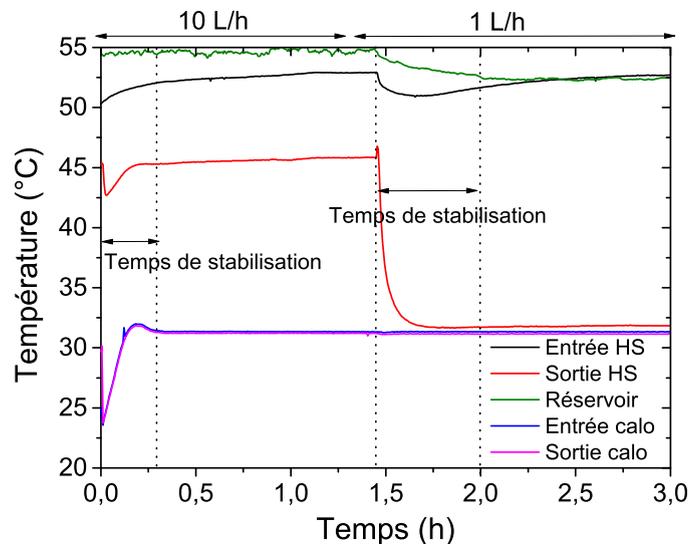


FIGURE 2.20 – Courbes d'évolution de la température du fluide caloporteur à l'entrée et la sortie, de la température de l'huile Hydroseal à l'entrée et la sortie en fonction du temps lors du test 1.

à l'huile Hydroseal et au fluide caloporteur (respectivement 80 °C et 31 °C). Ensuite, nous démarrons la pompe puis nous suivons l'évolution des températures d'entrée et de sortie de la cellule double-enveloppe (Hydroseal et fluide caloporteur) en fonction du temps pour deux différentes températures de consigne du fluide caloporteur. L'évolution de la température de l'Hydroseal dans réservoir est également suivi lors de ces tests.

Le débit est maintenu constant à 5 L/h durant tout le test. Le suivi de la température effectué en fonction du temps pour le test 2 est présenté sur la Figure 2.20. Les différents temps de stabilisation t de la température T en entrée et sortie de l'huile Hydroseal, en fonction des températures du fluide caloporteur, sont répertoriés dans le Tableau 2.10.

Lors de la mise en température du fluide caloporteur à 31 °C, la température de sortie de l'Hydroseal ainsi que les températures d'entrée et sortie du fluide caloporteur mettent environ 20 minutes à se stabiliser puis restent stables durant tout le test à 31 °C. La température de l'Hydroseal en entrée est plus faible que celle mesurée dans le réservoir ce qui est dû aux pertes de chaleur.

Ensuite, lors du passage de la température du fluide caloporteur de 31 °C à 21 °C, la température de sortie de l'Hydroseal ainsi que les températures d'entrée et sortie du fluide caloporteur mettent environ 25 minutes à se stabiliser et la température de sortie

de l'Hydroseal diminue d'environ 5 °C puis reste stable durant tout le test à 21 °C. L'écart entre la température d'entrée et de sortie de l'Hydroseal est d'environ 25 °C lorsque la température du fluide caloporteur est de 31 °C puis elle est de 30 °C pour une température du fluide caloporteur de 21 °C.

Les résultats confirment bien, que pour un débit constant, le changement de température du fluide caloporteur n'a pas d'impact sur la stabilité de la température d'entrée de l'Hydroseal et que pour une température constante de fluide caloporteur la température de sortie de l'Hydroseal reste stable.

TABLEAU 2.10 – Temps de stabilisation des différentes températures en entrée et en sortie pour l'huile Hydroseal lors du test 2 (n.d = non déterminé).

Temp. calo (°C)	$t_{\text{entrée}}$ (min)	t_{sortie} (min)	$T_{\text{finale entrée}}$ (°C)	$T_{\text{finale sortie}}$ (°C)
30	n.d	≈ 20	≈ 53	≈ 46
20	n.d	≈ 30	≈ 52	≈ 32

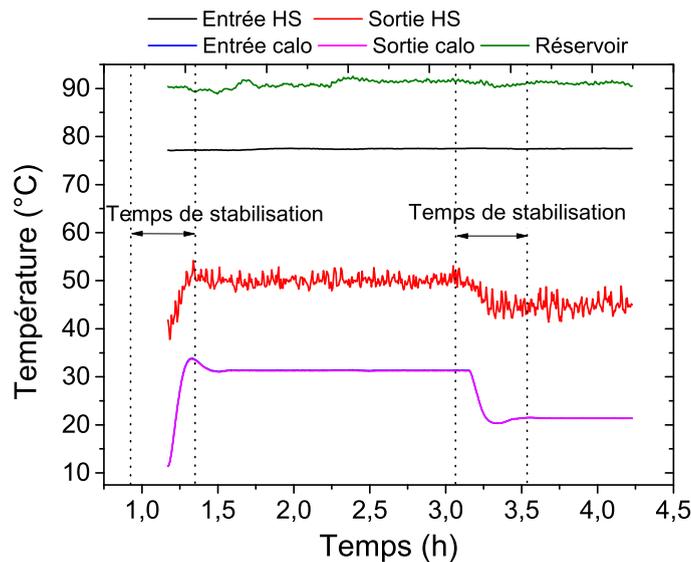


FIGURE 2.21 – Courbes d'évolution de la température du fluide caloporteur à l'entrée et la sortie, de la température de l'huile Hydroseal à l'entrée et la sortie en fonction du temps lors du test 2.

Conclusions et conditions d'essai En fonction du refroidissement que nous souhaitons étudier tout le long de la conduite, le débit est un paramètre important à prendre en compte. Un débit à 1 L/h imposera un grand gradient de température entre l'entrée et la sortie du fluide d'intérêt tandis qu'un débit entre 5 L/h et 10 L/h imposera un plus faible gradient de température. La température du fluide caloporteur, une fois atteinte, reste stable tout le long des essais. À débit constant, elle n'impacte pas la température d'entrée du fluide paraffinique qui reste stable quelle que soit la température du fluide caloporteur.

Cependant, la température imposée au fluide caloporteur impacte la température de sortie du fluide d'intérêt et donc augmente ou réduit le gradient de température le long de la conduite.

Pour nos essais, le but est de former deux types de dépôts afin d'étudier leurs caractéristiques. Nous choisissons donc de faire varier le sous-refroidissement et de travailler à un débit fixe (5 L/h). Le sous-refroidissement représente l'écart entre la TCC du fluide paraffinique et la température le fluide caloporteur. Le contrôle de la température du fluide caloporteur permet d'agir indirectement sur la température de paroi. Nous avons décidé de tester deux types de sous-refroidissements différents : un fort sous-refroidissement et un faible sous-refroidissement. Dans le cas du faible sous-refroidissement, nous fixons un petit écart entre la TCC du fluide paraffinique et la température du fluide caloporteur ($T_{calo} = TCC - 2 \text{ °C}$). Concernant la température du fluide paraffinique, nous souhaitons, dans la mesure du possible, que sa température reste au-dessus de la TCC de manière à ne pas faire cristalliser les paraffines dans le fluide en circulation et ne pas avoir une perte d'intensité dû à la formation de cristaux au centre lors des mesures IRM. Ainsi, nous fixons la température du fluide paraffinique à $T_{fp} = TCC + 2 \text{ °C}$.

Dans le cas du fort sous-refroidissement, nous diminuons de la température du fluide caloporteur de -5 °C par rapport à l'essai à faible sous-refroidissement ($T_{calo} = TCC - 7 \text{ °C}$) afin d'avoir un plus fort gradient de température le long de la conduite entre l'entrée et la sortie. La température du fluide paraffinique est augmentée de $+3 \text{ °C}$ par rapport à l'essai précédent ($T_{fp} = TCC + 7 \text{ °C}$) de manière à ne pas cristalliser dans le fluide en circulation. Ces écarts sont choisies puisque ces points de fonctionnements trouvés permettent d'observer deux types de dépôts différents (chapitre 4). Toutes les conditions expérimentales mises en place lors des expériences sont récapitulées dans le Tableau 2.11.

2.7.3 Régime d'écoulement, longueur d'établissement hydrodynamique et thermique

Dans le cadre des expériences sous écoulement, il est important de caractériser le régime d'écoulement du fluide dans la conduite. Celui-ci est caractérisé par le nombre de Reynolds qui est donné par la relation suivante :

$$Re = \frac{\rho u_m D}{\mu} \quad (2.16)$$

où D est le diamètre de la conduite (m) et u_m représente la vitesse moyenne qui s'écrit $u_m = Q/S$ avec Q comme étant le débit (m^3/s) et S comme étant la section de la conduite (m^2). Le régime d'écoulement est considéré comme étant laminaire, si $Re < 2000$. Dans les conditions d'essais choisies, c'est-à-dire, pour un débit fixe de 5 L/h et une température d'écoulement de 38 °C par exemple, le nombre de Reynolds vaut 48. Les mesures sont effectuées sur une section située à $L = 75 \text{ cm}$ de l'entrée de la conduite. Ainsi, nous pouvons vérifier si le régime est hydrodynamiquement totalement établi à une longueur de conduite X_e par la relation suivante :

$$X_e = 0,056 Re D \quad (2.17)$$

La longueur de conduite à laquelle le régime est établi hydrodynamiquement est à 2,6 cm par rapport à l'entrée, ce qui vérifie bien que dans le cas de nos mesures le régime d'écoulement hydrodynamique est établi.

Ensuite, en calculant le nombre de Nusselt moyen à partir d'une longueur réduite adimensionnée X^+ , nous pouvons vérifier si le régime thermique est établi le long de la conduite. La relation permettant de calculer X^+ est la suivante :

$$X^+ = L/DPe \quad (2.18)$$

où Pe est le nombre de Peclet exprimé par la relation : $Pe = RePr$. Pr est le nombre de Prandtl il est caractérisé par la relation suivante : $Pr = \mu C_p / \lambda_f$ avec C_p la capacité calorifique de l'huile (J/kg/K) et λ_f la conductivité thermique de l'huile (W/m/K). Nous considérons $C_p = 2000$ J/kg/K et $\lambda_f = 0,138$ W/m/K. À une température de 38 °C, la viscosité μ de l'huile modèle A est égale à $3,2 \times 10^{-3}$ Pa.s et le nombre de Peclet vaut donc $Pe = (48 \times 2000) / 0,138 = 46$.

Le régime thermique est établi lorsque $X^+ \geq 0,05$. Dans ce cas, le nombre de Nusselt moyen sera :

$$Nu_m = 3,6568 + \frac{0,0499}{X^+} \quad (2.19)$$

Dans le cas de nos expériences, nous calculons $X^+ = 1,6$. Ainsi, le nombre de Nusselt moyen peut bien se calculer à partir de l'équation 2.19 et signifie qu'à 75 cm de l'entrée de la conduite, le régime thermique est bien établi.

2.7.4 Protocole expérimental

Le dépôt de paraffines est formé dans la cellule en verre R10 décrite précédemment. Hormis cette zone (R10), toute la boucle est calorifugée et régulée en température (au-dessus de la TCC) par des cordons chauffants, afin de favoriser la formation de dépôt uniquement dans la cellule. Les températures imposées dans les cordons chauffants, pour chaque essai, sont indiquées dans le Tableau 2.11. Le débit est maintenu constant tout le long des essais. Avant de débiter un essai, nous mettons en circulation l'huile modèle A (fp) et le fluide caloporteur (calo) dans toute la boucle pendant quelques minutes à une même température T au-dessus de la TCC ($T_{calo} = T_{fp} > TCC$). Cette température sera la température de consigne finale imposée au fluide paraffinique durant tout l'essai à l'entrée de la section R10. Ensuite, le capteur de pression différentiel PDT01 est rempli puis purgé par les vannes 8 et 9 (Figure 2.19) afin de s'assurer qu'aucune bulle d'air n'est présente dans les piquages du capteur. De la même manière, afin de s'assurer qu'aucune bulle d'air n'est piégée dans la boucle, du liquide est purgé par la vanne 11. Lorsque toutes ces étapes sont effectuées, l'acquisition débute et la température du fluide caloporteur est abaissée jusqu'à la température de consigne (en-dessous de la TCC). Lorsque la température est atteinte, le dépôt commence à se former. Ces conditions sont maintenues pendant la durée indiquée dans le Tableau 2.11. Au cours des essais, nous suivons la formation du dépôt par les mesures de :

1. La température du fluide caloporteur (T_{calo}) en entrée et sortie de cellule à l'aide des thermocouples TE22 et TE23. Ils permettent de s'assurer que la température du fluide caloporteur reste constante tout le long de la cellule pendant la durée totale de l'essai.
2. La température du fluide paraffinique (T_{fp}) à l'aide des thermocouples disposés en entrée et sortie de cellule TE20 et TE21.
3. La perte de charge *via* le capteur de pression différentiel PDT01.
4. La fréquence de résonance de l'IRM afin de s'assurer qu'elle ne varie pas ou peu en fonction de la température imposée lors des tests.
5. L'imagerie de densité et de vitesse.
6. L'appauvrissement en *n*-paraffines généré par la formation du dépôt dans la cellule. À la fin d'un test, le fluide est prélevé depuis le réservoir T01 puis analysé par DSC.

TABLEAU 2.11 – *Matrice des essais (Cons. = Température de consigne, SR = Sous-refroidissement).*

Nom	Débit L/h	Cons. cordons (°C)	Cons. fp (°C)	Cons. calo (°C)	Durée (h)
Faible SR	5	40	38	34	116
Fort SR	5	45	43	29	68,5

À la fin de chaque essai, tous les fluides sont remis à haute température (TCC + 20 °C) et en circulation pendant 1 ou 2 heures, de manière à ce que tous les cristaux de paraffines soient totalement dissous.

2.7.5 Imagerie 2D de densité et de vitesse

2.7.5.1 Principe

Le codage de l'espace et/ou des vitesses est effectué par des gradients de champs magnétiques. En appliquant un gradient dans une ou plusieurs directions, l'espace peut être codé car les protons sont excités différemment et leur phase sera différente selon leur position. Ainsi, ce principe peut permettre d'obtenir une image de l'échantillon. Si deux gradients sont mis à la suite, comme avec la séquence de vitesse, nous obtenons à la fin une différence de phase et donc, dans le cas d'écoulements, une information sur la vitesse : dans le cas où il n'y a pas de mouvement, toutes les phases reviennent dans leur état initial. Au contraire, si les molécules ont bougé alors il y a une différence de phase. C'est en mesurant cette différence de phase, que nous pouvons remonter à la vitesse.

En pratique afin de parcourir dans l'espace de Fourier l'espace des \vec{k} (associé à la position) ou des \vec{q} (associé à la vitesse), nous appliquons successivement la même séquence en modifiant la valeur du gradient sur une ou plusieurs directions.

Image de densité La séquence qui permet de réaliser les images de densité 2D, est décrite dans la Figure 2.22. La séquence utilisée est appelée écho de spin. Dans cette séquence la première impulsion est une impulsion dite molle. Cette impulsion est accompagnée d'un gradient de sélection de tranche qui permet de sélectionner une tranche particulière de l'échantillon selon l'axe longitudinale de la conduite. Dans cette tranche, les protons sont différenciés les uns des autres par application d'un gradient de champ (selon un axe perpendiculaire à l'axe du gradient de sélection de tranche), appelé gradient de codage. Nous faisons varier ensuite l'amplitude de ce gradient de codage afin de faire résonner et distinguer chaque proton d'une tranche selon sa position dans la tranche. À la fin, nous appliquons un spoil qui permet de défocaliser tout un ensemble de signaux parasites sans les besoins du cyclage de phase. Nous pouvons alors obtenir le signal RMN et la teneur en protons liquides en chaque point de la tranche. Les paramètres d'acquisition de la séquence sont regroupés dans le Tableau C.1 en Annexe C.

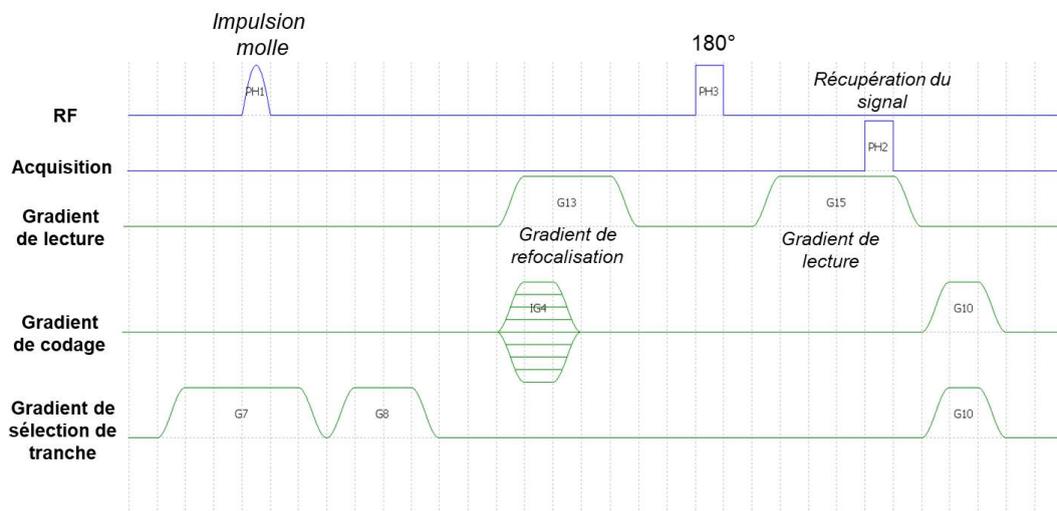


FIGURE 2.22 – Schéma de la séquence IRM pour la réalisation des images de densité.

Image de vitesse La séquence qui permet de réaliser les images de vitesse 2D, est décrite dans la Figure 2.23. Les paramètres d'acquisition de la séquence sont regroupés dans le Tableau C.2 en Annexe C. En pratique quand la vitesse est nulle, la différence de phase qui est théoriquement égale à zéro ne l'est pas. Pour corriger cela, nous mesurons la différence de phase dans cet état de référence à vitesse nulle. Lors de l'acquisition de l'image de référence, il est important de se placer dans les mêmes conditions d'acquisition que celles de l'image de vitesse (position, fréquence...) pour ne pas influencer la différence des images de phase.

Les gradients qui codent la vitesse permettent de remonter à un déphasage qui est déterminé à $2n\pi$ près (où n est un entier relatif). Une fois les paramètres de la séquence fixés (le temps d'application des gradients δ , entre les gradients Δ et la valeur des gradients \vec{G}), la séquence permet de coder la vitesse sur $[-u_{max}; u_{max}]$ (voir équation 2.20).

$$\varphi = \gamma \delta \Delta \vec{G} \vec{u} \quad (2.20)$$

où γ est le rapport gyromagnétique des spins et u la vitesse.

Cette plage de vitesse est associée à un déphasage sur la plage $[-\pi, \pi]$. Si une vitesse dans l'écoulement est en dehors de l'intervalle $[-u_{max}; u_{max}]$, la vitesse déduite du déphasage mesuré se situera pourtant dans cet intervalle et ne rendra pas compte de la vitesse réelle : nous pouvons alors parler de repliements.

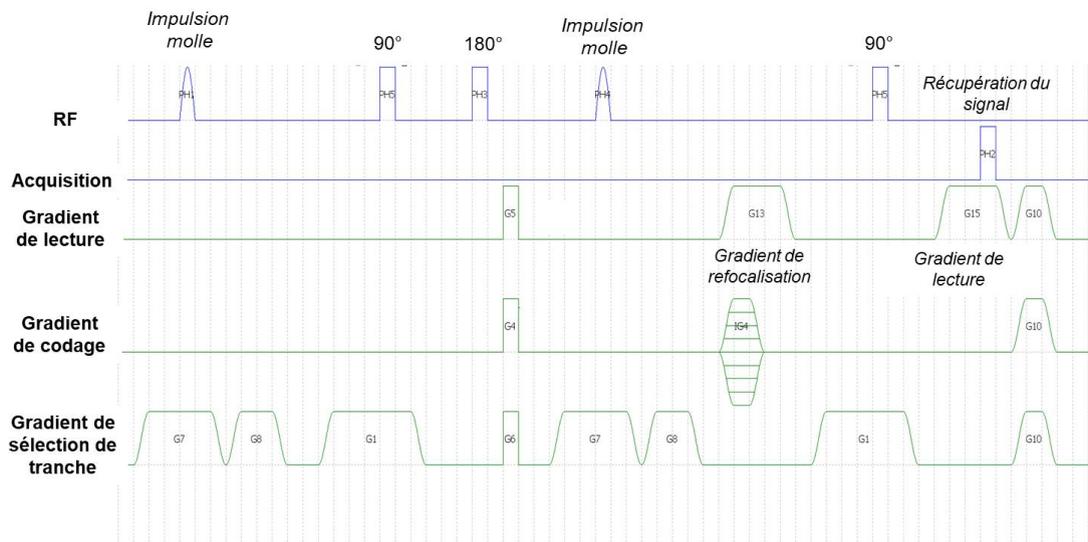


FIGURE 2.23 – Schéma de la séquence IRM pour la réalisation des images de vitesse.

2.7.5.2 Protocole d'acquisition

L'appareil utilisé est un spectromètre imageur Oxford (Fréquence de résonance : 20 MHz). Au cours des essais, nous faisons l'acquisition d'une image de densité, une image de vitesse en écoulement puis une image de vitesse de référence. Pour les images de vitesse de référence, l'écoulement est arrêté pendant environ 5 min puis redémarré. Les mesures IRM s'effectueront au centre de la conduite (75 cm) sur une tranche de 4 mm d'épaisseur.

Description d'une image de densité Sur l'image de densité 2D, le diamètre du tube interne est représenté en fonction de la densité de protons qui est caractérisée par une échelle de couleur allant du bleu au jaune. La zone bleu foncé sur l'image Figure 2.24 représente une zone de densité nulle ce qui correspond à une zone sans protons et donc à la zone du fluide caloporteur fluoré. La zone jaune représente, quant à elle, une densité de protons forte ($\approx 8.10^4$ u.a) et donc une zone contenant beaucoup de protons. La densité est proportionnelle à la quantité de protons liquide. Si tout le liquide est remplacé par les cristaux, la densité sera nulle puisque les protons "solides" ne seront pas détectés. Par exemple, la Figure 2.25 présente une carte de densité dans le cas de l'essai à faible gradient après 19h34 d'essai. Les zones de densité nulle à la paroi correspondent à des zones de protons solides et donc à une potentielle zone de dépôt.

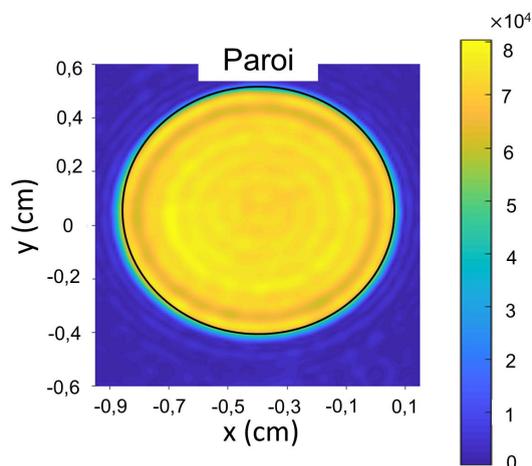


FIGURE 2.24 – Cartes 2D de densité de l'huile modèle A à une température supérieure à la TCC ($T_{fp} = 50\text{ °C}$ et $T_{calo} = 50\text{ °C}$). La zone en bleu foncé (pas de signal) représente le fluide caloporteur et le disque jaune représente la zone de l'huile modèle A en écoulement.

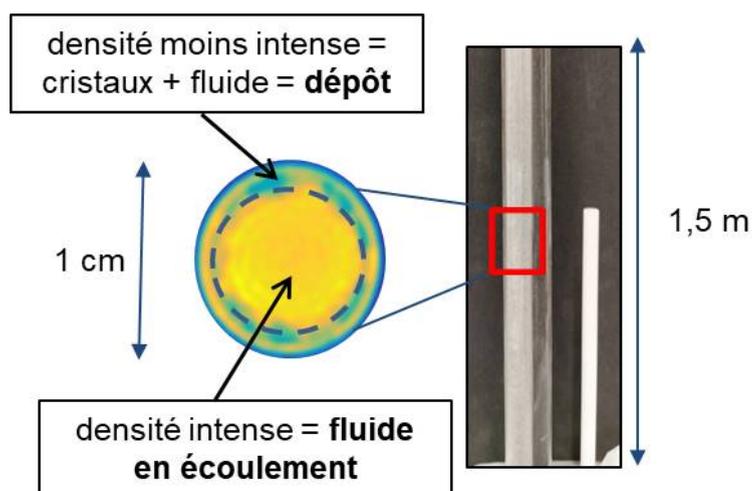


FIGURE 2.25 – Schéma représentant la carte 2D de densité de l'huile modèle A au bout de 19h30 de l'essai à faible sous-refroidissement ($T_{fp} = 38\text{ °C}$ et $T_{calo} = 34\text{ °C}$) ainsi que l'observation macroscopique directement effectuée.

Description d'une image de vitesse Sur l'image de vitesse 2D, le diamètre du tube interne est représenté en fonction de la vitesse du fluide qui est caractérisée par une échelle de couleur allant du bleu au jaune. La présence d'une zone "bruitée", qui correspond à la zone en dehors du cercle (représentant la paroi de la conduite), sur la Figure 2.26 est due au fluide caloporteur qui n'est pas détecté par l'IRM. La zone jaune représente, quant à elle, une vitesse de protons forte correspondant à environ 4 cm/s. Si du dépôt se forme, la vitesse sera nulle dans la zone de dépôt immobile. Par exemple, la Figure 2.27 présente une carte de vitesse dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement après 19h34 d'expérience. Sur cette carte nous distinguons une zone de vitesse nulle et une zone de

vitesse forte au centre. La zone de vitesse nulle sur la paroi du tube correspond à une zone de dépôt. Contrairement à ce qu'indique l'échelle, la zone bleu foncé au centre correspond à une vitesse forte (> 4 cm/s). En effet, cette zone bleu foncé correspond à une zone de repliement due au codage de la différence de phase sur 2π associé à une vitesse entre $[-u_{max}; +u_{max}]$. Lorsqu'il y a du repliement, nous redressons les vitesses pour assurer la continuité.

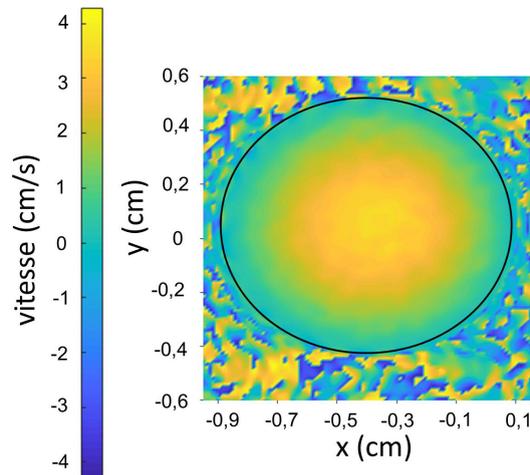


FIGURE 2.26 – Cartes 2D de vitesse de l'huile modèle A à une température supérieure à la TCC ($T_{fp} = 50$ °C et $T_{calo} = 50$ °C).

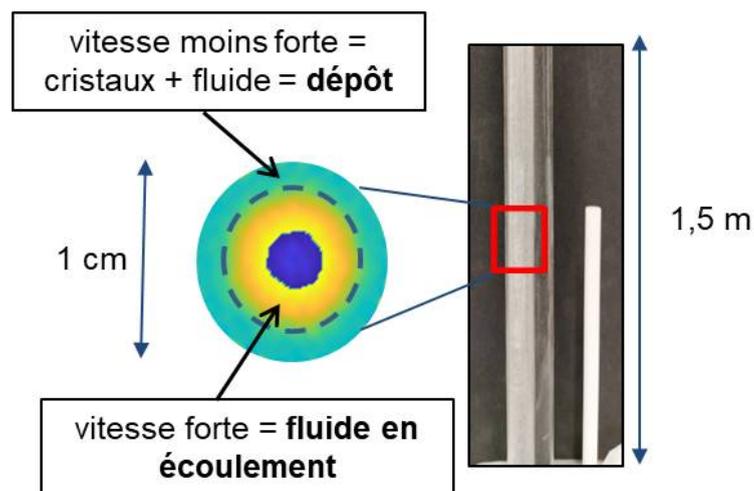


FIGURE 2.27 – Schéma représentant la carte 2D de vitesse de l'huile modèle A au bout de 19h30 de l'essai à faible sous-refroidissement ($T_{fp} = 38$ °C et $T_{calo} = 34$ °C) ainsi que l'observation directement effectuée (l'échelle de l'image de vitesse est la même que sur la Figure 2.26).

2.7.6 Limitations potentielles

Certains facteurs au cours des essais, tels que la position du tube interne, la variation de la fréquence de résonance, la variation de la température, le protocole d'acquisition ainsi que l'appauvrissement en n -paraffines généré par la boucle fermée, sont à prendre en compte pour une bonne interprétation des essais effectués. En effet, ces facteurs impactent directement les mesures et peuvent être (dans certains cas) source d'incertitudes.

2.7.6.1 Cintrage du tube interne dans la cellule double enveloppe

Lors du montage de la cellule en verre double enveloppe dans la boucle expérimentale d'écoulement, nous avons constaté que le tube interne était légèrement cintré vers la gauche. Ceci impacte la section de passage du fluide caloporteur, qui n'est alors pas constante le long de la section d'étude et pourra avoir des conséquences sur les échanges thermiques obtenus et la structure du dépôt formé dans le tube qui pourrait être plus important du côté gauche et donner des images 2D non axisymétriques.

2.7.6.2 Variation de la fréquence de résonance

Comme dit précédemment (voir section 2.7.1.2), une stabilité de la fréquence de résonance signifie que la température de l'échantillon est stable. Au cours des essais, nous avons constaté que la fréquence de résonance varie légèrement. Cette variation (Figure 2.28) a un impact sur le codage des images dans l'espace de Fourier et donc sur leur position après traitement dans l'espace réel. Ainsi, la position des images obtenues change légèrement au cours du temps.

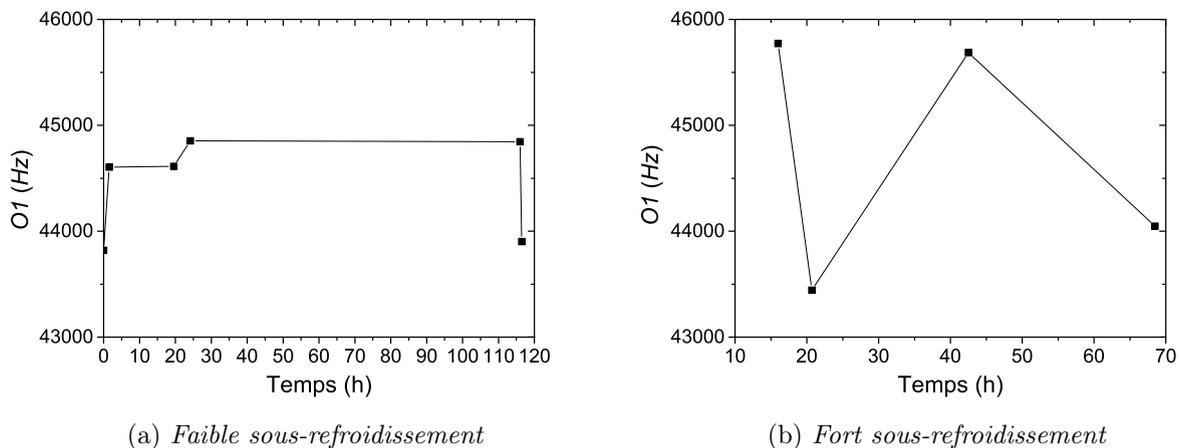


FIGURE 2.28 – Suivi de la fréquence de résonance $O1$ au cours des essais.

2.7.6.3 Impact de l'arrêt/redémarrage lors de l'acquisition des images de vitesse

Lors de l'acquisition des images de vitesse de référence, l'écoulement est arrêté. Cet arrêt a un impact sur la mesure de perte de charge et génère des pics de pression. Ces pics de pression génèrent des incertitudes. La Figure 2.29 montre l'évolution de la perte de charge au cours des essais à fort et faible sous-refroidissement. Nous constatons que l'arrêt de l'écoulement pour l'acquisition des images de référence empêche d'avoir une mesure continue sur toute la durée de l'essai. De plus, nous avons vu précédemment (voir section 2.7.6.2) que la fréquence de résonance varie avec la température au cours du temps, ce qui peut avoir un impact sur l'image de référence effectuée. L'arrêt de l'écoulement, lors de la prise de l'image de référence, peut également provoquer un changement d'état physique du matériau et provoquer une différence entre l'image prise en écoulement et l'image prise à l'arrêt.

Nota Bene : Dans le cas du faible sous-refroidissement, à $t = 24h10$, nous avons d'abord effectué l'image de vitesse en écoulement, l'image de vitesse de référence à débit nul puis l'image de densité. Cette inversion de prise d'images par rapport au protocole initial aura un impact sur la structure du dépôt au cours du temps (chapitre 4).

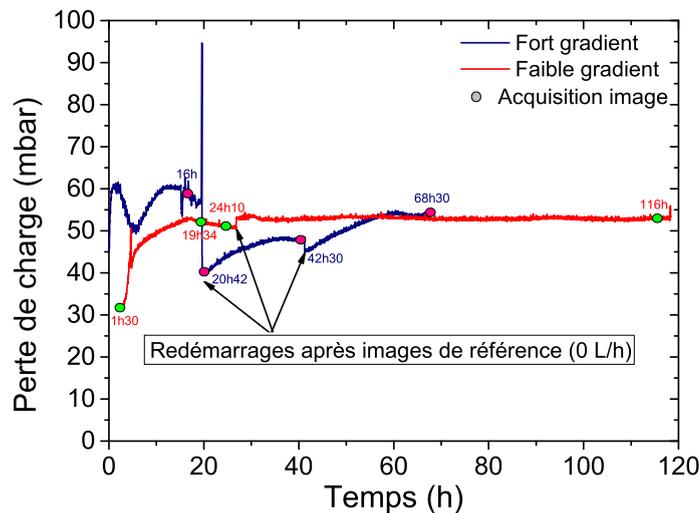


FIGURE 2.29 – Suivi de la perte de charge au cours des essais. Les cercles verts et roses correspondent au temps d'acquisition des images de vitesses et densité.

2.7.6.4 Suivi par la température

Faible sous-refroidissement Les résultats du suivi de la température dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement sont représentés sur la Figure 2.30. Au cours des premières heures d'essai $\approx 2h30$, nous fixons les températures du fluide caloporteur et de l'huile modèle A à isotempératures ($\approx 38\text{ }^\circ\text{C}$). Ensuite, nous fixons la température du fluide caloporteur à la température de consigne ($34\text{ }^\circ\text{C}$). Après 20 minutes d'expérience,

les températures d'entrée et de sortie de l'huile modèle A et du fluide caloporteur se stabilisent et restent presque constantes durant tout l'essai. En effet, au bout de 23h, nous constatons une très légère baisse de la température de sortie ($-0,2\text{ °C}$) qui est due à l'arrêt de l'écoulement lors de la prise de l'image de vitesse de référence. Nous remarquons que malgré les conditions imposées à l'huile modèle A afin de rester au-dessus de la TCC le long de la conduite et à la sortie de la cellule double-enveloppe, celle-ci est légèrement plus basse que la TCC. Cependant, les mesures IRM s'effectueront au centre de la conduite (75 cm), au cours de cette thèse, donc en considérant un gradient de température linéaire entre l'entrée et la sortie de la cellule double-enveloppe, ceci n'aura pas d'impact sur les mesures.

Fort sous-refroidissement Les résultats du suivi de la température dans le cas de l'essai à fort sous-refroidissement sont représentés sur la Figure 2.31. Au cours des premières heures d'essai $\approx 2\text{h}30$, nous fixons les températures du fluide caloporteur et de l'huile modèle A à isotempératures ($\approx 43\text{ °C}$). Ensuite, nous fixons la température du fluide caloporteur à la température de consigne (29 °C). Après 1h d'expérience, les températures de l'huile modèle A et du fluide caloporteur se stabilisent et restent presque constantes durant tout l'essai. Au bout de 16h, 20h et 42h d'essai, nous constatons des sauts de température dûs aux arrêts de l'écoulement lors de la prise des images de vitesse de référence. Au bout de 23h d'expérience, la température de sortie de l'huile modèle A augmente de $0,6\text{ °C}$ puis reste constante jusqu'à la fin de l'essai. Ceci peut être dû à la présence d'un dépôt formé conséquent à la paroi (chapitre 4).

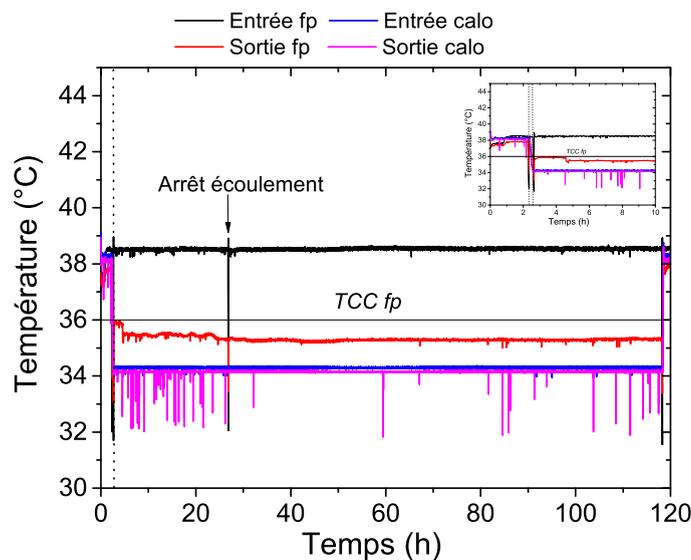


FIGURE 2.30 – Courbes d'évolution de la température du fluide caloporteur et de l'huile modèle A à l'entrée et la sortie durant tout l'essai à faible sous-refroidissement.

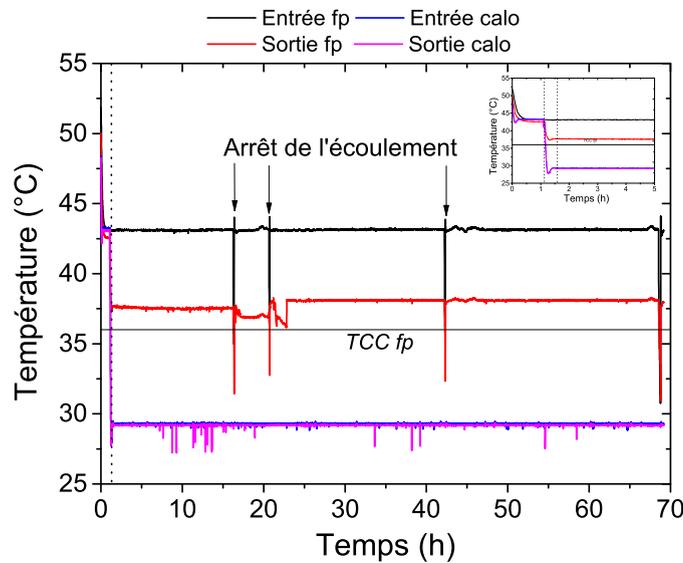


FIGURE 2.31 – Courbes d'évolution de la température du fluide caloporteur et de l'huile modèle A à l'entrée et la sortie durant tout l'essai à fort sous-refroidissement.

2.7.6.5 Suivi par DSC - appauvrissement en paraffines

La conception de la boucle expérimentale en circuit fermé entraîne un appauvrissement en paraffines dans le réservoir au cours des essais, ce qui limite la croissance du dépôt. Pour suivre l'évolution de la concentration en paraffines dissoutes dans l'huile en circulation au cours des essais dans la boucle, nous analysons le fluide par DSC depuis le réservoir après quelques jours de circulation et par conséquent de formation de dépôt. L'analyse DSC a été choisie car elle est simple et rapide à mettre en œuvre durant les essais.

Les résultats du suivi de la fraction massique en paraffines dissoutes avant les tests et après les tests sont représentés en Figure 2.32. Une analyse est d'abord effectuée sur l'huile modèle A avant le début des essais est représentée par la courbe "Liquide initial". Ensuite, une analyse est effectuée à la fin de l'essai à faible sous-refroidissement ($t = 116\text{h}$). À la fin du test, l'appauvrissement en paraffines dissoutes est de $\approx 1\%$ par rapport au liquide initial. Une seconde analyse est effectuée à la fin du test à fort sous-refroidissement ($t = 68\text{h}30$). À la fin du test, l'appauvrissement en paraffines dissoutes est de $\approx 0,1\%$ par rapport au liquide initial, ce qui est faible et beaucoup moins important que dans le cas du faible sous-refroidissement. Ces différences peuvent être liées à la formation du type de dépôt. En effet, dans le cas de la formation d'un gel par exemple, la fraction massique de paraffines dissoutes sera moins importante que dans le cas de la formation d'un dépôt solide. En fin de campagne d'essais et après remise à haute température (au-dessus de la TCC), une dernière analyse est effectuée afin de vérifier que toutes les paraffines sont bien toutes re-dissoutes de nouveau. Les résultats montrent que malgré l'écart existant entre $40\text{ }^\circ\text{C}$ et $15\text{ }^\circ\text{C}$, la fraction massique de paraffines dissoutes à la fin de la cristallisation est bien égale à 5% , ce qui correspond à la fraction massique totale de paraffines introduite.

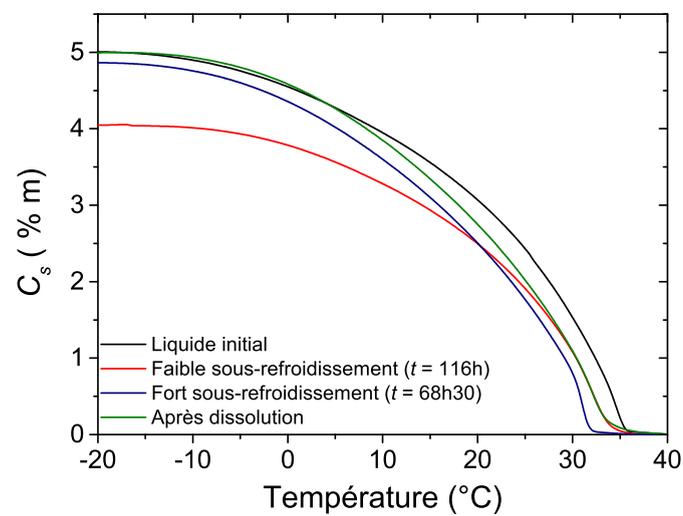


FIGURE 2.32 – Suivi de la concentration en paraffines dans le réservoir au cours des essais. Le liquide initial représente l'huile modèle A avant le début des essais. La courbe après dissolution a été effectuée après l'essai à fort sous-refroidissement.

Chapitre 3

Étude multi-échelle de la structure des paraffines en volume

Sommaire

3.1	Observations des cristaux de paraffines	78
3.2	Structure cristalline, taille et forme des cristaux de paraffines	80
3.2.1	Spectres de diffusion 2D	80
3.2.2	Spectres de diffusion 1D	80
3.2.2.1	Caractéristiques des pics de Bragg	83
3.2.2.2	Comportement de l'intensité diffusée aux faibles valeurs de q	85
3.3	Dynamique du fluide au sein du réseau de cristaux	89
3.3.1	Sensibilité de la RMN à la création de surfaces	90
3.3.2	Liquide confiné et liquide non-confiné	92
3.4	Discussion et conclusions	95

Nous avons pu voir dans le chapitre 1 que les bruts paraffiniques sont des mélanges complexes qui sont souvent représentés par des systèmes modèles (paraffines pures ou mélanges binaires, ternaires et quaternaires). À ce jour, il existe un manque de connaissance concernant la structure des bruts paraffiniques et notamment des agrégats de cristaux de paraffines et du liquide qui se trouve dans le volume et piégée au sein du réseau de cristaux formé. L'objectif de ce chapitre est donc de décrire, de manière la plus fine possible, le processus de cristallisation/agrégation des paraffines dans une large gamme d'échelles et de températures afin d'apporter des éléments qui vont permettre d'améliorer les modèles de formation de dépôt existants. Pour cette étude, nous avons travaillé sur l'huile modèle B et le brut placés dans des conditions de refroidissement homogène, en volume, dans un échantillon de fluide au repos. Ces conditions d'étude sont appelées "en volume" dans la suite.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux résultats de microscopie optique en lumière polarisée qui va permettre d'observer les cristaux de n -paraffines dans les huiles.

La deuxième partie de ce chapitre présentera les résultats obtenus par les techniques SAXS et WAXS qui vont permettre de déterminer la structure des cristaux (structure cristalline, taille, forme, arrangement).

La troisième partie de ce chapitre est dédiée aux résultats obtenus par RMN bas champs qui vont permettre d'avoir de plus amples connaissances concernant le comportement du liquide en volume et au sein du réseau de cristaux.

3.1 Observations des cristaux de paraffines

Pour obtenir une première estimation de la forme et de la taille des cristaux de n -paraffines à l'échelle micrométrique, des expériences de microscopie optique en lumière polarisée ont été menées. À haute température, seul un fond noir homogène, correspondant au solvant, est visible. Lorsque l'échantillon est refroidi et que la température se trouve en-dessous de la TCC, des points lumineux apparaissent suite à la formation de cristaux biréfringents. Pour le brut, les particules perceptibles sont petites (taille d'une particule $\approx 1 \mu\text{m}$) et il est difficile d'avoir une information précise sur leur taille et leur forme (Figure 3.1a). Au contraire, pour l'huile modèle, il est plus facile de distinguer les différents cristaux de n -paraffines et de déterminer leur taille et leur forme (Figure 3.1b et Figure 3.1c). Les cristaux apparaissent sous différentes orientations (Figure 3.1b), certains d'entre eux étant positionnés de face ou sur la tranche. Ce sont de fines plaquettes composées d'un empilement de lamelles de dimensions typiques ($150 \mu\text{m}$ de longueur \times $50 \mu\text{m}$ de largeur \times $5 \mu\text{m}$ d'épaisseur). Les zones indiquées par des flèches sur les Figure 3.1b et Figure 3.1c montrent l'empilement des lamelles constituant les plaquettes. Ces lamelles ont l'air de se diviser en plusieurs branches et former deux zones : une zone dense au centre et une zone moins concentrée en périphérie. Au fur et à mesure que la température diminue, les lamelles semblent se diviser de plus en plus en plusieurs branches et former une structure appelée hédrite (Figure 3.1c et Figure 3.1d). La structure en forme d'hédrite est une structure observée lors de la cristallisation des longues chaînes de paraffines et des polymères semi-cristallins [20] (voir section 1.1.5.1).

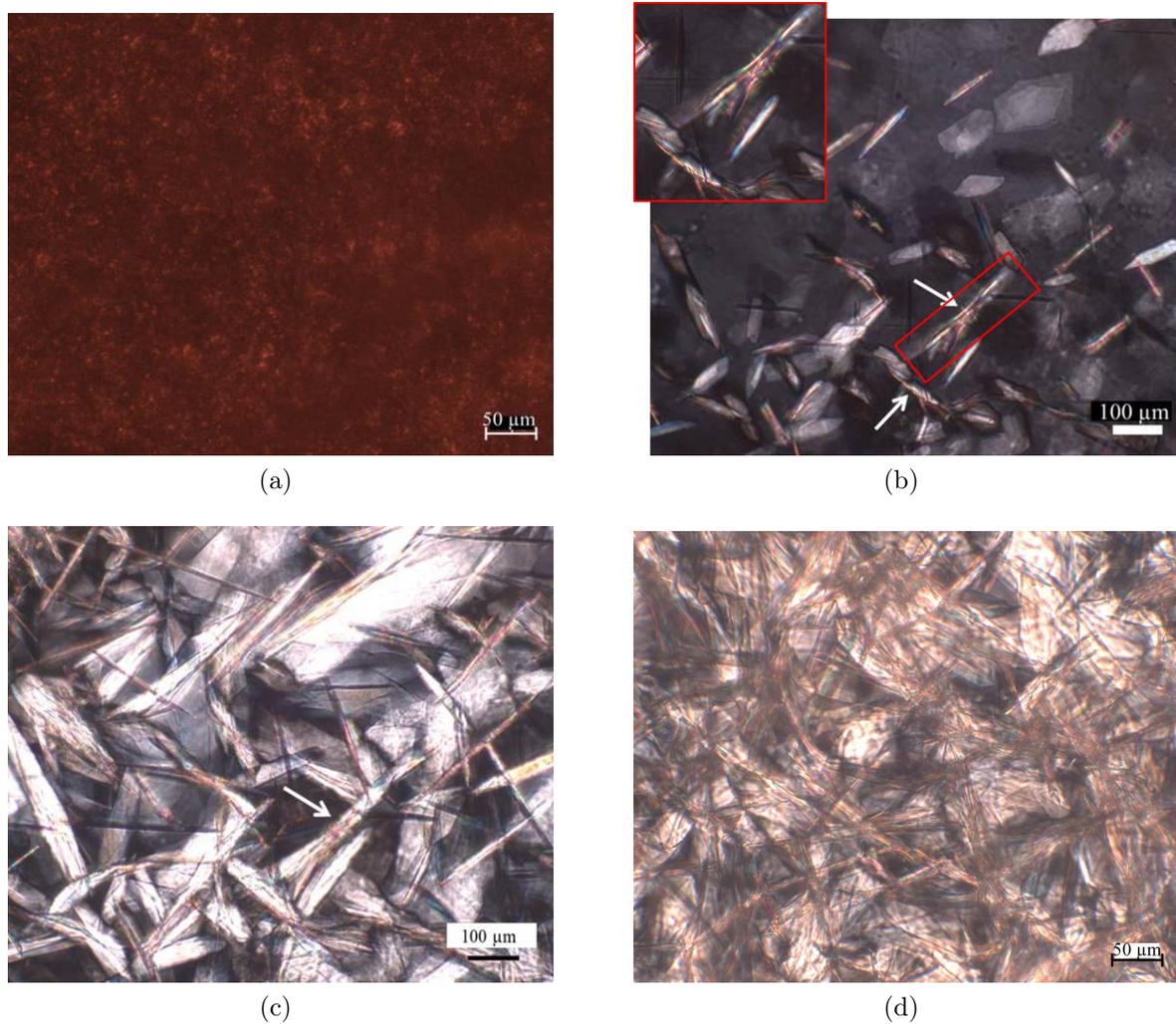


FIGURE 3.1 – Images de microscopie optique en lumière polarisée obtenues (a) à 0°C (grossissement $\times 20$) pour le brut ($TCC = 51^{\circ}\text{C}$). Pour l'huile modèle B ($TCC = 22^{\circ}\text{C}$) (b) à 18°C (grossissement $\times 10$) (c) à 5°C (grossissement $\times 10$) et (d) à -10°C (grossissement $\times 20$) après refroidissement à $-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les flèches indiquent les agrégats qui sont composés d'un empilement de cristaux qui se divisent en branches.

Résultats importants

La microscopie a permis de mettre en évidence, à l'échelle micrométrique, des structurations de cristaux de paraffines très différentes pour le brut et l'huile modèle :

- Dans le cas du brut, les cristaux de paraffines forment des petites particules dont il est difficile de déterminer la morphologie et la taille.
- Dans le cas de l'huile modèle B les cristaux de paraffines s'organisent de la manière suivante :
 - Plaquettes constituées d'un empilement de lamelles
 - Lamelles qui se divisent en plusieurs branches au fur et à mesure que la température diminue
 - Formation d'une structure en forme d'hédrite : une zone dense en lamelles au centre et une zone moins concentrée en périphérie due à la division des lamelles

3.2 Structure cristalline, taille et forme des cristaux de paraffines

Pour aller plus loin dans la caractérisation des cristaux de paraffines, nous allons maintenant analyser les résultats de SAXS/WAXS. Les mesures ont été effectuées dans des conditions isothermes à dix-neuf températures différentes sur le brut et à huit températures différentes sur l'huile modèle B.

3.2.1 Spectres de diffusion 2D

Les images de diffusion 2D obtenues semblent entièrement isotropes pour le brut (Figure 3.2) et légèrement ponctués pour l'huile modèle B (Figure 3.3). La ponctuation des anneaux de Bragg apparaît lorsque les orientations des cristaux dans le volume sondé ne sont pas toutes équiprobables. Pour l'huile modèle B, nous soupçonnons que les cristaux ont atteint une taille telle qu'une certaine orientation préférentielle se produit. Cependant, les anneaux restent homogènes et presque isotropes. De ce fait, toutes les images obtenues ont été moyennées sur l'ensemble des angles azimutaux (2π) pour un vecteur d'onde donné afin d'obtenir des courbes 1D.

3.2.2 Spectres de diffusion 1D

Les spectres de diffusion 1D recomposés obtenus pour le brut et l'huile modèle B sont représentés sur la Figure 3.4. Afin de ne représenter que les principales évolutions et de permettre une bonne lisibilité des résultats dans les différents domaines de q , nous

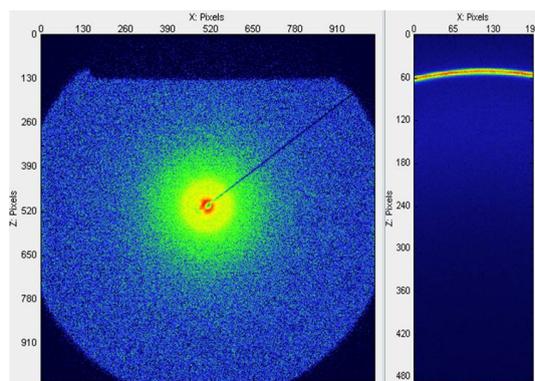


FIGURE 3.2 – Spectres de diffusion 2D aux petits angles (à gauche) et aux grands angles (à droite) du brut à $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

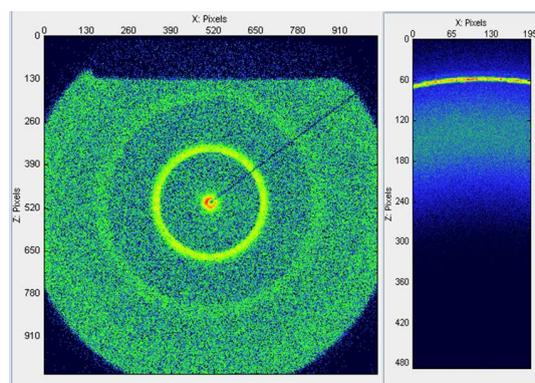


FIGURE 3.3 – Spectres de diffusion 2D aux petits angles (à gauche) et aux grands angles (à droite) de l'huile modèle B à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

représentons les résultats obtenus à seulement quelques températures au-dessus et en-dessous de la TCC. Les spectres sont analysés en fonction de :

- (i) Leurs caractéristiques de pic de Bragg attribuées à l'identification des phases cristallines et à la taille des domaines cristallins,
- (ii) Leurs comportements généraux aux faibles valeurs de q .

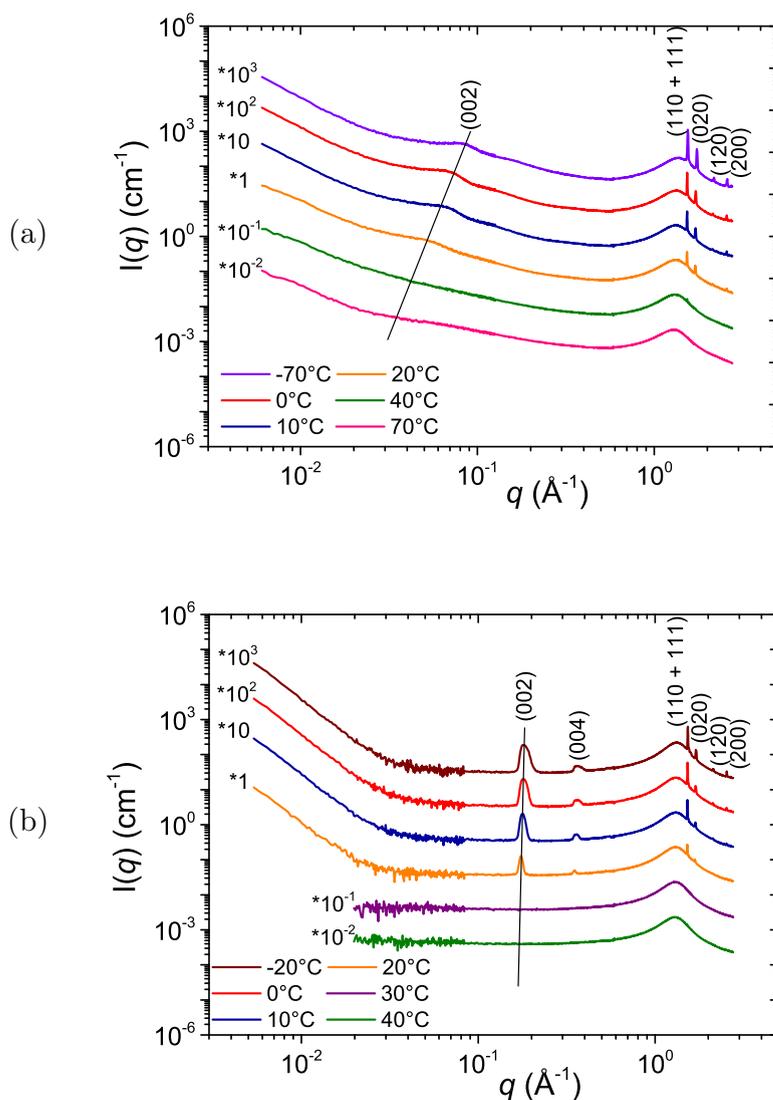


FIGURE 3.4 – Spectres de Rayons-X obtenus à différentes températures avant la soustraction du solvant pour (a) le brut ($TCC = 51$ °C) et (b) l'huile modèle B ($TCC = 22$ °C).

3.2.2.1 Caractéristiques des pics de Bragg

Aux grands angles Au-dessus de la TCC, les spectres de diffusion des rayons X (Figure 3.4) présentent une bosse large située à $q \approx 1,31 \text{ \AA}^{-1}$ ($d \approx 4,5 \text{ \AA}$). Cette bosse est attribuable à la matrice liquide et son intensité diminue au fur et à mesure que la température diminue. Ensuite, lorsque la température diminue sous la TCC, quatre pics de Bragg apparaissent et sont localisés à $d \approx 4,1 \text{ \AA}$, $d \approx 3,7 \text{ \AA}$, $d \approx 3,1 \text{ \AA}$ et $d \approx 2,4 \text{ \AA}$. Ces pics sont attribués aux raies de réflexions $hk0$, $(110+111)$, (020) , (120) et (200) , d'un système cristallin orthorhombique [10, 16]. Le pic le plus intense apparaît juste en-dessous la TCC, ce qui confirme la sensibilité de la technique de diffusion des rayons X pour la détermination de la TCC [31]. Les paramètres de maille a et b sont déduits des indexations et des positions des pics obtenues à partir de l'équation 2.11. Pour l'huile modèle B et le brut, les paramètres de maille a et b diminuent légèrement avec la température (Figure 3.5). Cette faible diminution est du même ordre de grandeur que celle constatée pour des échantillons de n -alcane purs en fonction de la température [84], qui restent dans une phase cristalline orthorhombique ordonnée sans transition de phase. Nous ne constatons pas d'apparition d'autre pic de Bragg dans le domaine de q étudié, ce qui exclut la possibilité d'une autre transition de phase à basse température. La taille des domaines cristallins dans la direction a et b perpendiculaire à l'axe de la chaîne, est liée à la largeur à mi-hauteur des pics ($hk0$). Pour les deux huiles, les largeurs à mi-hauteur mesurées du pic (110) sont du même ordre de grandeur que la résolution de l'instrument (Figure 3.6). Cela signifie que la taille des domaines cristallins, dans le brut et l'huile modèle B, sont supérieurs à $\approx 1000 \text{ \AA}$ dans les directions a et b . Ainsi, dans les directions perpendiculaires à l'axe des chaînes, les cristaux présentent un ordre à longue distance¹. Le facteur de structure des plans atomiques $hk0$ devrait être tout à fait indépendant de la longueur de chaîne de n -paraffine. Grâce à son intensité plus élevée que les autres raies de réflexion ($hk0$), l'aire du pic $(110+111)$ peut être considérée comme un outil sensible pour fournir des informations concernant la quantité de n -paraffines cristallisées. En Annexe D, son intensité, comparée à celle de l'intensité du pic $(110+111)$ de l'huile modèle B dont le taux de cristaux est connu, est utilisée pour déterminer les fractions de n -paraffines cristallisées en fonction de la température. Les mêmes tendances que celles déterminées avec la DSC sont rapportées.

Aux petits angles Sous la TCC, les spectres de diffusion des rayons X (Figure 3.4a) montrent un pic pour le brut et deux pics (harmoniques) pour l'huile modèle B (Figure 3.4b), situés à différentes positions en fonction de l'huile étudiée et de la température. Ils sont indexés comme les pics de Bragg (002) - et (004) - d'un système cristallin orthorhombique [10, 16] et sont liés à l'espacement entre les plans perpendiculaires aux axes des chaînes (ou la direction c). Leurs positions sont liées à la longueur moyenne des chaînes moléculaires incorporées dans les cristaux. En effet, comme il a été vu précédemment, dans la section 1.1.5.2, une relation reliant la position du pic (002) et le nombre d'atomes de carbone moyen : $c \text{ (\AA)} = 2d_{002} = 2,544n_{RX} + 3,75$, a été proposée [15, 65, 17]. Dans le cas du brut, le nombre d'atomes de carbone moyen de la n -paraffine majoritaire du

1. La maille se répète plusieurs fois et les propriétés du cristal se répètent sur plusieurs unités

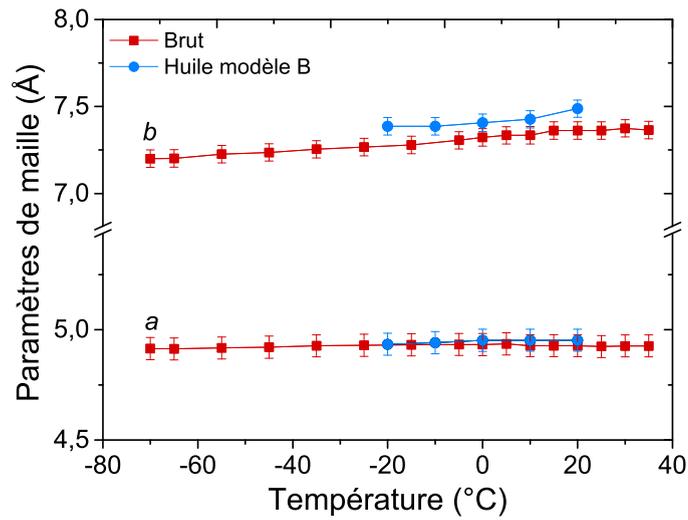


FIGURE 3.5 – Paramètres de maille a et b en fonction de la température pour l'huile modèle B et le brut.

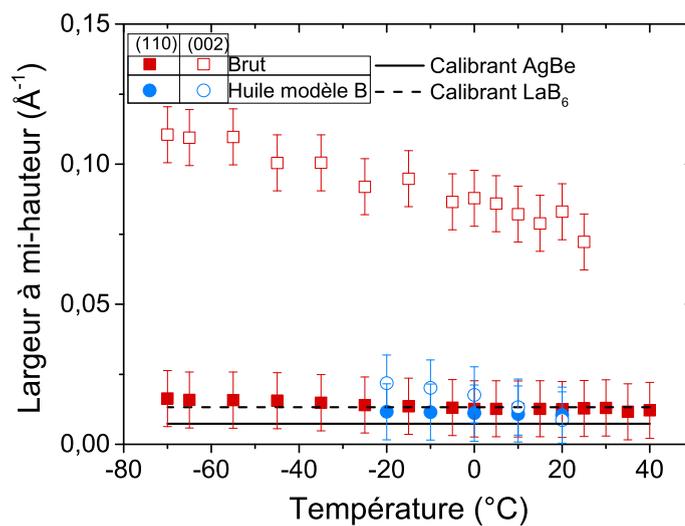


FIGURE 3.6 – Largeur à mi-hauteur des pics (110) et (002) du brut et de l'huile modèle B en fonction de la température.

mélange correspondrait, à 20 °C, est de 50 atomes de carbone tandis que dans le cas de l'huile modèle, à la même température, il est de 27 atomes de carbone. Ceci met bien en évidence les différences de polydispersités des distributions des longueurs de chaînes de n -paraffines dans les deux huiles. Par analogie avec l'étude menée par Petit-Jean *et al.* [63] nous pouvons déduire, à partir des polydispersités des deux huiles, que dans le cas de l'huile modèle B il se formera une seule solution solide et que dans le cas du brut il se formera plusieurs solutions solides (voir section 1.1.5.2). Par conséquent, les raies de réflexions ($00l$) seront utilisées pour mesurer la taille des domaines cristallins dans l'axe des chaînes sur toute la gamme de température pour l'huile modèle B et juste en-dessous de la TCC (20 °C) pour le brut. Pour les deux huiles, les largeurs à mi-hauteur du pic (002) mesurées n'ont pas le même ordre de grandeur que la résolution de l'instrument (Figure 3.6). Ainsi, les tailles maximales des cristallites dans la direction c , peuvent être déterminées et sont de l'ordre de 160 Å pour le brut et de 1200 Å pour l'huile modèle B. Les cristaux présentent alors des grandes dimensions dans les directions a , b et une plus petite dimension dans la direction c , ce qui est caractéristique d'objets anisotropes.

3.2.2.2 Comportement de l'intensité diffusée aux faibles valeurs de q

Pour les petites valeurs q , les spectres du brut (Figure 3.4a) présentent un signal de diffusion significatif à haute température (au-dessus de la TCC) tandis que les spectres de l'huile modèle B (Figure 3.4b) présentent un signal plat. Le signal plat est lié à un liquide "vrai" (c'est-à-dire un assemblage de petites molécules) tandis que le signal dépendant de q est associé à des fluctuations de densité électronique à une échelle de longueur de $\approx q^{-1}$. Une telle augmentation de l'intensité diffusée $I(q)$ à des valeurs de q faibles a déjà été constatée sur des bruts non asphalténiques [38, 26] sans que la nature de ces fluctuations n'ait été spécialement étudiée. Les courbes soustraites du solvant dans le cas du brut (Figure 3.7a) montrent, à faible valeurs de q , un premier régime avec une dépendance en q^{-2} et à large valeurs de q , un second régime suivant une loi de puissance en q^{-4} . Le comportement en q^{-2} est caractéristique d'objets 2D tels que les disques ou les lamelles, ce qui est en bon accord avec l'anisotropie trouvée lors de la détermination de la taille des domaines cristallins. La dépendance en q^{-4} (domaine de Porod) permet d'estimer le rapport $[S/V]_{SAXS}$ selon l'équation 2.6. Pour les particules plates d'épaisseur $2H$, le rapport volume/surface $[v/s]$ d'une particule est simplement égal à $2H$, et peut être obtenu à partir du rapport $[S/V]_{SAXS}$ total et de la fraction volumique en particules solides ϕ (équation 2.7). Les valeurs du rapport $[S/V]_{SAXS}$ et de $2H = v/s$ sont tracés en fonction de la température sur la (Figure 3.8a). Les valeurs de $[S/V]_{SAXS}$ sont assez élevées, de l'ordre de 10^5 à 10^6 cm⁻¹, et varient de la même manière que la teneur en cristaux en fonction de la température. Inversement, les valeurs de $2H$ sont assez faibles, de l'ordre de l'épaisseur monomoléculaire, et semblent constantes dans la gamme de température étudiée. Ainsi, cela indique que chaque nouveau cristal formé a une épaisseur monomoléculaire [47, 60, 18]. Pour confirmer ces résultats, nous ajustons l'ensemble des spectres SAXS par un modèle de disques plats d'épaisseur polydisperse variable (équations 2.8, 2.9 et 2.10). En effet, l'équation 2.9 est valable dans ce cas, puisque dans le domaine de q étudié, les interactions entre les particules ne sont pas sondées. Les résultats (Figure 3.7a) indiquent une épaisseur moyenne de 2-3 nm, ce qui est en bon accord avec l'épaisseur déduite

des rapports $[S/V]_{SAXS}$. Ainsi, dans le sens de l'axe des chaînes, les cristaux du brut développent un ordre à très courte distance². Le point de croisement, q^* , défini comme $q^* = 1/2H$, entre le comportement q^{-2} et q^{-4} peut également être utilisé pour estimer directement l'épaisseur $2H$ des particules. Dans la Figure 3.7b, pour l'huile modèle B, nous observons une loi de puissance q^{-4} sur tout le domaine de q étudié. Ce régime de Porod permet d'estimer les rapports $[S/V]_{SAXS}$ (Figure 3.8b) et d'obtenir une valeur minimale de $2H$ ($2H > 1/q_{min}$). La valeur minimale de $2H$ trouvée est d'environ 160 Å. Comme pour le brut, les rapports $[S/V]_{SAXS}$ varient de la même manière que la teneur en cristaux mais leurs valeurs, de 0,8 à 2.10^3 cm^{-1} , sont inférieures de trois décades par rapport au brut. Si nous supposons, comme le suggèrent les observations de microscopie optique et l'élargissement des pics de Bragg, que les particules de l'huile modèle B sont des lamelles, nous pouvons également estimer l'épaisseur des cristaux $2H=v/s$ (Figure 3.8b). Leurs valeurs augmentent légèrement lorsque la température diminue, mais nous pouvons retenir une valeur d'épaisseur moyenne de $\approx 3000 \text{ Å}$. Cette épaisseur est :

- (i) Plus grande que la taille des domaines cristallins 1200 Å, ce qui souligne probablement le défaut d'empilement dans la direction de l'axe de la chaîne,
- (ii) Plus petite que les observation par microscopie optique en lumière polarisée qui est également discutable en ce qui concerne la résolution et les effets de parallaxe,
- (iii) Plus grande que la valeur minimale de $2H$ trouvée. Dans tous les cas, l'épaisseur des lamelles dans l'huile modèle B est de 2 à 3 ordres de grandeur plus grande que pour le brut montrant un ordre à plus longue distance.

2. La maille se répète peu de fois et les propriétés du cristal se répètent seulement sur quelques unités.

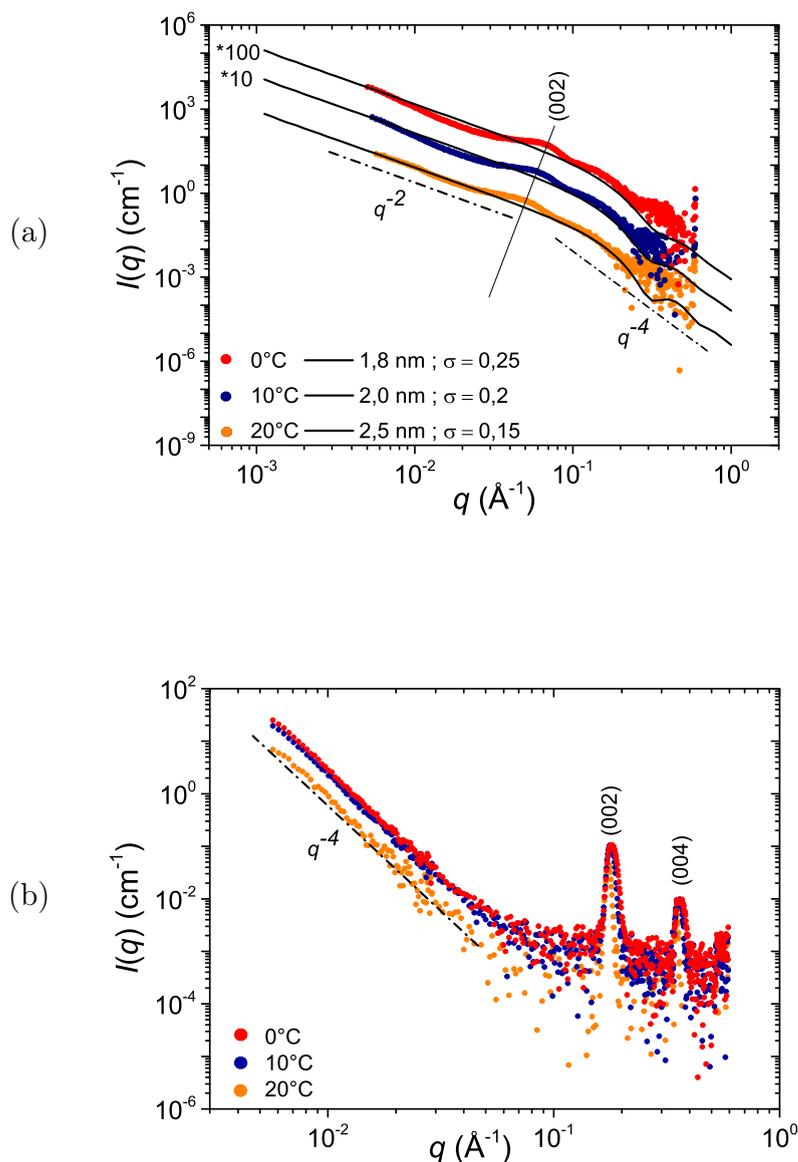


FIGURE 3.7 – Spectres SAXS (a) du brut et de (b) l'huile modèle B issus de la Figure 3.4 après soustraction du solvant et normalisation par la fraction volumique de l'échantillon. Les lignes pleines sur la Figure (a) correspondent à l'ajustement par un modèle de disque plat d'épaisseur polydisperse variable.

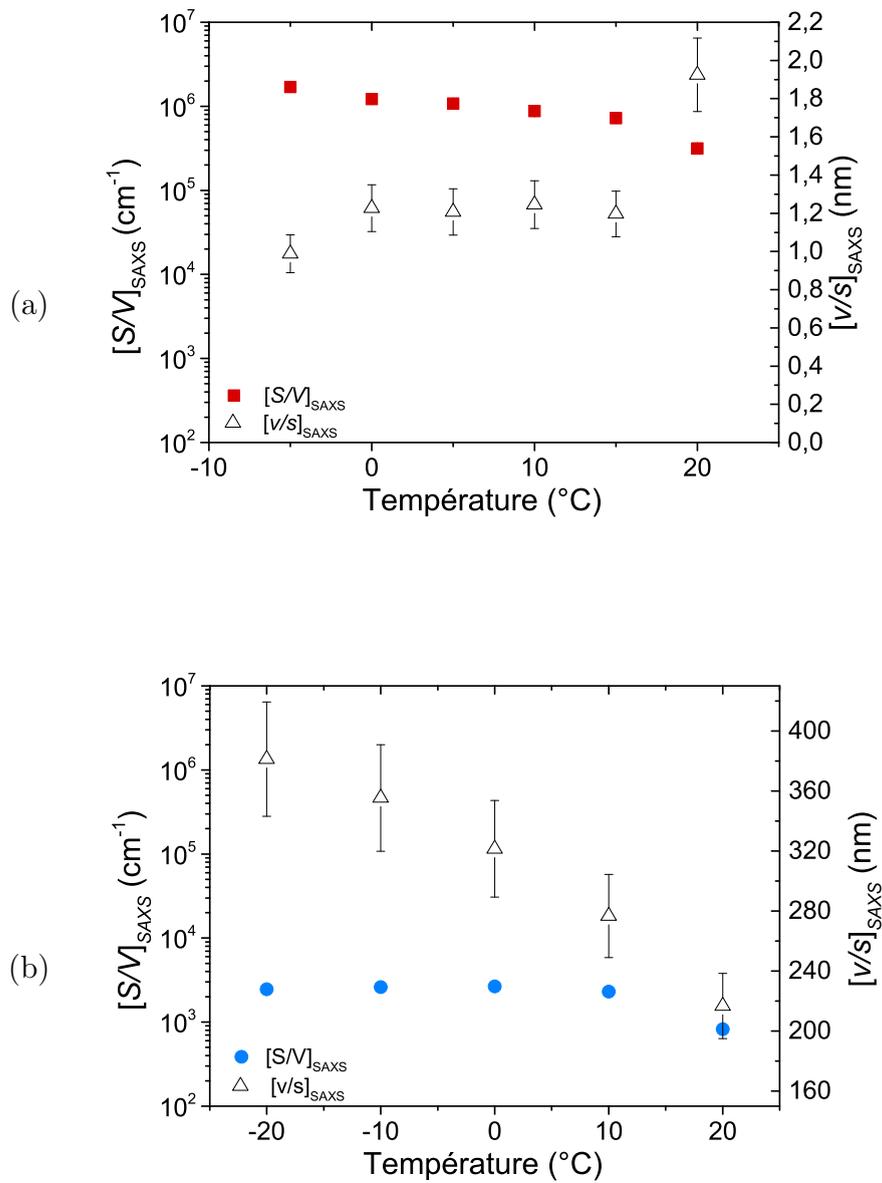


FIGURE 3.8 – Rapports $[S/V]_{SAXS}$ et $[v/s]_{SAXS}$ pour a) le brut sur la plage de température de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ et b) l'huile modèle B obtenus à partir des mesures SAXS sur la plage de température de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Résultats importants

Les mesures de SAXS/WAXS ont permis d'obtenir plus de précisions concernant la morphologie des cristaux, leurs tailles ainsi que la quantité de surfaces formée :

- Dans le cas du brut, il se forme des petits cristaux (1-10 nm) de forme lamellaire ainsi qu'une quantité de surfaces grande ($\approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$).
- Dans le cas de l'huile modèle, il se forme des gros cristaux ($>120 \text{ nm}$) de forme lamellaire (d'après les observations optiques) ainsi qu'une quantité de surfaces petite ($\approx 10^3 \text{ cm}^{-1}$).

3.3 Dynamique du fluide au sein du réseau de cristaux

Dans cette partie, les résultats de relaxométrie RMN seront présentés et nous permettrons de disposer d'informations sur la dynamique du fluide et sur son état de confinement au sein du réseau cristallin formé.

Les courbes de distribution T_2 obtenues à quelques températures, au-dessus de la TCC (détectée par DSC) et en-dessous de la TCC, pour les deux huiles (après décomposition multi-composantes) sont présentées sur la Figure 3.9. Concernant le brut, comme la quantité de cristaux est faible entre 51 °C et 32 °C, la RMN détecte l'apparition de cristaux et un changement de comportement à seulement 30 °C ($T_c = 30 \text{ °C}$). Pour l'huile modèle B, le changement de comportement et l'apparition des cristaux coïncident avec la TCC détectée par DSC ($T_c = \text{TCC} = 22 \text{ °C}$).

Au-dessus de T_c , les distributions de T_2 , dans le cas du brut, montrent un pic principal large et asymétrique avec des valeurs T_2 élevées (Figure 3.9a) tandis que pour l'huile modèle B, les distributions montrent un pic étroit et symétrique (Figure 3.9b). L'asymétrie des pics de distribution dans le cas du brut a déjà été observée dans la littérature dans le cas de brut non asphalténique [87]. Cette asymétrie est probablement due à la présence d'objets dans la phase liquide qui restent insolubles au-dessus de la TCC, comme observé sur les spectres SAXS du brut (Figure 3.7).

Lorsque la température diminue, les deux huiles présentent des comportements similaires puisque le pic principal se déplace vers des valeurs de T_2 plus courtes et s'élargit. Le déplacement du pic et son élargissement sont causés par une augmentation de la viscosité du liquide en volume avec la diminution de la température et par la formation de nouvelles surfaces de relaxation qui apparaissent pendant la cristallisation.

En-dessous de T_c , les résultats, dans le cas du brut, montrent la présence d'un épaulement et de pics secondaires à des temps T_2 courts qui ne sont pas présents dans l'huile modèle B. En effet, dans le cas de l'huile modèle B, nous observons qu'une seule population de protons qui est en échange rapide avec les interfaces.

Dans le cas du brut, l'intensité de l'épaulement augmente et l'intensité du pic principal diminue au fur et à mesure que la température diminue. Ces comportements peuvent être,

dans un premier temps, corrélés aux résultats du SAXS puisqu'ils reflètent la formation d'une grande quantité de surfaces (Figure 3.8) et une réduction de la mobilité des protons du liquide en volume.

À partir de ces observations, nous pouvons supposer, dans le cas du brut, qu'il existe deux populations de protons différentes avec une mobilité différente, qui interagissent avec les surfaces créées lors de la formation des cristaux. Ainsi, elles interagissent avec deux environnements de protons différents avec des caractéristiques différentes et des tailles de domaines de solvants différentes. De plus, l'existence de ces deux pics suggère que l'épaulement rend compte d'une espèce confinée, c'est-à-dire qui ne s'échange pas avec les grands "pores" aux échelles de temps sondées par la RMN.

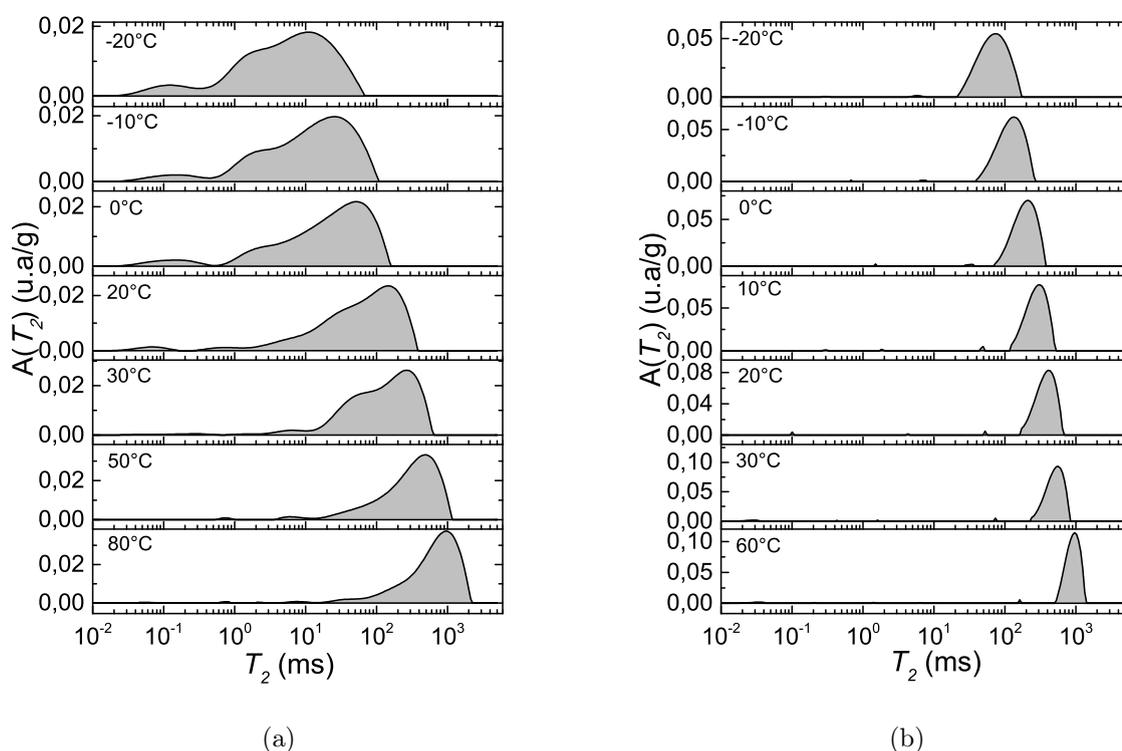


FIGURE 3.9 – Distributions des temps de relaxation, tracées comme le logarithme du temps de relaxation en fonction de l'intensité normalisée du signal, à différentes températures pour (a) le brut et (b) l'huile modèle B. Les distributions de temps de relaxation T_2 ont été obtenues à un temps d'écho de $100 \mu\text{s}$.

3.3.1 Sensibilité de la RMN à la création de surfaces

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution du pic principal (pic présent à des grandes valeurs de T_2) dans le cas du brut et de l'huile modèle B, au fur et à mesure que la température diminue. Ainsi, la fonction $\ln(1/T_2)$ en fonction de l'inverse de la température

est représentée sur la Figure 3.10. Cette fonction est issue de la loi d'Arrhénius dont il est possible de déterminer l'énergie d'activation E_a ($1/T_2 \propto \tau_0 e^{E_a/RT}$). Nous avons considéré le maximum de la distribution pour effectuer le suivi de l'évolution du temps de relaxation T_2 . Une répétition de chaque expérience a été effectuée afin de vérifier que les mesures sont en bon accord. Ces données sont représentées par la série "bis" sur la Figure 3.10. Les résultats confirment bien que les deux séries de mesures sont en bon accord entre elles.

Au-dessus de T_c , la fonction $\ln(1/T_2)$ varie linéairement avec l'inverse de la température. Une droite est tracée pour montrer cette évolution. Lorsque la température diminue, T_2 diminue jusqu'à ce que la température atteigne T_c puis s'éloigne de cette première droite. Cette déviation est due à la création de cristaux et à la formation de nouvelles surfaces de relaxation. Les protons de la phase liquide sont maintenant en interactions avec les spins des surfaces. Nous pouvons remarquer que la déviation est plus importante pour le brut que pour l'huile modèle B. Ceci peut s'expliquer par la grande quantité de surfaces formées dans le brut, comme il a été observé lors des mesures de SAXS/WAXS (Figure 3.8). Pour confirmer que cette déviation est directement liée à la création de cristaux et de surfaces, des mesures sur l'huile 20 et l'huile 5 ont été effectuées au-dessus de leurs TCC. Les résultats montrent que les valeurs de T_2 obtenues sont dans la continuité des valeurs obtenues à des températures $T > T_c$ et suivent la droite tracée. Ainsi, ceci confirme que l'écart à la droite est bien dû à la formation de surfaces dans le mélange (Figure 3.10).

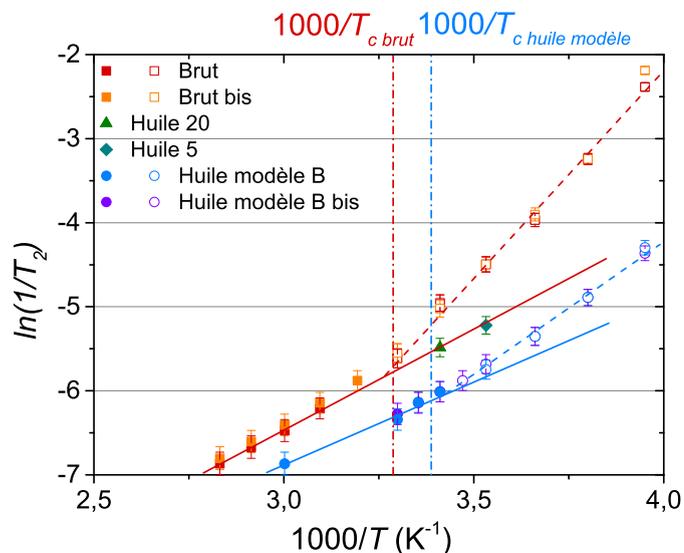


FIGURE 3.10 – Évolution du taux de relaxation du pic principal obtenu à partir des distributions multi-composantes, en fonction de l'inverse de la température pour le brut et l'huile modèle B. La série de données "bis" correspond aux mesures répétées effectuées pour vérifier la première série de données.

3.3.2 Liquide confiné et liquide non-confiné

Pour aller plus loin dans la compréhension du processus dynamique et des populations de protons associées à ce système, nous nous sommes concentrés uniquement sur le pic principal et l'épaule en décomposant les distributions de T_2 en deux composantes. Les trois premiers points des distributions ont été supprimés afin de ne prendre en compte que la contribution du liquide qui relaxe à des valeurs de $T_2 > 0,1$ ms. La décomposition en deux composantes s'effectue à toutes les températures inférieures à T_c . Un exemple de décomposition et d'ajustement avec une distribution log-normale, sur le signal à 0°C , est représenté sur la Figure 3.11. Le pic principal est représenté par la décomposition (1) et l'épaule par la décomposition (2). Afin de confirmer que la suppression des trois premiers points n'a pas affecté les mesures, nous avons comparé l'évolution de l'aimantation mesurée au premier point ($M_{xy(t=2\tau)}^{\text{mesurée}}$) dans le cas d'une décomposition à plusieurs composantes et d'une décomposition à deux composantes après suppression des trois points. Les résultats (Annexe E) ont montré que la suppression de points n'avait pas d'impact sur les résultats.

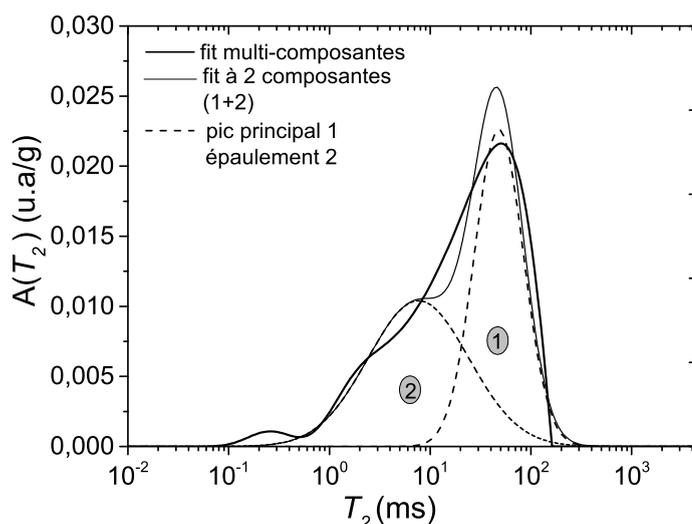


FIGURE 3.11 – *Distribution du temps de relaxation du brut à 0°C avec l'ajustement multi-composantes (ligne pleine foncée) et l'ajustement avec deux composantes (ligne pleine claire). La distribution à deux composantes (ligne pleine claire) est décomposée en deux pics (ligne en pointillée) : le pic principal représenté par la composante (1) et l'épaule représenté par la composante (2).*

L'évolution des proportions des pics a été étudiée pour caractériser les échanges qui peuvent avoir lieu entre les deux pics et disposer de plus d'informations sur le comportement de chaque population de protons lorsque la température diminue (Figure 3.12). Les proportions ont été obtenues à partir des valeurs d'aimantation mesurées $M_{xy}^{\text{mesurée}}$ et extrapolées $M_{xy}^{\text{extrapolée}}$ (à $T > T_c$). En effet, l'écart entre les valeurs mesurées et les valeurs extrapolées a permis de quantifier la perte de signal qui apparaît lorsque la température

diminue. Ainsi, la proportion totale du pic principal et de l'épaulement (1+2) correspond au rapport entre l'aimantation mesurée après décomposition en deux composantes et l'aimantation extrapolée par la loi de Curie [M_{xy} mesurée/ M_{xy} extrapolée]. Les proportions du pic principal (1) et de l'épaulement (2) ont été obtenues après correction des proportions des pics par le rapport [M_{xy} mesurée/ M_{xy} extrapolée].

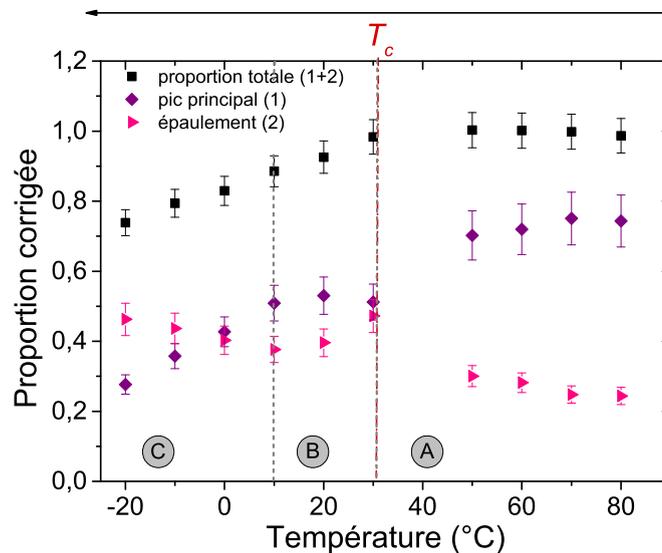


FIGURE 3.12 – Proportions de l'aimantation extrapolée attribuée au pic principal et à l'épaulement en fonction de la température (voir le texte pour une explication détaillée). A, B, C représentent les différents régimes observés. Ces trois régimes sont expliqués dans le texte.

Sur la Figure 3.12, nous pouvons remarquer que l'épaulement est préexistant à des températures élevées et que sa proportion n'est pas négligeable ($\approx 20\%$). Lorsque la température diminue, nous pouvons distinguer trois régimes :

- Dans le premier régime A ($T > T_c$), au cours du refroidissement, la proportion totale reste constante et nous observons une augmentation de la proportion de l'épaulement (2) alors que la proportion du pic principal (1) diminue. Ceci peut être lié aux molécules de n -paraffines qui sont de moins en moins mobiles.
- Dans le régime de transition B ($T < T_c$), au cours du refroidissement, la proportion de pic principal (1) reste stable, la proportion de l'épaulement (2) diminue légèrement et le total diminue. Ceci est dû à la création de cristaux de n -paraffines. En effet, une partie des protons initialement associés à l'épaulement sont maintenant incorporés dans le solide formé.
- Dans le régime final C ($T \ll T_c$), au cours du refroidissement, les proportions de pic total et principal (1) diminuent alors que la proportion de l'épaulement (2) augmente. Une partie importante de la population de protons du pic principal (1) est maintenant associée à l'environnement de protons de l'épaulement. Cela signifie qu'en plus de la création de cristaux, il y a également beaucoup de nouvelles surfaces de relaxation créées. Cette observation est cohérente avec les ratios $[S/V]_{SAXS}$

obtenus par le SAXS.

Ces observations confirment qu'entre les deux populations de protons identifiées par RMN, le pic principal correspond à un liquide moins confiné que celui représenté par l'épaulement. Par conséquent, pour aller plus loin, nous pouvons tenter d'évaluer les distances liquides entre les surfaces associées à ces deux populations de protons identifiées. À partir des valeurs du rapport $[S/V]_{SAXS}$ obtenues, une distance liquide moyenne sur l'ensemble de l'échantillon d_{moy} peut être obtenue à partir de l'équation suivante :

$$d_{moy} = \frac{1}{\left[\frac{S}{V} \right]_{SAXS} \left(\frac{1}{1 - \phi} \right)} \quad (3.1)$$

Les valeurs de d_{moy} obtenues (Figure 3.13) sont de l'ordre de quelques nanomètres. Cependant, la longueur d'une chaîne d'une molécule de n -paraffine contenant 15 atomes de carbone par exemple est de 4 nm, ce qui est du même ordre de grandeur que d_{moy} . Cela signifie que le liquide est très confiné avec peu ou pas de liquide en volume et qu'il y a principalement de l'adsorption des molécules à la surface. Dans ce cas, le modèle d'échange rapide n'est pas valable. Ainsi, comme il est présenté en Annexe F, les distances associées à chaque population de protons ne peuvent pas être déterminées à partir de l'équation 2.14 et des rapports $[S/V]$ obtenus par RMN et SAXS.

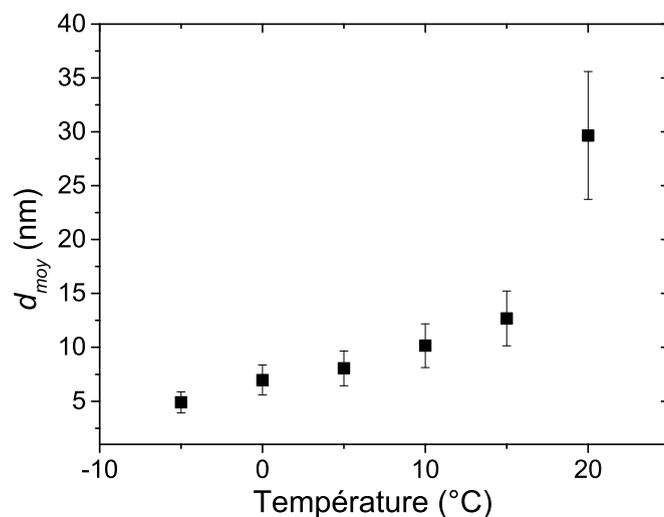


FIGURE 3.13 – *Les distances liquides entre les surfaces estimées à partir des mesures du SAXS en fonction de la température.*

Les futures études pourraient donc se concentrer sur l'obtention d'informations supplémentaires concernant les deux populations de protons identifiées. D'une part, à grande échelle, la dynamique des échanges entre les différentes populations de protons pourrait être étudiée par RMN (2D) $T_2 - \Delta - T_2$ [54]. D'autre part, il serait intéressant de sonder

par RMND [52, 49] la dynamique interfaciale locale de ces populations de protons dans ces confinements prononcés³.

Résultats importants

Les mesures de relaxométrie RMN ont permis de donner des informations concernant le comportement du fluide en volume :

- Dans le cas du brut :
 - deux populations de protons différentes avec deux environnements différents ont été mises en évidence.
 - la distance de liquide moyenne entre les surfaces est comprise entre 5 et 30 nm.
- Dans le cas de l'huile modèle B, une seule population de protons est identifiée.

3.4 Discussion et conclusions

Ce chapitre a permis de caractériser les propriétés des paraffines cristallisées dans un milieu au repos par différentes techniques (microscopie optique, SAXS/WAXS et RMN). Ces techniques ont été mises en œuvre sur un brut et sur une huile modèle. Les résultats obtenus mettent en évidence des points communs et des différences.

Au-dessus de la TCC, aucune structure ne devrait exister puisque les *n*-paraffines sont totalement solubilisées. De ce fait, aucun comportement caractéristique de la présence de *n*-paraffines n'est observé pour l'huile modèle B. Concernant le brut, les résultats obtenus par SAXS et RMN ont révélé la présence de molécules à haute température avec une signature distincte, qui n'ont pas été observées par microscopie optique en lumière polarisée. Les asphaltènes, mais aussi d'autres molécules complexes, pourraient être à l'origine d'un tel comportement, comme l'indique la littérature sur les pétroles bruts non asphalténiques [26, 87]. Des études futures pourront être menées dans le but de déterminer la nature de ces molécules responsables de ce comportement.

En-dessous de la TCC, les cristaux de *n*-paraffines apparaissent. Dans le cas de l'huile B, les cristaux forment une seule solution solide avec une structure orthorhombique. Dans le cas du brut, la polydispersité étant élevée nous avons considéré qu'il se forment plusieurs solutions solides. Dans les deux cas, les paramètres de maille sont d'environ $a = 7,40 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$ et $b = 4,92 \text{ \AA} \pm 0,05 \text{ \AA}$. La taille des cristaux de *n*-paraffines est d'environ 1-10 nm dans le brut et supérieure à 120 nm dans l'huile modèle B. Ces différences de tailles peuvent être dues à la présence de molécules non cristallisables telles que les isoalcane

3. Les profils de RMND s'obtiennent par la technique RMN à cycle de champ rapide (FFC) qui consiste à faire varier le champ magnétique et explorer une très large gamme de fréquences de Larmor (entre 10 kHz et 40 MHz). Les fluctuations des temps de relaxation sensibles aux variations de fréquence sont étudiées. La technique FFC offre donc des possibilités à de multiples échelles de temps et de distance pour caractériser la dynamique moléculaire et les propriétés de transport de liquides complexes en volume et dans des environnements confinés [49].

ou les cycloalcanes, les résines et les asphaltènes, qui inhibent le développement des cristaux et favorisent la formation de petites structures [91, 32, 9]. Une forte concentration de molécules de résineuses peut conduire à des agrégats de formes mal cristallisées qui se développent sous forme de branches. Au fur et à mesure que les cristaux se développent, ils changent de direction car l'accumulation localisée d'impuretés à la surface favorise la formation de branches [9]. Comme il a été vu dans le chapitre 1, des études sur les longues chaînes n -paraffines et les polymères semi-cristallins ont également montré que la structure des agrégats de cristaux dépend du sous-refroidissement appliqué ($\Delta T = T - T_c$ où T_c la température de cristallisation) [82]. À un faible degré de sous-refroidissement, les agrégats de cristaux auront plus une forme d'hédrites à un degré de sous-refroidissement plus important, les branches se diviseront de plus en plus et la forme de l'agrégat tendra davantage vers les sphérolites [20]. Ces conclusions tirées de la littérature peuvent être comparées aux résultats que nous avons obtenus dans cette étude. En effet, les mesures SAXS couplées aux observations optiques, ont montré que les cristaux formés ont une forme lamellaire. Nous pouvons donc déduire, à partir des images de microscopie optique en lumière polarisée de l'huile modèle B, que les plaquettes observées composées d'un empilement de lamelles sont en fait des agrégats de cristaux de forme lamellaire. Nous nous attendons à ce que les cristaux se développent sous forme branchée avec des branches qui se divisent de plus en plus au fur et à mesure que la température diminue comme il a été observé dans la littérature [20, 9]. Cependant, comme l'huile modèle B ne contient pas d'asphaltènes ni de résines et donc peu d'impuretés, les cristaux sont plus gros et les branches se divisent beaucoup moins que dans le cas du brut (Figure 3.14). Cette observation peut être confirmée par l'évolution de la population de protons liquides piégés, identifiés dans le brut et non observés dans le cas de l'huile modèle B : plus il y a de branches, plus la quantité de liquide piégé entre les branches est importante. De futures études RMN pourraient donner plus d'informations sur la dynamique de ces zones de liquide piégé. De plus, il est intéressant de noter que pendant la formation des cristaux de n -paraffines branchés, le liquide est piégé et le volume effectif du système (brut + cristaux) est plus important que le volume net occupé par les cristaux solides. Cette fraction volumique effective, qui est prise en compte lors de la modélisation du comportement rhéologique du brut paraffinique gélifié comme étant une suspension d'agrégats fractals, serait une donnée intéressante pour affiner ou discriminer les modèles rhéologiques existants [59, 53, 61].

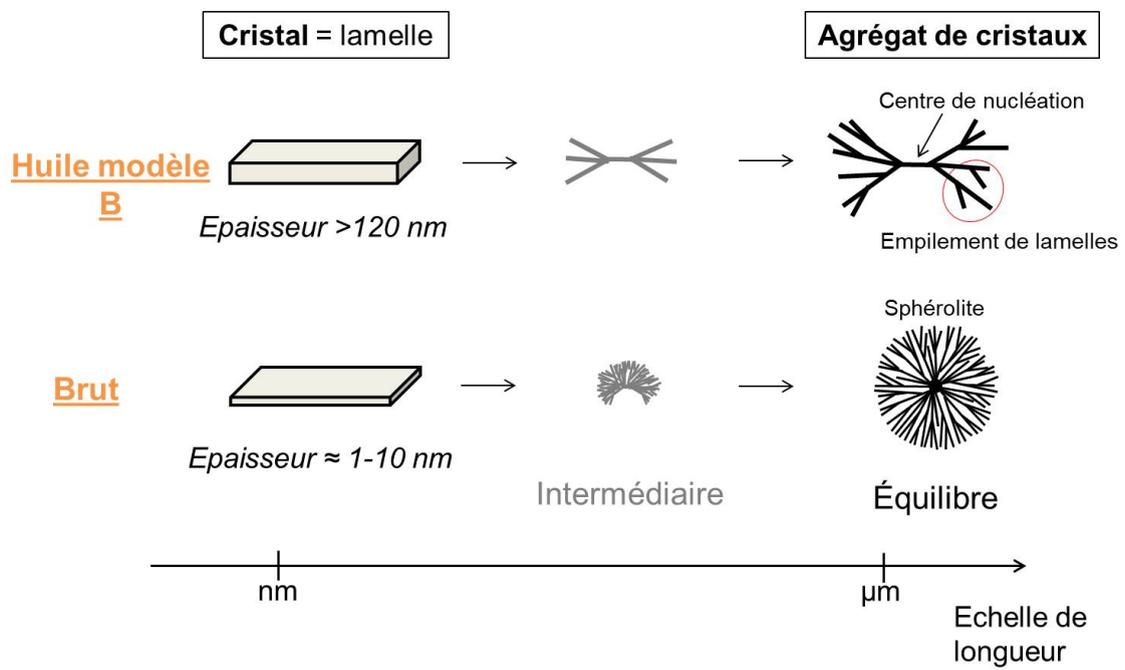


FIGURE 3.14 – Schéma illustrant le processus d'agrégation des paraffines dans le cas de l'huile modèle B et du brut.

En résumé

La méthodologie employée lors de cette étude a permis de caractériser les propriétés des paraffines cristallisées dans un milieu au repos par différentes techniques (microscopie potique, SAXS/WAXS et RMN). Les résultats mettent en avant des points communs et des différences :

- Dans le cas du brut :
 - Les cristaux de paraffines sont petits (1-10 nm), en forme de lamelles et présentent une structure cristalline orthorhombique,
 - La présence d'impuretés et la diminution de température favorisent la formation de lamelles branchées (sphérolites) : deux populations de protons identifiées en RMN (sans échange rapide pour la population de protons la plus confinée).
- Dans le cas de l'huile modèle B :
 - Les cristaux de paraffines sont grands (>120 nm), en forme de lamelles et présentent une structure cristalline orthorhombique,
 - Peu d'impuretés donc les lamelles se divisent moins et sont peu branchées (hédrites) : une seule population de protons identifiée en RMN (avec échange rapide entre la surface et le volume).

Chapitre 4

Étude de la formation de dépôts paraffiniques sous écoulement

Sommaire

4.1	Description qualitative de la formation de dépôt	101
4.1.1	Observations visuelles directes du dépôt	101
4.1.2	Suivi par l'imagerie de densité	101
4.1.3	Suivi par l'imagerie de vitesse	108
4.2	Interprétation quantitative des mesures IRM : cas de l'essai à fort sous-refroidissement	110
4.2.1	Cartes de vitesse et épaisseur du dépôt	110
4.2.1.1	Allure des profils de vitesse	110
4.2.1.2	Conservation du débit	114
4.2.1.3	Épaisseur du dépôt	114
4.3	Interprétation des mesures IRM : cas de l'essai à faible sous-refroidissement	115
4.3.1	Cartes de vitesse et épaisseur du dépôt	115
4.3.1.1	Allure des profils de vitesse	115
4.3.1.2	Conservation du débit	117
4.3.1.3	Épaisseur du dépôt	118
4.3.2	Cartes de densité, quantité de cristaux et épaisseur du dépôt	120
4.3.2.1	Détermination de la quantité de cristaux dans le dépôt	120
4.3.2.2	Localisation du dépôt sur le diamètre la conduite	123
4.3.2.3	Épaisseur du dépôt	126
4.3.3	Conclusions : comparaison densité et vitesse	126
4.4	Comparaison dans le cas du faible et fort sous-refroidissement	128

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la formation de dépôt de paraffines sous écoulement en régime laminaire. La grande différence avec le chapitre précédent est que la cristallisation des paraffines n'a plus lieu dans un volume au repos refroidi de manière homogène, mais au contraire dans un fluide en écoulement soumis à un gradient de température. Les effets de cristallisation sont alors couplés à des effets de transport par advection et diffusion.

Pour rappel, deux essais seront réalisés avec l'huile modèle A, un essai à fort sous-refroidissement, la température de paroi étant imposée à -7 °C sous la TCC, et un essai à faible sous-refroidissement, la température de paroi étant imposée à -2 °C sous la TCC. Les conditions opératoires mises en œuvre sont rappelées dans le Tableau 2.11. Les courbes de viscosité de l'huile modèle A et de précipitation des paraffines sont rappelées dans la Figure 4.1.

TABLEAU 4.1 – Matrice des essais (*Cons.* = Température de consigne, *SR* = Sous-refroidissement).

Nom	Débit L/h	Cons. cordons (°C)	Cons. fp (°C)	Cons. calo (°C)	Durée (h)
Faible SR	5	40	38 (TCC +2 °C)	34 (TCC -2 °C)	116
Fort SR	5	45	43 (TCC +7 °C)	29 (TCC -7 °C)	68,5

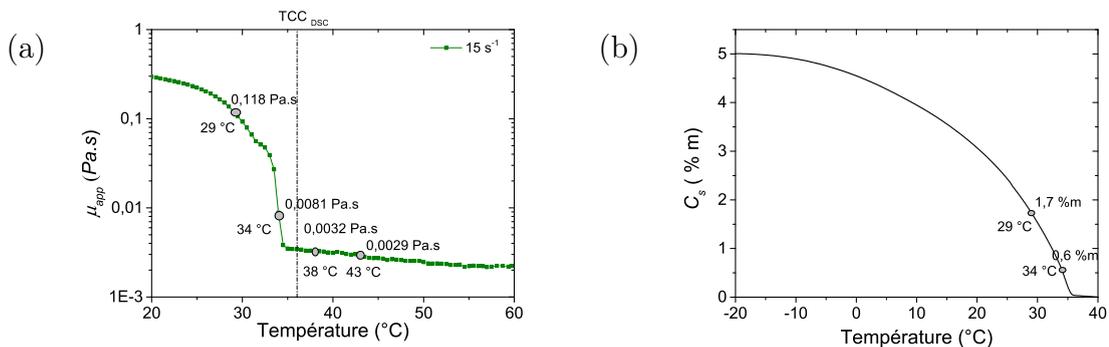


FIGURE 4.1 – (a) Viscosité de l'huile modèle A à 15 s^{-1} et (b) courbe de précipitation des paraffines de l'huile modèle A.

La première partie de ce chapitre consistera à effectuer une description qualitative des résultats de l'étude de la formation de dépôt. Les observations directes effectuées sur la boucle ainsi que les résultats obtenus par l'imagerie de densité et vitesse, dans le cas des deux essais : faible et fort sous-refroidissement, seront présentés.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'interprétation quantitative des mesures IRM dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement.

Enfin, la troisième partie de ce chapitre sera dédiée à l'interprétation quantitative des mesures IRM dans le cas de l'essai à fort sous-refroidissement.

4.1 Description qualitative de la formation de dépôt

4.1.1 Observations visuelles directes du dépôt

Dans un premier temps, nous nous concentrons sur les observations visuelles que nous pouvons directement effectuer de la cellule double-enveloppe. Celles-ci ont montré que l'aspect du dépôt formé n'est pas le même en fonction des deux essais effectués.

L'essai à faible sous-refroidissement ($T_{fp} = 38\text{ °C}$ et $T_{calo} = 34\text{ °C}$) révèle la formation d'un dépôt hétérogène avec une cinétique de formation lente. En effet, nous pouvons constater qu'après 24h10 d'expérience, les cristaux ne recouvrent pas l'ensemble de la surface interne du tube (Figure 4.2a). Au bout de 116h d'expérience, le dépôt devient plus dense et l'ensemble du tube est recouvert de cristaux (Figure 4.2b).

En revanche, pour l'essai à fort sous-refroidissement ($T_{fp} = 43\text{ °C}$ et $T_{calo} = 29\text{ °C}$), le fluide devient opaque sur toute la surface interne du tube en seulement quelques minutes (Figure 4.2c). Au cours du temps, l'aspect du fluide ne change pas : il reste opaque tout le long du tube (Figure 4.2d).

Ces premiers tests nous ont permis de confirmer le bon fonctionnement de la boucle et la formation du dépôt à la paroi du tube interne en verre. Lorsque nous fixons $T_{fp} = T_{calo} = 50\text{ °C}$ à la fin de chaque essai, les n -paraffines se dissolvent (voir section 2.7.6.5) et le mélange est de nouveau transparent (Figure 4.2e).

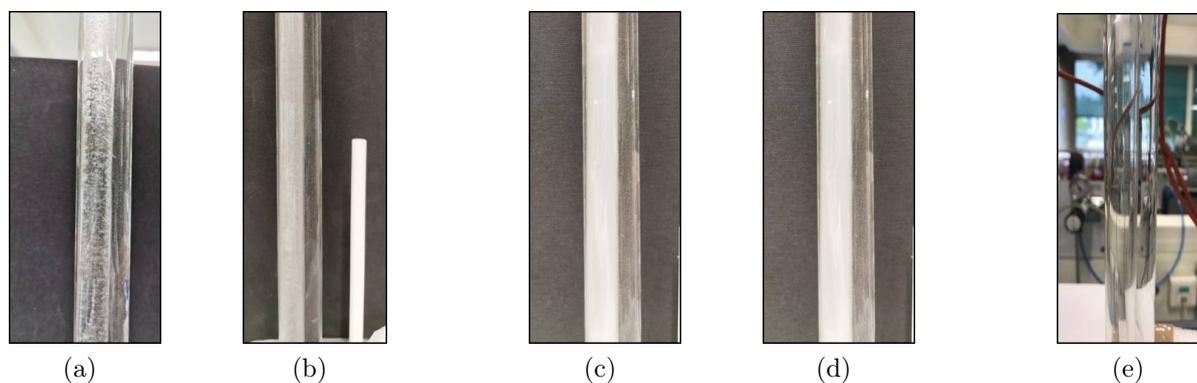


FIGURE 4.2 – Photos représentant l'aspect du dépôt/gel formé au cours de l'essai à (a) faible sous-refroidissement ($T_{fp} = 38\text{ °C}$ et $T_{calo} = 34\text{ °C}$) à $t = 24h10$ (b) à $t = 116h$; (c) à fort sous-refroidissement ($T_{fp} = 43\text{ °C}$ et $T_{calo} = 29\text{ °C}$) à $t = 26h30$ (d) à $t = 68h30$ et (e) de l'huile modèle circulant à chaud à une température supérieure à la TCC ($T_{fp} = T_{calo} = 50\text{ °C}$).

4.1.2 Suivi par l'imagerie de densité

L'objectif de cette partie consiste à interpréter les cartes de densité en terme de quantité de cristaux de paraffines. Il est donc nécessaire de vérifier, dans un premier temps, que les variations de densité ne sont pas perturbées par le gradient de température présent dans la section de conduite étudiée.

Effet de la température sur les mesures Afin de confirmer que la perte d'intensité mesurée sur la carte de densité 2D présentée précédemment est bien due à la formation de solide et non pas au gradient de température présent dans la section de conduite étudiée, des mesures de T_2 et d'aimantation ont été effectuées en fonction de la température sur l'huile modèle A (Figure 4.3, Figure 4.4 et Figure 4.5). Ces mesures permettent de valider deux éléments :

(i) L'huile modèle A utilisée suit le même comportement que l'huile modèle B étudiée au chapitre 3

(ii) L'impact de la température sur la variation de l'intensité peut bien être négligé.

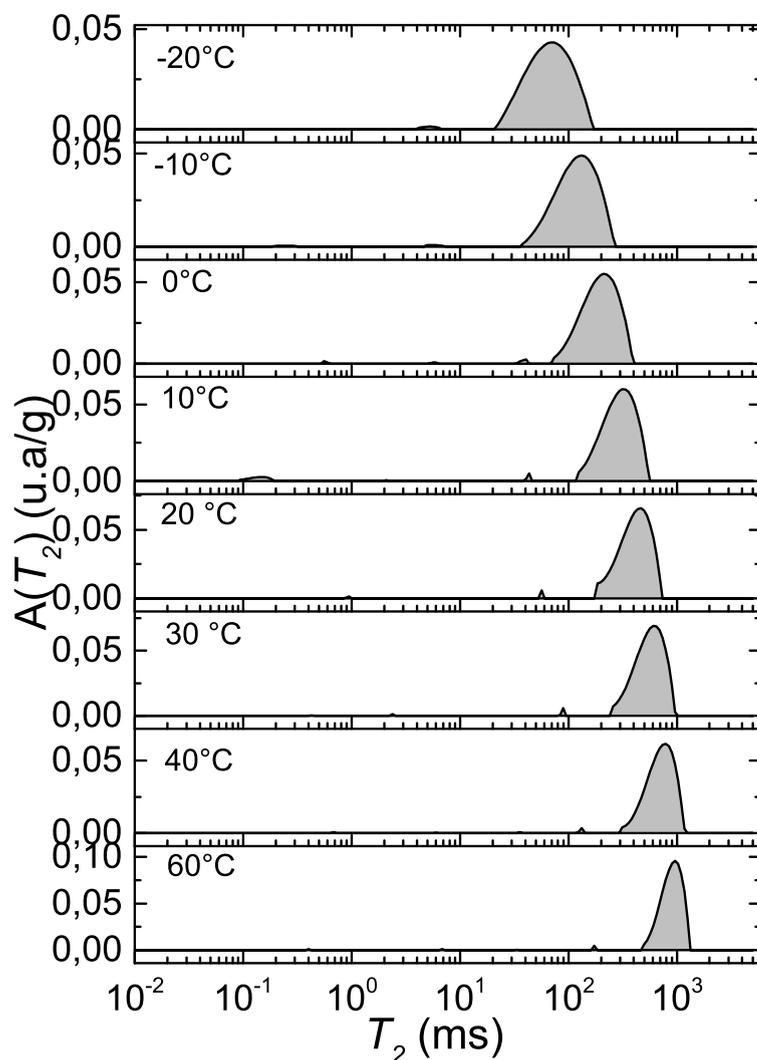


FIGURE 4.3 – Suivi de l'évolution des distributions des temps de relaxation T_2 de l'huile modèle A entre 60 °C et -20 °C .

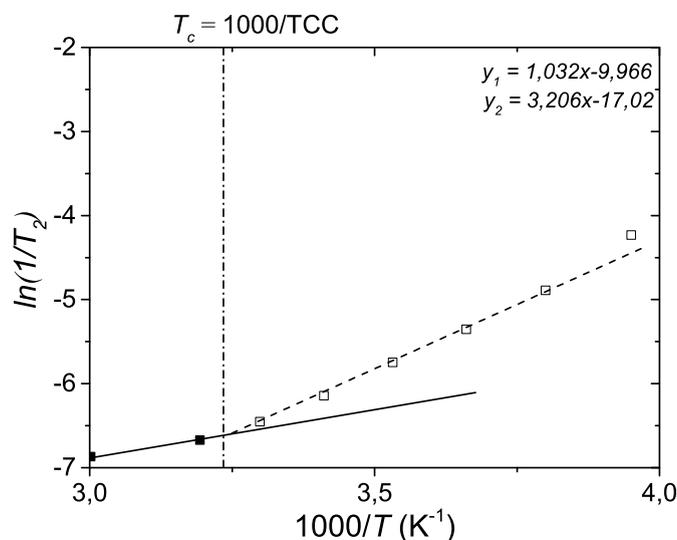


FIGURE 4.4 – Évolution du taux de relaxation en fonction de l'inverse de la température obtenue pour l'huile modèle A entre 60 °C et -20 °C.

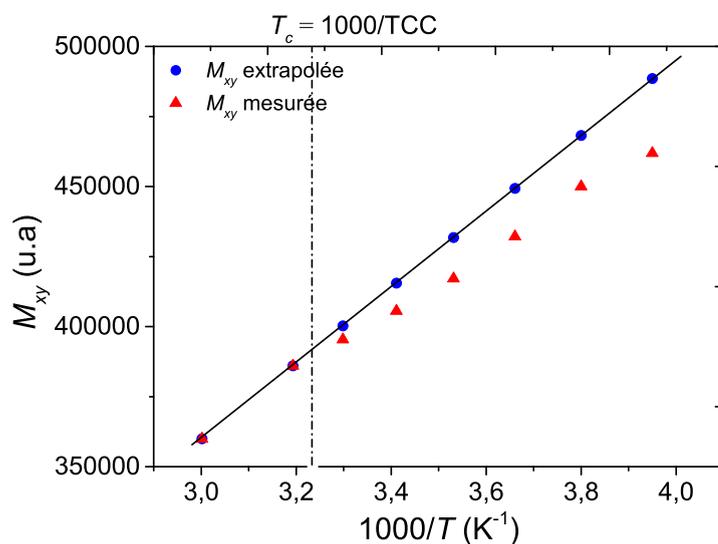


FIGURE 4.5 – Aimantation mesurée au premier point entre 60 °C et -20 °C dans le cas de l'huile modèle A.

En effet, les distributions de temps de relaxation T_2 sont représentées sur la Figure 4.3. Comme pour l'huile modèle B, ces distributions montrent un seul pic étroit présent à un temps de relaxation T_2 long. Ce pic se déplace vers les faibles valeurs de T_2 et s'élargit au fur et à mesure que la température diminue. A partir des distributions de T_2 , nous représentons ensuite les temps de relaxation T_2 obtenus depuis le maximum du pic principal en fonction de l'inverse de la température (Figure 4.4). Comme pour l'huile

modèle B, nous constatons une rupture de pente à $T_c = TCC = 36\text{ °C}$ coïncidant avec la TCC déterminée par la DSC (chapitre 2). De plus, nous constatons que sur la gamme de température d'intérêt pour les essais en écoulement (entre 43 °C et 29 °C), les valeurs de T_2 ne varient pas de manière suffisante pour avoir un impact sur la mesure (de 816,3 à 607,8 ms). Les mesures d'aimantation effectuées entre 60 °C et 20 °C sont présentées sur la Figure 4.5 en fonction de l'inverse de la température et montrent que la variation de l'aimantation entre 43 °C et 29 °C est de seulement 2,5 %. Cette variation est faible et signifie que l'impact de la température sur l'intensité pourra donc être négligé au premier ordre. Les résultats de l'étude en volume au chapitre 3 a montré que dans le cas d'une huile modèle, il n'y avait pas de liquide confiné. Ainsi, toutes les pertes supérieures à 2,5 % pourront être reliées à la formation de cristaux.

Le temps de codage fixé lors des mesures est un paramètre à prendre en compte. Une étude complémentaire, dont les résultats sont présentés en Annexe G, a été menée afin d'évaluer l'impact de différents temps de codage sur le temps de relaxation T_2 . Cette étude a un intérêt dans le cas des bruts par exemple qui présentent des distributions de temps de relaxation T_2 étendue sur plusieurs décades.

Essai à faible sous-refroidissement À partir du protocole expérimental décrit dans le chapitre 2, des images de densité ont été effectuées à différents temps. Ce suivi de densité par imagerie a permis de mettre en évidence l'évolution du dépôt formé (Figure 4.6). Sur la première image prise à $t = 0\text{h}$ l'intensité est forte et homogène sur toute la section du tube. Au cours du temps, nous constatons une perte d'intensité localisée et hétérogène sur la paroi du tube interne qui devient de plus en plus importante. Cette perte d'intensité hétérogène à la paroi du tube interne est liée à la formation du dépôt de paraffines qui croît lentement et de manière inhomogène sur la circonférence de la conduite. Cet aspect hétérogène du dépôt peut être confirmé en mesurant l'évolution de la perte d'intensité (normalisée par rapport à l'intensité la plus grande) en fonction du temps à des points différents F_1 et F_2 proche de la paroi du tube interne (Figure 4.7). Les lignes tracées sur chaque série de données obtenue aux points F_1 et F_2 sont des guides pour les yeux. Ces points F_1 et F_2 pris sur chaque image sont représentés sur la carte de densité prise à $t = 116\text{h}$ à droite de la Figure 4.7. Pour chaque position étudiée, l'intensité diminue considérablement au cours du temps, ce qui est cohérent avec la formation d'un dépôt à la paroi. Cependant, nous constatons que l'intensité reste plus grande au point F_1 qu'au point F_2 . En effet, à $t = 116\text{h}$ par exemple, la perte sera d'environ 40 % pour le point F_1 et de 60 % pour le point F_2 . Ainsi, cela signifie que les pertes ne sont pas équivalentes sur toute la zone de faible intensité, ce qui confirme bien les observations directes montrant la formation d'un dépôt hétérogène.

Sur l'image acquise à $t = 24\text{h}10$, nous constatons que la perte de signal est moins intense qu'à $t = 19\text{h}34$. Comme spécifié à la section 2.7.6.3 du chapitre 2, ceci peut s'expliquer par le fait que l'image de densité ait été acquise après le redémarrage de l'écoulement suite à la prise de l'image de vitesse de référence. En effet, nous pouvons imaginer que le redémarrage de l'écoulement ait modifié la structure du dépôt au moment de l'acquisition. L'image prise à $t = 116\text{h}$ montre que le dépôt a eu le temps de se restructurer et que la perte d'intensité est plus importante par rapport à l'image acquise à $t = 19\text{h}34$.

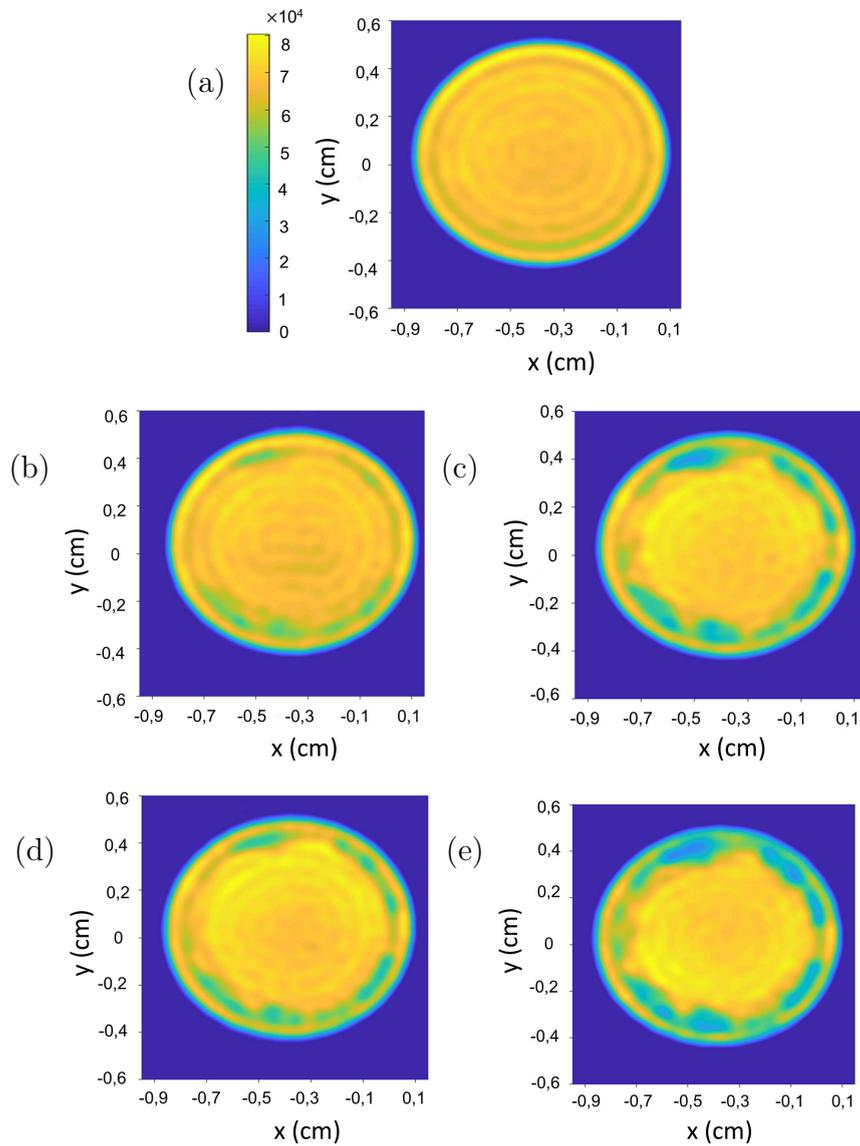


FIGURE 4.6 – Cartes de densité représentant l'évolution du dépôt à des temps différents ((a) $t = 0h$, (b) $t = 1h30$, (c) $t = 19h30$, (d) $t = 24h10$, (e) $t = 116h$) au cours de l'essai à **faible sous-refroidissement**. La zone en bleu foncé (pas de signal) représente le fluide caloporteur et le disque jaune représente la zone de l'huile modèle A en écoulement.

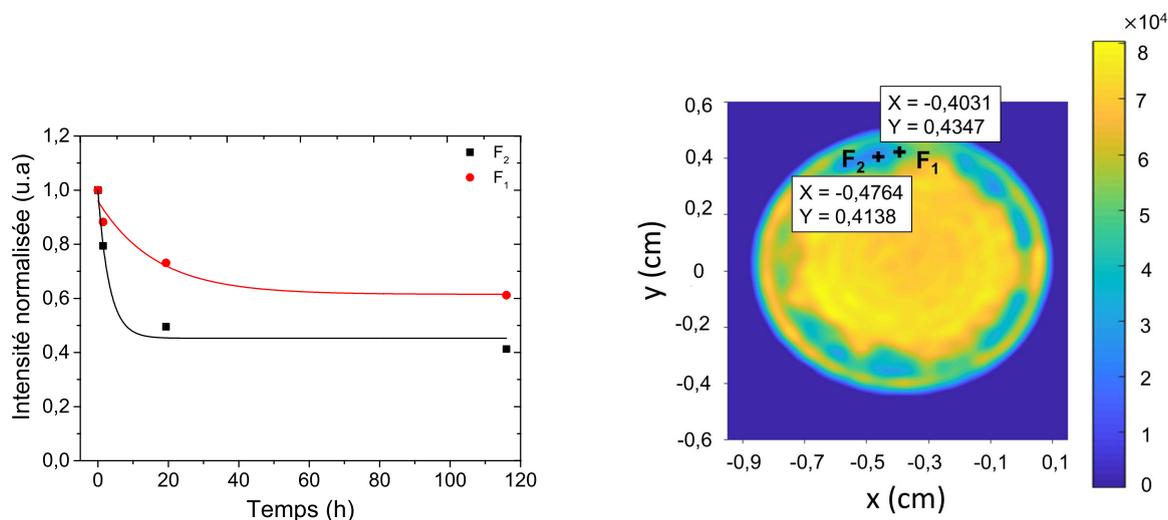


FIGURE 4.7 – Effet à faible sous-refroidissement : évolution de l'intensité normalisée par la valeur d'intensité la plus grande pour des points F_1 et F_2 pris dans le dépôt en fonction du temps (à gauche) avec l'illustration des positions des points F_1 et F_2 (à droite). Les lignes tracées sur chaque série de donnée sont un guide pour les yeux.

Pour confirmer cette hypothèse, il faudrait, dans des prochaines expériences, effectuer des acquisitions d'images de densité en continu sans perturber l'écoulement.

Essai à fort sous-refroidissement Lors du suivi de densité par imagerie, la première image a été acquise à $t = 16$ h (Figure 4.8). Les images montrent une zone d'intensité nulle au centre et une zone d'intensité forte autour. Nous n'avons pas d'explication concernant la présence de cette zone d'intensité nulle au centre mais nous pouvons supposer qu'elle est due à un temps de codage qui n'est pas adapté à une vitesse, au centre de l'écoulement, trop élevée. Néanmoins, la présence d'une zone d'intensité forte autour de cette zone d'intensité nulle peut être cohérente avec les mesures de viscosité. En effet, dans ces conditions d'essai, la température de paroi est d'environ 30 °C, ce qui correspond à une viscosité de l'huile 30 fois plus grande que celle mesurée à 38 °C qui est la température du fluide en écoulement à la sortie de la conduite. De plus, le suivi effectué par la DSC (voir section 2.7.6.5), montre un faible appauvrissement en paraffines dans le cas du fort sous-refroidissement, ce qui est cohérent avec la formation d'un gel à la paroi.

Au cours de ce travail de thèse, les images de densité ne seront donc pas exploitées puisqu'elles ne permettent pas de suivre l'évolution de la formation de dépôt ou de gel au cours du temps.

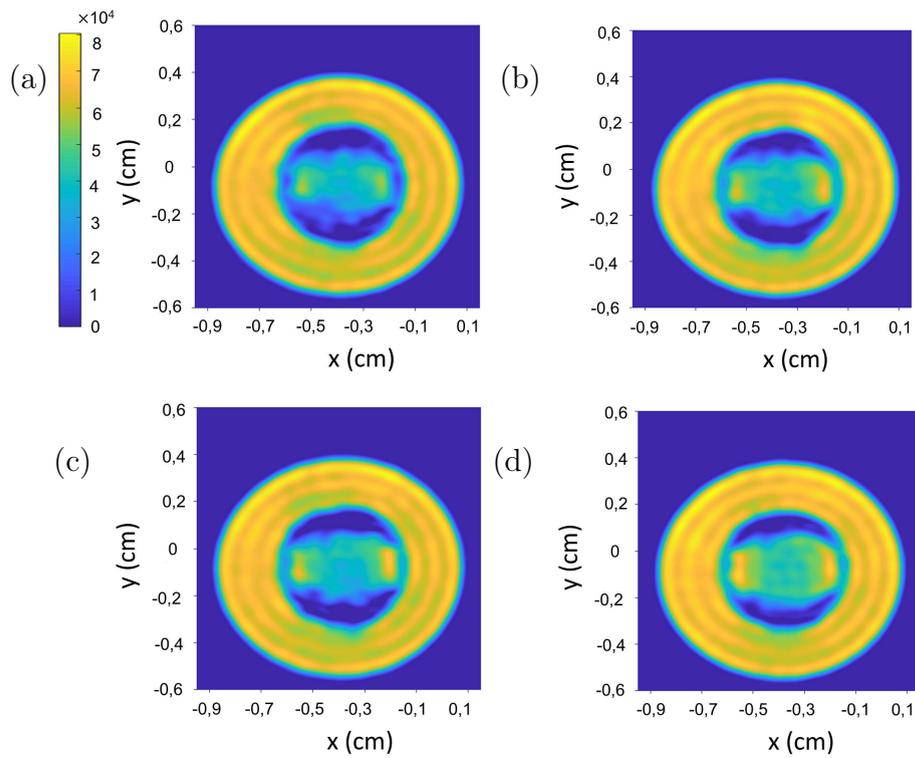


FIGURE 4.8 – Cartes de densité représentant l'évolution du dépôt à des temps différents ((a) $t = 16h$, (b) $t = 20h42$, (c) $t = 42h30$, (d) $t = 68h30$) au cours de l'essai à **fort sous-refroidissement**. La zone en bleu foncé (pas de signal) représente le fluide caloporteur et le disque jaune représente la zone de l'huile modèle A en écoulement.

4.1.3 Suivi par l'imagerie de vitesse

Essai à faible sous-refroidissement Les images de vitesse acquises dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement sont présentées sur la Figure 4.9. Sur l'image à $t = 0\text{h}$ (Figure 4.9a), tout le fluide s'écoule et la vitesse d'écoulement est maximale au centre de la conduite (zone jaune) et égale à $3,4\text{ cm/s}$. Au bout de $24\text{h}10$ d'expérience (Figure 4.9b), une petite zone de vitesse nulle ou très faible à la paroi et une zone de repliement (vitesse supérieure à 4 cm/s) au centre sont identifiées. Ces observations semblent mettre en évidence la formation d'un dépôt de paraffines à la paroi, qui réduirait la section de passage du fluide. Les conséquences sur le profil de vitesse dans la conduite sont un ralentissement ou l'immobilisation à proximité de la paroi et une augmentation de la vitesse maximale au centre. Au centre de la conduite, la vitesse du fluide devient donc supérieure à 4 cm/s , ce qui est lié à une réduction du diamètre de la section du tube dû à la formation de dépôt à la paroi. À $t = 116\text{h}$ (Figure 4.9c), l'image est comparable à celle acquise à $24\text{h}10$. En effet, nous constatons toujours une zone immobile à la paroi et une zone de vitesse plus forte au centre sans autres modifications.

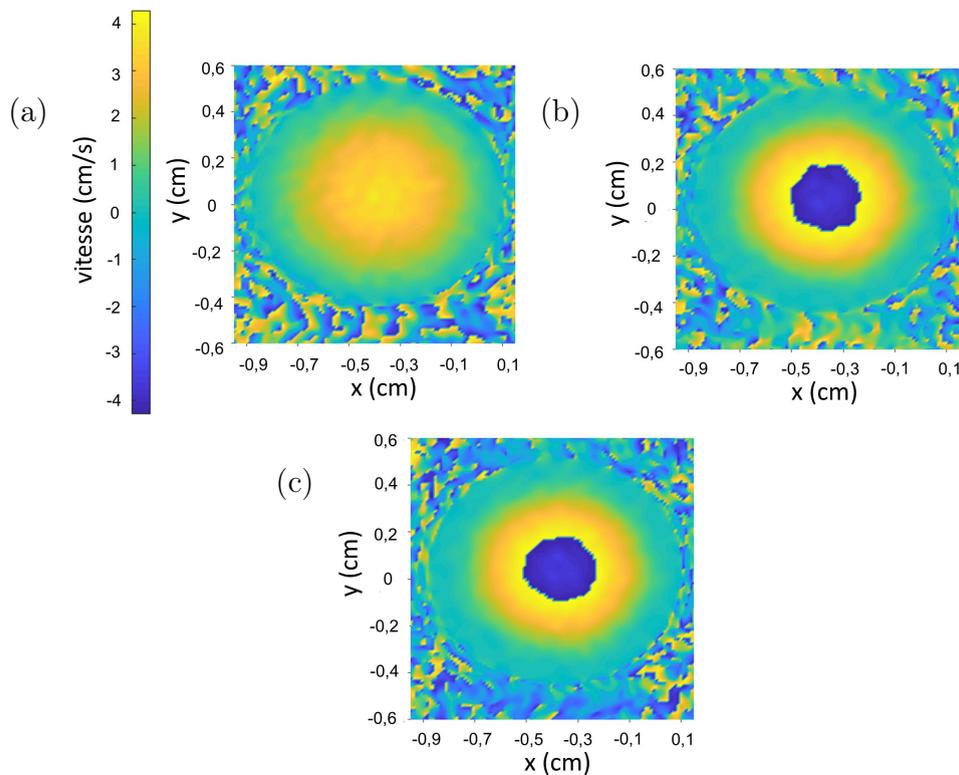


FIGURE 4.9 – Cartes de vitesse représentant l'évolution du dépôt à des temps différents ((a) $t = 0\text{h}$, (b) $t = 24\text{h}10$, (c) $t = 116\text{h}$) au cours de l'essai à **faible sous-refroidissement**.

Essai à fort sous-refroidissement Les images de vitesse acquises dans le cas du fort sous-refroidissement sont présentées sur la Figure 4.10. Sur l'image à $t = 16\text{h}$ (Figure 4.10a), nous constatons la présence d'une grande zone immobile à la paroi puis, au centre,

un enchaînement de zones de repliements. L'apparition du dépôt a donc un effet très net sur le profil de vitesse : avec une zone immobile à la paroi, plus nette que pour l'essai à faible sous-refroidissement, et une augmentation de vitesse maximale au centre plus importante également que dans le cas l'essai à faible sous-refroidissement. Ainsi, contrairement aux images de densité, les images de vitesse confirment bien la présence d'une zone immobile solide ou gélifiée près de la paroi. Au cours du temps, les images restent comparables et nous ne constatons pas d'évolution majeure. Il est intéressant de noter que la couronne de vitesse nulle a la même épaisseur que la zone d'intensité forte constatée sur les images de densité. Ceci tend à valider l'hypothèse de la formation d'un gel à la paroi.

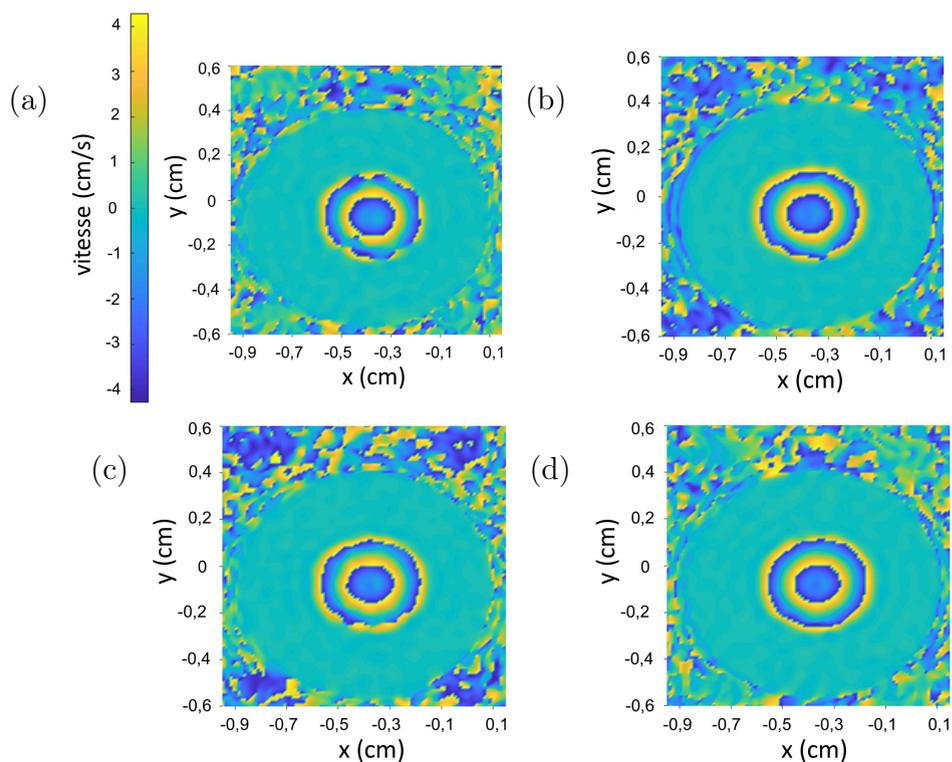


FIGURE 4.10 – Cartes de vitesse représentant l'évolution du dépôt à des temps différents ((a) $t = 16h$, (b) $t = 20h42$, (c) $t = 42h30$, (d) $t = 68h30$) au cours de l'essai à **fort sous-refroidissement**.

Résultats importants :

La mise en place d'une boucle d'écoulement a permis de créer des dépôts de paraffines dans des conditions thermiques différentes, et de les caractériser par IRM. En fonction des conditions expérimentales, deux types de dépôts ont été formés :

- Pour un faible sous-refroidissement, un dépôt solide hétérogène avec une cinétique de formation lente.
- Pour un fort sous-refroidissement fort, un gel homogène avec une cinétique de formation rapide.

4.2 Interprétation quantitative des mesures IRM : cas de l'essai à fort sous-refroidissement

Dans le cas du fort sous-refroidissement comme vu précédemment, nous ne pouvons pas exploiter les images de densité mais l'exploitation des images de vitesse est possible. Ainsi, nous exploiterons les images de vitesse afin d'en tirer les profils de vitesse et des informations concernant la formation du dépôt ou du gel.

4.2.1 Cartes de vitesse et épaisseur du dépôt

4.2.1.1 Allure des profils de vitesse

Dans le cas des mesures au-dessus de la TCC, l'huile modèle A se comporte comme un fluide newtonien (voir section 2.3.2). Étant donné que le régime d'écoulement est laminaire (voir section 2.7.3) dans la conduite cylindrique et établi au point de mesure, nous pouvons modéliser les profils de vitesse par un profil de Poiseuille. En effet, l'écoulement laminaire d'un fluide newtonien dans une conduite cylindrique de rayon R a un profil parabolique de Poiseuille :

$$u(r) = 2Q_v(R^2 - r^2)/\pi R^4 \quad (4.1)$$

où $u(r)$ est la vitesse dans la direction de l'écoulement à une distance r du centre et R est égale à 0,5 cm. Q_v est le débit volumique mesuré par le débitmètre et vaut 1,39 cm³/s.

En théorie, si la section de passage est réduite par la formation d'un dépôt de vitesse nulle, mais que le fluide est newtonien avec une seule viscosité uniforme, les profils de vitesses pour différentes épaisseurs e de dépôt ($e = 0$ mm à 3 mm) auront les formes représentées sur la Figure 4.11. Par conservation du débit, la vitesse au centre augmente au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt augmente.

À partir des cartes de vitesse 2D obtenues, nous établissons les profils de vitesse sur le diamètre de la conduite puis sur toute la section en effectuant une intégration sur 2π à chaque distance r du centre. Ces profils sont représentés sur la Figure 4.13a. Tous les profils obtenus sont presque superposables entre eux et ont l'allure d'un profil de Poiseuille avec une vitesse maximale d'environ 16 cm/s. Nous constatons ensuite une zone d'épaisseur de

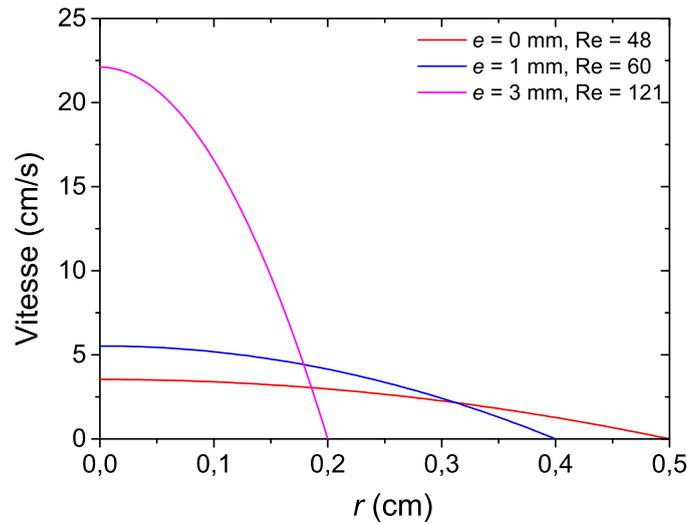


FIGURE 4.11 – Profils théorique de Poiseuille pour différentes épaisseurs de dépôt dans le cas où $r = 0,5$ cm et le débit expérimental volumique $Q_v = 1,39$ cm³/s (Re est le nombre de Reynolds).

vitesse nulle d'environ 0,26 cm qui se trouve proche de la paroi qui ne varie pas au cours du temps. La présence de cette zone immobile, qui peut être assimilée à la couche de gel, entraîne la réduction de la section d'écoulement et impacte le profil de vitesse comme il a été vu précédemment (Figure 4.11).

Nous ajustons un profil de Poiseuille, à l'aide du débit Q_v mesuré par le débitmètre, sur les profils moyennés (Figure 4.13b) et nous constatons que, malgré les petits écarts observés qui peuvent être dus aux opérations effectuées lors du redressement des images de vitesse, les profils expérimentaux et théoriques sont en bon accord. Cela suppose que la viscosité de l'huile est uniforme sur toute la conduite. Or, les mesures de viscosités effectuées à 15 s⁻¹ (Figure 4.1a) montrent qu'à 43 °C la viscosité est environ 40 fois plus petite que celle à 29 °C. Ces observations laissent penser que l'épaisseur du dépôt formé est suffisante pour se comporter comme une couche isolante. En se basant sur les calculs du flux thermique, nous calculons les températures entre la paroi externe de la conduite et le centre de l'écoulement. Nous considérons alors trois couches (Figure 4.12) : (i) une couche correspondant à l'épaisseur de la paroi de verre (ii) une couche correspondant à l'épaisseur du dépôt et (iii) une couche correspondant au fluide en écoulement. Le flux thermique Φ entre la paroi externe en verre et la paroi interne en verre se calcule à partir de l'équation suivante :

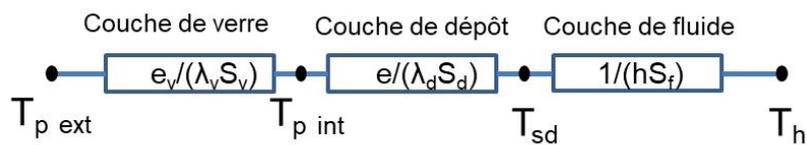
$$\Phi = 2\pi L\lambda_v \frac{T_{p \text{ int}} - T_{p \text{ ext}}}{\ln(r_{\text{ext}}/r)} \quad (4.2)$$

$$\Phi = 2\pi L\lambda_d \frac{T_{p \text{ sd}} - T_{p \text{ int}}}{\ln(r/R)} \quad (4.3)$$

$$\Phi = hS_f(T_h - T_{sd}) \quad (4.4)$$

où λ_v et λ_d sont respectivement la conductivité thermique du verre et du dépôt (W/m.K). h est le coefficient d'échange thermique (W/m².K). S_f est la section de passage du fluide (m²). L est la longueur de la conduite (m).

D'après les calculs, la température à la surface du dépôt est de ≈ 37 °C et celle du fluide au centre de l'écoulement est de ≈ 40 °C. Entre ≈ 37 °C et ≈ 40 °C, les variations de viscosité sont de l'ordre du pourcent, ce qui confirme l'hypothèse qui consiste à considérer une seule viscosité uniforme pour l'huile en écoulement.



$T_{p \text{ ext}}$ = Température de paroi de verre externe

$T_{p \text{ int}}$ = Température de paroi de verre interne

T_{sd} = Température à la surface du dépôt

T_h = Température du fluide en écoulement

e_v = $r_{\text{ext}} - R$

e = $R - r$

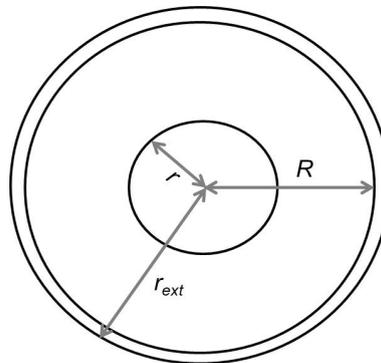


FIGURE 4.12 – Schéma illustrant les différentes couches au sein de la conduite pour le calcul des profils de températures.

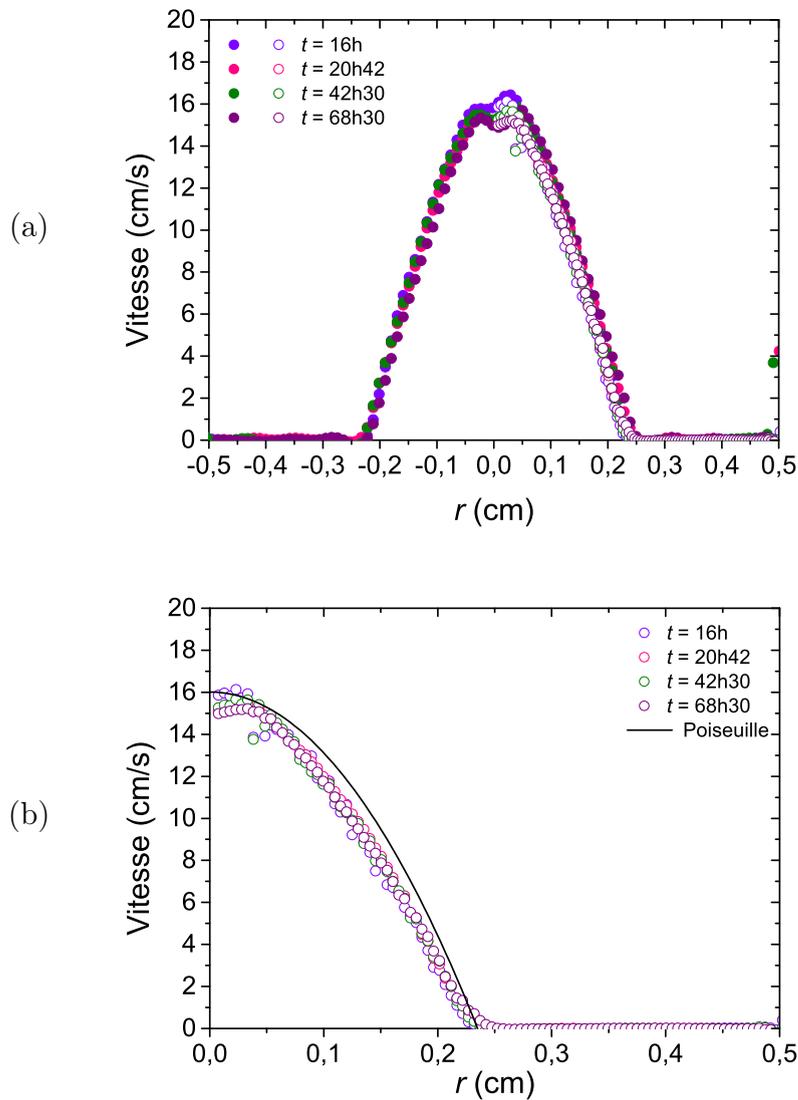


FIGURE 4.13 – (a) Profils de vitesse établis sur un diamètre (cercles pleins) et moyennés sur 2π (cercles vides) et (b) ajustement du profil de Poiseuille (trait plein) sur les profils moyennés sur 2π (cercles vides) dans le cas de l'essai à fort sous-refroidissement.

4.2.1.2 Conservation du débit

Afin de vérifier que le débit volumique imposé ($Q_v = 1,39 \text{ cm}^3/\text{s}$) est bien conservé durant l'essai, nous calculons le débit volumique expérimental $Q_{v \text{ exp}}$ en intégrant la vitesse sur la section étudiée pour chaque profil de vitesse :

$$Q_{v \text{ exp}} = \int \int_{r,\theta} u(r) r dr d\theta = 2\pi \int_{r=0}^R u(r) r dr \quad (4.5)$$

Les valeurs de débits volumiques expérimentaux sont récapitulés dans le Tableau 4.2. L'erreur calculée entre le débit volumique théorique imposé par le débitmètre et expérimental à partir des images de vitesse est de -15 %. Cet écart assez élevé est probablement en partie lié au redressement des images effectué plusieurs fois et aux erreurs de statistiques numériques pour l'obtention des profils de vitesse. En effet, les profils de vitesse établis sur le diamètre montrent des fluctuations de la vitesse au centre de l'écoulement.

TABLEAU 4.2 – *Débit volumique expérimental et erreurs par rapport au débit volumique théorique imposé par le débitmètre lors des essais à fort sous-refroidissement.*

Temps	$Q_{v \text{ exp}}$ (cm/s)	Écart (%)
16h	1,15	-17
20h42	1,25	-10
42h30	1,18	-15
68h30	1,20	-14

4.2.1.3 Épaisseur du dépôt

À partir des profils radiaux de vitesse moyennés obtenus nous avons déterminé l'épaisseur du gel en moyenne, sur la section étudiée. Pour ce faire, nous relevons l'épaisseur de la zone de vitesse nulle proche de la paroi et considérons qu'elle correspond à l'épaisseur du gel. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 4.3. Comme dit précédemment, l'épaisseur du gel calculée est significative et reste constante durant toute la durée de l'essai.

TABLEAU 4.3 – *Épaisseur du gel et vitesse au centre de l'écoulement mesurées par les profils de vitesse sur le diamètre au cours du temps dans le cas du fort sous-refroidissement.*

Temps	e (mm)	Vitesse (cm/s)
16h	2,6	16
20h42	2,5	15,5
42h30	2,5	15,3
68h30	2,5	15,2

Résultats importants :

L'étude des profils de vitesse obtenus par IRM a permis ont permis de déterminer plusieurs caractéristiques du gel formé :

- L'épaisseur du gel est constante au cours du temps et fait environ 2,5 mm. Cette épaisseur est suffisante pour jouer le rôle de couche isolante.
- Par conservation du débit, la vitesse au centre de l'écoulement devient importante et est d'environ 15,5 cm/s.

4.3 Interprétation des mesures IRM : cas de l'essai à faible sous-refroidissement

Dans cette partie, une analyse quantitative des images 2D obtenues dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement sera effectuée.

4.3.1 Cartes de vitesse et épaisseur du dépôt

4.3.1.1 Allure des profils de vitesse

De la même manière que pour l'essai à fort sous-refroidissement, nous établissons les profils de vitesse sur le diamètre de la conduite puis aux profils moyennés sur toute l'image en effectuant une intégration sur 2π à chaque distance r du centre. Ces profils sont représentés sur la Figure 4.14a. Les profils moyennés et les profils établis sur le diamètre sont superposables entre eux et ont une allure de type Poiseuille. Nous constatons que pour une distance $r > 0,47$ cm, quelques points sont mal définis. Ceci est dû à la faible résolution sur les images 2D. À $t = 0$ h, la vitesse au centre de la conduite est faible ($\approx 3,7$ cm/s) puis augmente, au cours de l'essai, jusqu'à atteindre une vitesse maximale de $\approx 4,9$ cm/s. Nous constatons également, après 24h10 d'expérience, l'apparition d'une zone de faible épaisseur de vitesse nulle (≈ 1 mm) et l'apparition d'un point d'inflexion qui est plus important à gauche de la conduite, ce qui est dû au cintrage du tube (voir section 2.7.6.1). Cet artefact de mesure ne sera pas considéré dans l'interprétation des résultats. L'apparition du point d'inflexion proche de la paroi ($r = 0,40$ cm) peut être liée à la présence d'une zone de dépôt immobile de très faible épaisseur. Entre ce dépôt immobile et le fluide en écoulement, le profil de vitesse mesuré semble mettre en évidence une zone non figée, où il est observé un écoulement lent. Cette zone peut être composée d'huile avec une teneur en cristaux de paraffines suffisante pour augmenter sa viscosité.

Nous ajustons dans un premier temps un profil de Poiseuille sur les profils moyennés obtenus expérimentalement (Figure 4.14b). Nous constatons des écarts assez importants qui sont dus au fait que nous considérons que la vitesse est nulle dans le dépôt ($r > 0,4$ cm), ce qui est sûrement faux puisqu'il semble exister, au sein du dépôt, une zone de vitesse plus faible mais non nulle. Ainsi, nous tentons d'ajuster un modèle prenant en compte une bi-viscosité entre la zone proche du centre de l'écoulement I ($r < 0,4$ cm)

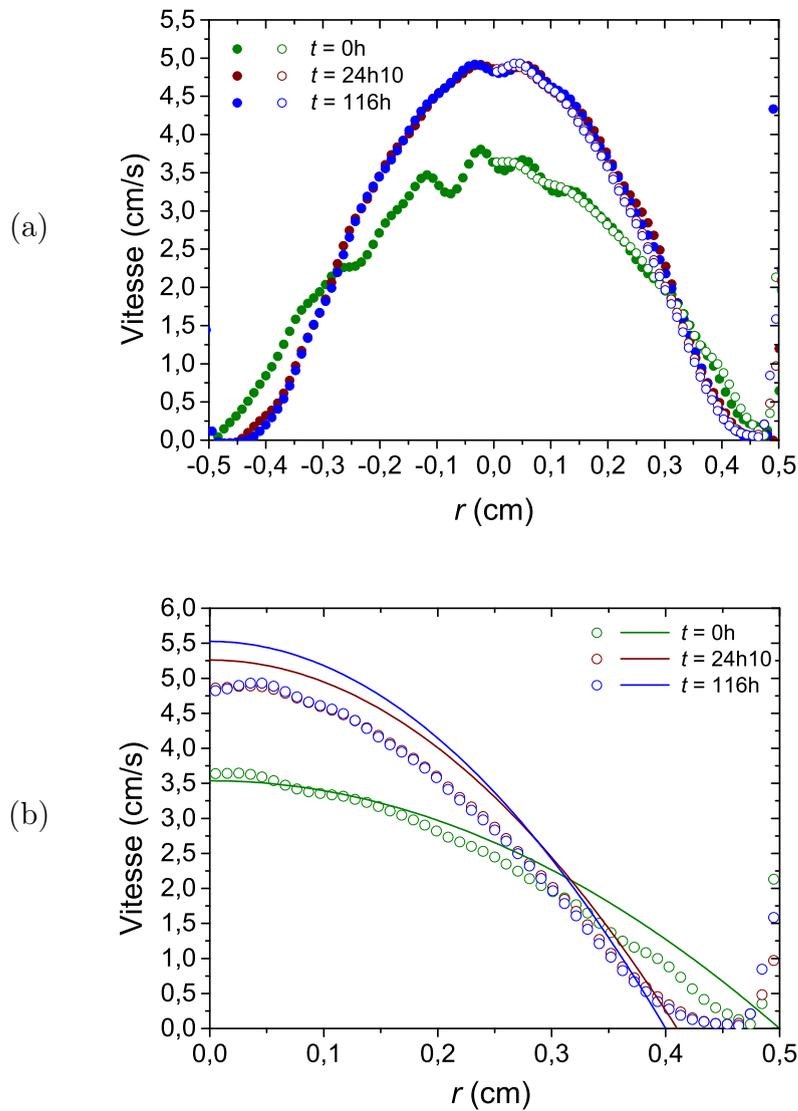


FIGURE 4.14 – (a) Profils de vitesse établis sur un diamètre (cercles pleins) et moyenné sur 2π (cercles vides) et (b) ajustement du profil de Poiseuille (traits pleins) sur les profils moyennés sur 2π (cercles vides) dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement.

et la zone proche de la paroi II ($r > 0,4$ cm). Nous prenons un ratio de 10, entre la viscosité du dépôt μ_d et la viscosité de l'huile au centre de l'écoulement μ_h , puis nous ajustons le modèle sur le profil expérimental de vitesse obtenu à $t = 116$ h (Figure 4.15). Les équations utilisées pour ce modèle sont décrites en Annexe I. Nous constatons que les profils expérimentaux et théoriques sont en bon accord, ce qui confirme qu'il existe deux zones, à la paroi et au centre, avec des viscosités significativement différentes.

Au-delà de cette zone ($r > 0,47$ cm), nous ajustons une troisième zone de vitesse nulle près de la paroi III qui correspond à la zone de dépôt immobile (Figure 4.15). Cette zone est très petite et il est difficile de la définir de manière précise avec la résolution que nous avons mais nous constatons que le modèle s'ajuste mieux sur le profil expérimental. Ainsi, nous pouvons considérer être en présence de trois zones : la zone du fluide en écoulement, une zone de forte viscosité non figée puis une petite zone de dépôt immobile.

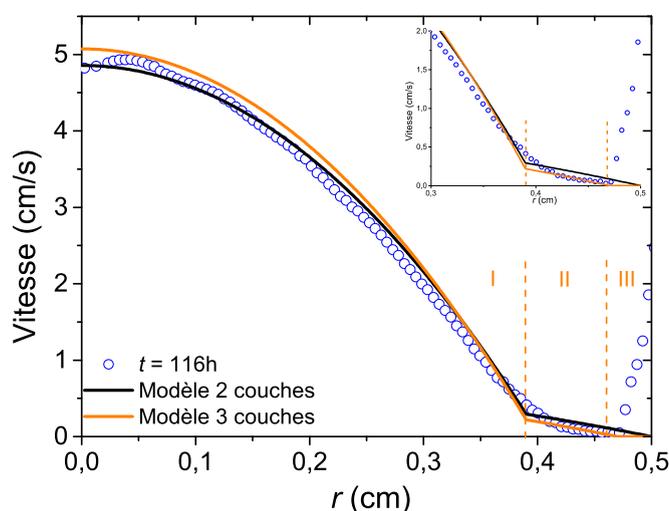


FIGURE 4.15 – Ajustement du profil expérimental obtenu à $t = 116$ h dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement par un modèle prenant en compte une viscosité de dépôt non immobilisé μ_d élevée et une viscosité au sein de l'écoulement faible μ_h ($\mu_d/\mu_h = 10$). Le modèle 2 couches correspond à un modèle prenant en compte une zone de faible vitesse et une zone de vitesse élevée. Le modèle 3 couches correspond à un modèle prenant en compte trois zones : une zone de vitesse nulle à la paroi, une zone de vitesse faible et une zone de vitesse élevée.

4.3.1.2 Conservation du débit

Comme pour l'essai à fort sous-refroidissement, nous vérifions que le débit volumique imposé ($Q_v = 1,39$ cm³/s) est bien conservé durant l'essai. Les valeurs de débits volumiques expérimentaux obtenues ont récapitulées dans le Tableau 4.4. L'erreur calculée entre le débit volumique théorique imposé par le débitmètre et le débit expérimental est de -5 %. Cet écart est probablement en partie lié au redressement des images effectué puis

aux erreurs de statistiques numériques pour l'obtention des profils de vitesse. Il est moins important que pour l'essai à fort sous-refroidissement car nous avons effectué moins de redressement.

TABLEAU 4.4 – *Débit volumique expérimental et erreurs par rapport au débit volumique théorique imposé par le débitmètre lors des essais à faible sous-refroidissement.*

Temps	$Q_{v \text{ exp}}$ (cm/s)	Écart (%)
0h	1,28	-8
24h10	1,32	-4
116h	1,33	-4

4.3.1.3 Épaisseur du dépôt

À partir des profils radiaux de vitesse obtenus nous avons déterminé l'épaisseur du dépôt en moyenne, sur la section étudiée. Pour extraire cette épaisseur, nous considérons que le point d'inflexion correspond à la fin de la zone de vitesse nulle. Pour définir ce point d'inflexion, nous traçons les tangentes au profil de vitesse comme présenté sur la Figure 4.16. Ainsi, nous relevons l'épaisseur de la zone de vitesse nulle proche de la paroi et considérons qu'elle correspond à l'épaisseur du dépôt. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 4.5. L'épaisseur du dépôt calculée augmente légèrement entre $t = 24\text{h}$ et $t = 116\text{h}$.

TABLEAU 4.5 – *Épaisseur du dépôt et vitesse au centre de l'écoulement mesurées par les profils de vitesse sur le diamètre au cours du temps dans le cas du faible sous-refroidissement.*

Temps	e_{vitesse} (mm)	Vitesse (cm/s)
0h	0	3,7
24h10	1,0	4,9
116h	1,1	4,9

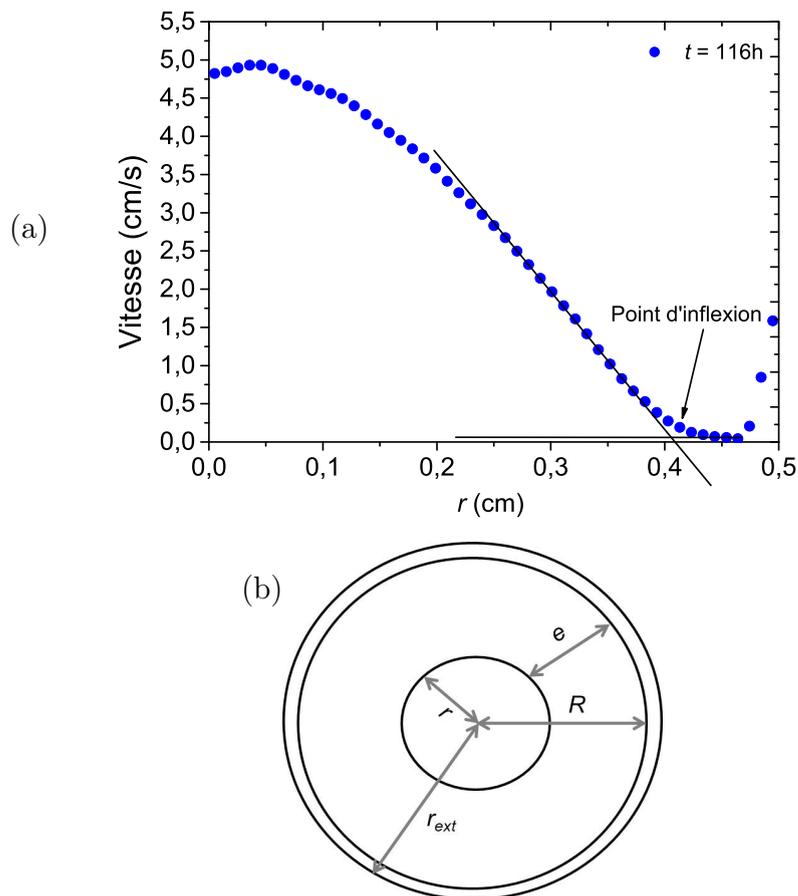


FIGURE 4.16 – (a) Exemple de la détermination du point d'inflexion sur le profil radial de vitesse obtenu à $t = 116\text{h}$ dans le cas du faible sous-refroidissement et (b) illustration représentant la section de passage de la conduite et l'épaisseur e du dépôt.

4.3.2 Cartes de densité, quantité de cristaux et épaisseur du dépôt

L'objectif est de quantifier les teneurs en cristaux à partir des images de densité obtenues. Les pertes d'intensité mesurées sont associées à la présence de cristaux donc à partir des profils 1D de densité nous pourrions remonter aux quantités. Dans un premier temps nous quantifierons les pertes en moyenne puis de manière locale.

4.3.2.1 Détermination de la quantité de cristaux dans le dépôt

D'après les images de densité qui montrent une perte d'intensité, nous pouvons déterminer la surface de cette perte associée au dépôt de paraffines puis les pertes sur cette surface qui sont associées à une quantité de cristaux. Pour ce faire, nous allons tout d'abord, comme pour la vitesse, établir les profils de densité sur le diamètre puis aux profils moyennés sur 2π pour chaque distance r du centre (Figure 4.17).

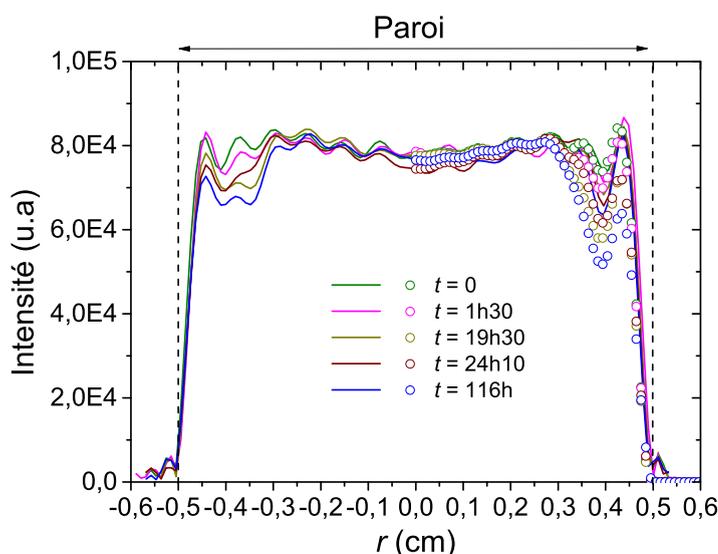


FIGURE 4.17 – Profils de densité établis sur un diamètre (lignes pleines) et moyennés sur 2π (cercles vides) dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement.

Ces profils montrent des fluctuations qui sont dues : (i) au bruit généré par le fluide caloporteur non détecté par l'IRM (ii) à la variation de la température (iii) aux variations au centre de la conduite liées aux erreurs numériques puisque la température est stable au centre (voir section 2.7.6.4). La notion de proportion de surface de perte sera introduite afin de quantifier la teneur en cristaux de paraffines. Pour s'affranchir des incertitudes liées aux fluctuations, et ne prendre en compte que les variations d'intensité liées à la présence de cristaux solide, nous procédons en plusieurs étapes :

1. Nous sélectionnons une image de référence qui sera celle acquise à $t = 0\text{h}$ puisque sur cette image l'intensité est homogène sur toute la section étudiée et nous ne constatons pas de perte liée à la formation de dépôt.

2. Nous établissons les matrices de pixels de chaque acquisition relatives à cette image de référence définie à l'étape 1.
3. Nous fixons un seuil à 1.10^4 u.a et prenons en compte les pixels qui se trouvent seulement au-dessus de ce seuil afin de s'affranchir du bruit qui se trouve en dehors de la section étudiée et qui est généré par le fluide caloporteur.
4. Nous retirons les incertitudes liées aux variations de température qui correspondent à la variation de l'aimantation mesurée entre 43 °C et 29 °C et qui sont de 2,5 % (voir section 4.1.2).
5. Nous définissons l'erreur due aux fluctuations entre le centre de l'écoulement $r = 0$ cm et l'écoulement proche de la paroi à $r = 0,21$ cm. Pour ce faire, nous prenons en compte la borne maximale des oscillations en regroupant toutes les acquisitions d'images. Le Tableau 4.6 donne les valeurs minimales et maximales des fluctuations pour chaque acquisitions. Ainsi, l'erreur maximale relevée est de 8,15 %.

TABLEAU 4.6 – Valeurs minimales et maximales des fluctuations et erreurs calculées par rapport à la mesure effectuée à $t = 0h$.

Temps	Borne min.	Borne max.	Erreur min. (%)	Erreur max. (%)
0h	1	1	0	0
1h30	1,05	0,92	-4,92	7,79
19h30	1,06	0,94	-6,03	5,73
24h10	1,03	0,92	-3,16	8,15
116h	1,07	0,92	-6,64	7,92

Ainsi, nous sélectionnons tous les pixels avec une perte significative supérieures à 10,65 % (2,5 % + 8,15 %) par rapport au nombre total de pixels. Ces pixels correspondent alors la proportion de surface de perte (SP) qui représente la zone de dépôt. À partir de cette proportion de surface, nous pouvons (*i*) évaluer les pertes moyennes sur cette surface et y associer une quantité de cristaux (Perte Moy. 1) qui donnera une valeur maximale, puisque les variations liées aux fluctuations et à la température ne sont pas prises en compte, et (*ii*) évaluer les pertes moyennes sur cette surface en retirant les incertitudes dues à la température et aux oscillations du centre de la conduite (10, 65 %) et y associer une quantité de cristaux (Perte Moy. 2) qui donnera une valeur minimale. En considérant que tout le dépôt est homogène sur toute la longueur L du tube, nous pouvons remonter pour chaque cas à un volume riche en cristaux selon l'équation suivante :

$$\text{Volume riche en cristaux (cm}^3\text{)} = \text{Proportion de SP} \times \text{Section du tube} \times L \quad (4.6)$$

Ce volume riche en cristaux peut être associé à un volume équivalent maximal de n -paraffines cristallisées V_{Eq1} et un volume équivalent minimal V_{Eq2} de n -paraffines cristallisées selon l'équation suivante :

$$V_{Eq1ou2} \text{ (cm}^3\text{)} = \text{Volume riche en cristaux} \times \text{Perte Moy. 1 ou 2} \quad (4.7)$$

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 4.7. Globalement, les résultats montrent que la surface de perte et les volumes équivalents en n -paraffines cristallisées augmentent de manière significative entre $t = 1\text{h}30$ et $t = 116\text{h}$. Cependant, nous constatons que les valeurs à $t = 24\text{h}10$ sont plus faibles que celles à $t = 19\text{h}30$. Comme évoqué précédemment, ceci est dû à l'arrêt et au redémarrage de l'écoulement qui a induit un pic de pression et qui a perturbé les équilibres thermiques de manière à modifier la structure du dépôt formé en le décollant un peu de la paroi.

TABLEAU 4.7 – Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de n -paraffines calculées sur la section de la conduite étudiée.

Temps	Proportion SP	Perte Moy. 1	V_{Eq1} (cm ³)	Perte Moy. 2	V_{Eq2} (cm ³)
0h	0%	0%	0	0%	0
1h30	18%	41%	8,8	30%	6,5
19h30	34%	26%	10,5	15%	6,2
24h10	30%	23%	8,0	12%	4,3
116h	43%	33%	16,8	23%	11,4

Les pertes moyennes calculées donnent des informations sur la composition liquide-solide du dépôt. En effet, les pertes moyennes 1 et 2 ne varient presque pas entre $t = 1\text{h}30$ et $t = 116\text{h}$ et est comprise entre 23 % et 33 % (≈ 30 %). Ainsi, nous pouvons en déduire que le dépôt est majoritairement composé de liquide puisqu'il est constitué d'une quantité en solide comprise entre 23 % et 33 % et d'une quantité de liquide comprise entre 67 % et de 77 % (≈ 70 %).

Nous représentons sur la Figure 4.18 l'évolution du volume équivalent de n -paraffines cristallisées en fonction du temps. Les lignes représentées sur la Figure sont seulement un guide pour les yeux. Nous constatons que les valeurs augmentent rapidement entre $t = 0\text{h}$ et $t = 24\text{h}10$ puis augmentent plus lentement entre $t = 24\text{h}10$ et $t = 116\text{h}$. Ces volumes compris entre 11,4 et 16,8 cm³ à $t = 116\text{h}$ peuvent être comparés au volume cristallisé obtenu par DSC lors de l'analyse de la composition du fluide à la fin de l'essai (Figure 2.32). Par exemple, si nous supposons que la température de paroi est de 34 °C qui est la température imposée au fluide caloporteur, la quantité maximale de n -paraffines cristallisées est de 1 %. Cette proportion correspond à un volume de n -paraffines cristallisées de 18,8 cm³ par rapport au volume introduit. Ce volume calculé par DSC correspond à un volume en n -paraffines maximal cristallisable puisque la température de la paroi est inférieure à la température du fluide caloporteur et à celle du dépôt. Ainsi, les valeurs que nous avons calculées, qui se trouvent entre 11,4 et 16,8 cm³ à $t = 116\text{h}$, sont cohérentes avec le volume obtenu par DSC. Ces valeurs demeurent légèrement inférieures au volume de n -paraffines cristallisées obtenu par DSC puisque nous avons supposé que le dépôt était homogène sur toute la longueur de la conduite. Or, nous effectuons les mesures au centre et il se peut que le dépôt soit plus concentré à la sortie de la conduite qui est la partie la plus froide.

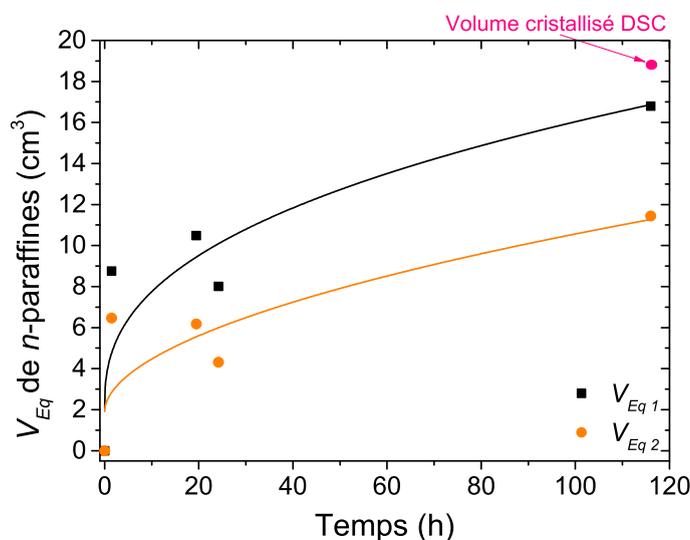


FIGURE 4.18 – Volumes équivalents de *n*-paraffines cristallisées calculés, à partir de l'analyse des images de densité et par bilan matière (analyse DSC), en fonction du temps. Les lignes tracées sont un guide pour les yeux.

4.3.2.2 Localisation du dépôt sur le diamètre la conduite

Pour pouvoir suivre l'évolution et la localisation des pertes au cours du temps, nous suivons de nouveau la démarche précédente en fixant, cette fois-ci, différents seuils à 60 %, 50 %, 40 %, 30 %, 20 % et 10 %. Les tableaux de valeurs complets sont représentés en Annexe H. À partir des résultats obtenus pour ces différents seuils, nous représentons sur la Figure 4.19 les différentes gammes de surface de perte ainsi que leurs évolutions au cours du temps. Les images montrent que les pertes sont plus importantes en paroi qu'au centre de l'écoulement, ce qui signifie que le dépôt est plus riche à la paroi qu'au centre. De plus, nous constatons que la perte devient de plus en plus importante au cours du temps sur certains points dans le dépôt, ce qui traduit l'enrichissement du dépôt de manière localisée au cours du temps. Enfin, si nous nous plaçons à un point à $y = 0,4$ cm et $x = -0,5$ cm (A), nous constatons que la perte au cours du temps est plus importante qu'à un point localisé à $y = 0$ cm et $x = -0,7$ cm (B). De plus, en traçant les profils radiaux des proportions de surface de perte (SP) (Figure 4.20a), nous pouvons constater que celles-ci ne sont pas homogènes sur toute la section étudiée. Toutes ces observations confirment que le dépôt formé est plus riche en cristaux à la paroi, qu'il est hétérogène puisqu'il est localisé sur certains points et qu'il s'enrichit au cours du temps.

Nous représentons en Figure 4.20b, les profils radiaux moyennés sur 2π représentant le volume équivalent 1 en *n*-paraffines cristallisées. Les évolutions du volume équivalent 1 de paraffines cristallisées ont la même allure que les évolutions de la proportion de surface de perte. Sur la Figure 4.20b, nous constatons qu'entre $r = 0,47$ cm et $r = 0,40$ cm, la quantité de cristaux augmente progressivement jusqu'à atteindre un pic correspondant à un volume maximal de paraffines cristallisées autour de $r = 0,40$ cm. À ce rayon r , la proportion de

surface de perte est maximale (Figure 4.20a). L'augmentation de la quantité de cristaux entre $r = 0,47$ cm et $r = 0,40$ cm pourrait peut-être s'expliquer par le fait que lorsqu'on s'écarte de la paroi la température augmente ainsi que le taux de cisaillement et donc que le dépôt a besoin de s'enrichir pour se consolider. Ce type d'observation n'a jamais été prise en compte dans les modèles de formation de dépôt et mériterait d'être confirmée par des analyses plus poussées. De manière globale, les observations confirment bien que le dépôt s'enrichit au cours du temps de manière localisée du centre de l'écoulement vers la paroi (riche en cristaux), par diffusion moléculaire probablement. Ces observations permettent de conclure concernant les observations tirées depuis les profils de vitesse et de considérer un dépôt solide hétérogène avec le fluide en écoulement au sein de ce dépôt poreux. Nous pouvons supposer qu'il existe deux couches : une couche qui est dense et immobile à la paroi puis une couche moins consolidée à la surface du dépôt avec du fluide en écoulement. Ces observations peuvent être cohérentes avec les observations de Morozov *et al.* [56] (voir section 1.2.3.2). Au-delà de $r = 0,47$ cm, les points sont mal définis. Ceci est dû, d'une part, à des problèmes de recalage des images lorsque nous avons calculé les matrices de pixels relatives puis d'autre part, à la mauvaise résolution en proche paroi, ce qui génère des incertitudes.

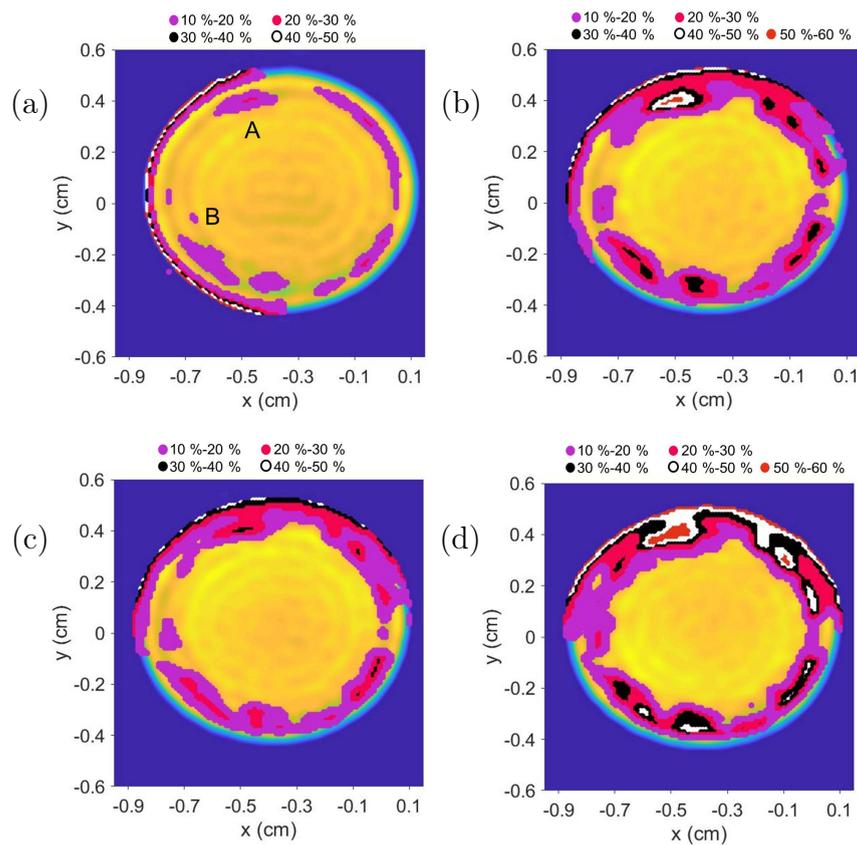


FIGURE 4.19 – Cartes de densité avec les différentes gammes de pertes calculées au cours du temps ((a) $t = 1h30$, (b) $t = 19h30$, (c) $t = 24h10$ et (d) $t = 116h$).

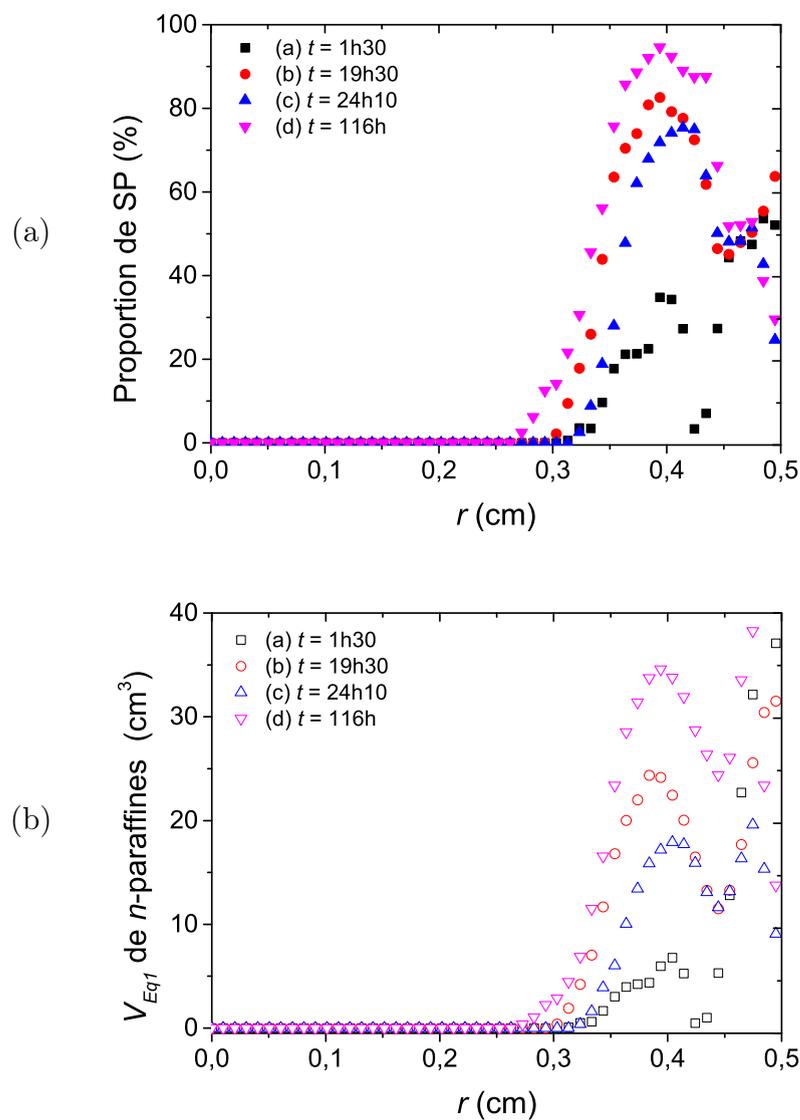


FIGURE 4.20 – (a) Profils radiaux moyennés sur 2π de la proportion de surface de perte obtenus à partir des images de densité 2D. (b) Profils radiaux moyennés sur 2π du volume équivalent 1 en n-paraffines cristallisées dans la section de conduite étudiée obtenus à partir des images de densité 2D.

4.3.2.3 Épaisseur du dépôt

À partir de la démarche suivie nous obtenons une proportion de surface de perte significative. Pour remonter à l'épaisseur e du dépôt au cours du temps, nous faisons l'hypothèse que l'épaisseur de cette proportion de surface perte significative correspond à la zone de dépôt. Ainsi, l'équation 4.8 permet de calculer l'épaisseur du dépôt formé au cours du temps. Les résultats d'épaisseur sont présentés dans le Tableau 4.8 et montrent que l'épaisseur augmente entre $t = 0\text{h}$ et $t = 19\text{h}30$ puis semble tendre vers une asymptote entre $t = 19\text{h}30$ et $t = 116\text{h}$. L'augmentation de la durée des essais et l'acquisition de plus de données permettrait d'affiner ces résultats.

$$\text{Proportion SP} = [R^2 - (R - e)^2] / R^2 \quad (4.8)$$

TABLEAU 4.8 – *Épaisseurs du dépôt en fonction du temps déterminées par les images de vitesses et de densités dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement.*

Temps	$e_{\text{densité}}$ (mm)
0h	0
1h30	0,5
19h30	0,9
24h10	0,8
116h	1,2

Résultats importants :

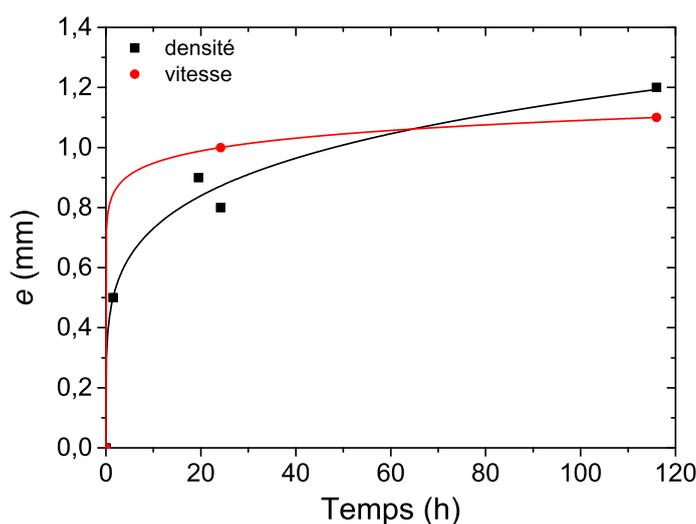
L'extraction des profils de vitesse dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement et de densité ont permis de déterminer l'évolution de l'épaisseur du dépôt ($\approx 1\text{ mm}$) ainsi que sa structure. Il se forme un dépôt solide poreux hétérogène, qui s'enrichit au cours du temps, et qui est composé majoritairement de liquide ($\approx 30\%$ de solide et $\approx 70\%$ de liquide). Au sein de ce dépôt poreux, la présence d'une zone de liquide en écoulement a été mise en évidence.

4.3.3 Conclusions : comparaison densité et vitesse

Les épaisseurs de dépôt obtenues à partir de l'imagerie de vitesse et celles obtenues à partir de l'imagerie de densité peuvent être comparées entre elles. Dans le cas de l'épaisseur déterminée par l'imagerie de vitesse, la zone de dépôt comprend également la zone très visqueuse mais de très faible vitesse. Le dépôt n'étant pas très épais et la résolution n'étant pas très grande ($300\ \mu\text{m}$), il est difficile d'obtenir seulement l'épaisseur de la couche de dépôt immobile, de manière précise, sans prendre en compte la zone de très forte viscosité. Le Tableau 4.9 regroupent les différents résultats obtenus. Les valeurs sont globalement

TABLEAU 4.9 – Épaisseurs du dépôt en fonction du temps déterminées par les images de vitesses et de densités (*n.d*=non déterminé) dans le cas du faible sous-refroidissement.

Temps	$e_{\text{densité}}$ (mm)	e_{vitesse} (mm)
0h	0	0
1h30	0,5	n.d
19h30	0,9	n.d
24h10	0,8	1,0
116h	1,2	1,1

FIGURE 4.21 – Épaisseur du dépôt e déterminée par les images de vitesse ou densité en fonction du temps .

du même ordre de grandeur et évoluent de la même manière au cours du temps (Figure 4.21).

Sur la Figure 4.22, nous représentons le profil radial de vitesse obtenu à $t = 116\text{h}$ et de volume équivalent 1 de n -paraffines cristallisées. À partir de la comparaison entre ces profils, plusieurs zones peuvent être identifiées : une zone I en écoulement de forte vitesse ($0\text{ cm} < r < 0,3\text{ cm}$) correspondant à une quantité de cristaux nulle, une zone de vitesse réduite II.1 ($0,3\text{ cm} < r < 0,4\text{ cm}$) avec une quantité de cristaux qui augmente mais qui n'est pas suffisante pour impacter l'écoulement, un point d'inflexion à $r = 0,4\text{ cm}$ associé à un pic maximal de cristaux de paraffines, une zone II.2 de vitesse presque nulle ($0,4\text{ cm} < r < 0,47\text{ cm}$) avec une quantité de cristaux qui diminue (voir section 4.3.2.2) et une dernière zone III de vitesse nulle proche de la paroi mal définie ($r > 0,47\text{ cm}$). Ces observations confortent les interprétations effectuées qui consistent à considérer une zone de dépôt riche en cristaux à la paroi et une zone moins riche en cristaux, moins consolidée lorsque la vitesse augmente.

Ces mesures IRM permettent d'accéder à des informations sur la structure complexe

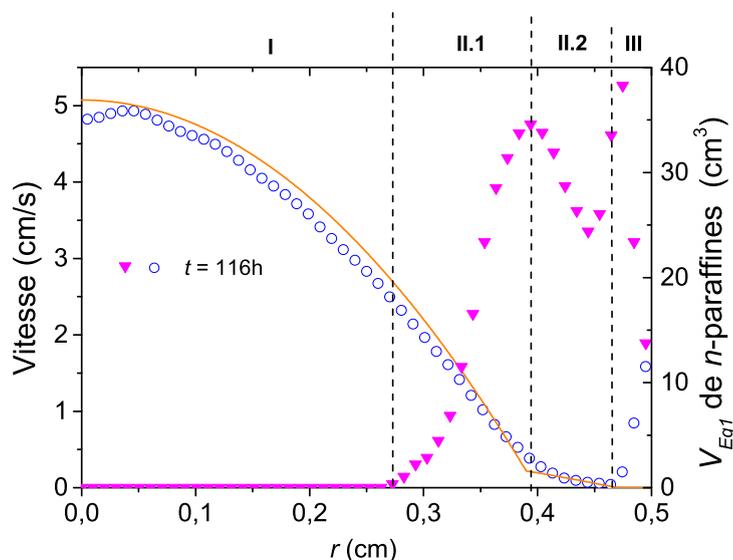


FIGURE 4.22 – Comparaison entre le profil radial de vitesse obtenu à $t=116h$ et le profil radial du volume équivalent 1 de n -paraffines cristallisées dans le cas de l'essai à faible sous-refroidissement. Les symboles pleins correspondent à l'axe de droite (V_{Eq1}) et les symboles vides correspondent à l'axe de gauche (vitesse).

du dépôt formé. Comme il a été évoqué dans le chapitre 1 (voir section 1.2.3.2), les mesures effectuées pour déterminer l'épaisseur de dépôt à partir des boucles d'écoulement ne donnent accès qu'à une mesure de perte de charge. Cette mesure se base sur l'hypothèse que la présence du dépôt provoque une réduction de passage mais elle ne tient pas compte de la complexité du dépôt et notamment de la présence d'une zone de forte viscosité non figée à la surface de la couche de dépôt immobile.

4.4 Comparaison dans le cas du faible et fort sous-refroidissement

Les résultats de cette étude, par IRM, sous écoulement a permis de mettre en évidence la formation de deux types de dépôts différents en fonction du sous-refroidissement appliqué. En effet, les observations visuelles, le suivi en temps réel des profils de concentration et de vitesse ont permis d'avoir une vision plus claire concernant la formation des dépôts paraffiniques. Cela a également permis d'affiner la compréhension des différents mécanismes mis en jeu.

Dans les conditions de **fort sous-refroidissement**, l'ensemble des mesures : les observations visuelles, les analyses DSC ainsi que les profils de vitesse, ont montré la formation d'un gel homogène d'épaisseur significative ($\approx 2,5$ mm) avec une cinétique de formation rapide. Le mécanisme mis en jeu, dans ce cas, est celui de **gélification**.

Dans les conditions de **faible sous-refroidissement**, l'ensemble des mesures : les observations visuelles, les profils de vitesse et de densité, ont montré la formation d'un

dépôt solide hétérogène poreux, d'épaisseur faible (≈ 1 mm), majoritairement composé de liquide avec une cinétique de formation lente. Ce dépôt s'enrichit de manière localisée au cours du temps du centre de l'écoulement vers la paroi. Il est potentiellement composé de deux couches : une couche uniforme figée, consolidée riche en cristaux à la paroi et une couche peu consolidée moins riche en cristaux à la surface du dépôt avec du liquide en circulation. Le mécanisme de formation de dépôt mis en évidence, dans ce cas, semble être celui de **diffusion moléculaire**.

En résumé

- Mise en place d'un boucle d'écoulement qui permet de créer du dépôt et de le visualiser par IRM. Possibilité de se replacer aux conditions initiales après remise en chauffe et re-dissolution.
- Formation de deux types de dépôts conséquents et observables :
 - Fort sous-refroidissement : mécanisme de gélification d'où la formation d'un gel épais ($\approx 2,5$ mm) homogène à la paroi avec une cinétique de formation rapide. Les profils de vitesse montrent qu'il n'y pas de circulation de liquide au sein du gel formé.
 - Faible sous-refroidissement : mécanisme de diffusion moléculaire d'où la formation d'un dépôt fin (≈ 1 mm) hétérogène poreux composé majoritairement de liquide (≈ 30 % de solide et ≈ 70 % de liquide) avec une cinétique de formation lente. Sa structure est plus complexe que dans le cas de l'essai à fort sous-refroidissement, il semble être composé de deux couches : une zone consolidée à la paroi uniforme et une zone moins consolidée à la surface du dépôt avec du liquide en circulation.
- Perspectives et points à améliorer pour affiner la compréhension des mécanismes :
 - Effectuer des acquisitions d'images de densité en continu de manière plus régulière,
 - Réaliser des essais en fixant la température du fluide paraffinique et faire varier soit la température du fluide caloporteur soit le débit pour étudier l'impact sur la formation de dépôt,
 - Étudier la nature du point d'inflexion identifié sur les profils de vitesse avec une meilleure résolution et un dépôt plus épais afin de mieux voir la transition entre la couche fixe et la couche mobile.

Conclusion générale et perspectives

Le travail de recherche mené au cours de cette thèse a eu pour but d'apporter des éléments permettant de mieux prédire les propriétés des fluides paraffiniques et de mieux connaître la structure des bruts à des échelles allant du nanomètre (molécules) à quelques millimètres (dépôt) en passant par le micromètre (cristaux). Partant du constat que de nombreuses études ont été menées à l'échelle des cristaux sur des fluides modèles et que peu d'études ont directement été menées dans le cas des bruts paraffiniques à cause de leur complexité, nous avons décidé de travailler sur deux types de fluides : deux fluides modèles (huile modèle A et huile modèle B) et un fluide réel (un brut paraffinique).

Après une caractérisation complète des fluides d'intérêts par des techniques bien décrites dans la littérature, nous avons, dans un premier temps, effectué l'étude du comportement en volume d'un fluide au repos sous refroidissement homogène du brut paraffinique et nous l'avons comparé à celui d'un fluide modèle sur une large gamme de température (au-dessus et en-dessous de la TCC). L'utilisation de la microscopie optique en lumière polarisée et la mise en œuvre de techniques innovantes pour l'étude des bruts paraffiniques, telles que le SAXS/WAXS et la RMN à bas champ, ont permis d'avoir une idée plus précise de la structure de ces deux types de fluides. Si la nature des cristaux (orthorhombique) et leur forme (lamellaire) se révèlent identiques pour les deux fluides, une différence très appréciable est mise en évidence dans les dimensions de l'axe des chaînes. La taille des cristaux de *n*-paraffines est supérieure à 120 nm dans l'huile modèle B. Dans le brut, leur taille est de 1 à 10 nm environ, avec un ordre à grande distance dans les directions perpendiculaires à l'axe des chaînes et une épaisseur monomoléculaire dans la direction de l'axe des chaînes. De plus, à partir des images de microscopie optique obtenues sur l'huile modèle B, nous avons constaté la présence d'agrégats de cristaux de forme lamellaire. Cette forme lamellaire a également été confirmée par les mesures SAXS/WAXS effectuées. Au fur et à mesure que la température diminue, les lamelles se divisent formant ainsi une structure branchée. Comme l'huile modèle B ne contient pas d'asphaltènes ni de résines, les cristaux sont plus gros et les branches se divisent beaucoup moins que dans le brut. En effet, dans le cas du brut, une population de protons liquides piégés a été identifiée par RMN contrairement à l'huile modèle B. Toutes ces observations nous ont permis d'avoir une vision de la structure des cristaux de *n*-paraffines. Ces cristaux forment des agrégats de lamelles relativement denses au centre et de lamelles plus aérées à la périphérie.

Dans un second temps, pour avoir plus d'informations concernant le dépôt, une étude expérimentale de formation de dépôt a été effectuée à l'aide de l'huile modèle A et d'une boucle d'écoulement couplée à l'IRM. Le but était de suivre l'évolution de la formation de dépôt, sous écoulement laminaire, et de déterminer ses caractéristiques principales.

La boucle conçue, construite et réceptionnée, au cours de cette thèse, a montré qu'il était possible de former deux types de dépôts conséquents et observables à différentes conditions de températures. L'acquisition de cartes de vitesse et de densité nous a permis de déterminer les caractéristiques du dépôt telles que son épaisseur, sa structure, sa cinétique de formation, l'épaisseur, les profils de vitesse du fluide, les profils de concentration en paraffines dans le dépôt et son homogénéité. Ces caractéristiques dépendent fortement du sous-refroidissement imposé entre la paroi et le fluide en écoulement. Nous avons effectué deux tests : un test à fort sous-refroidissement et un test à faible sous-refroidissement. Les résultats obtenus lors de l'étude en volume ont permis d'interpréter les images de densité et d'associer la perte de signal à la quantité de cristaux solides formés et remonter à des profils de concentration.

Les observations visuelles couplées aux résultats de DSC et aux profils de vitesse ont montré que dans le cas du fort sous-refroidissement, il se forme un gel épais ($\approx 2,5$ mm) homogène avec une cinétique de formation rapide. Les profils de vitesse ont montré qu'il n'y avait pas de circulation de liquide dans le gel. Dans le cas du faible sous-refroidissement, les observations visuelles couplées aux résultats de DSC, aux profils de vitesse et aux profils de concentration ont montré qu'il se forme un dépôt solide hétérogène poreux de faible épaisseur (≈ 1 mm) avec une cinétique de formation lente. Le dépôt est composé majoritairement de liquide (≈ 30 % de solide et ≈ 70 % de liquide). Sa structure est plus complexe que dans le cas de l'essai à fort sous-refroidissement, les profils de vitesse ont montré l'apparition d'un point d'inflexion qui semble montrer que le dépôt est formé en deux couches : une couche immobile à la paroi et une couche de forte viscosité vers le centre de l'écoulement. Ces résultats couplés aux profils de densité et de concentration laissent penser que le dépôt semble être composé de deux couches : une zone consolidée à la paroi uniforme et une zone moins consolidée à la surface du dépôt avec du liquide en circulation. Les deux mécanismes mis en évidence au cours de ces essais semblent être le mécanisme de gélification pour l'essai à fort sous-refroidissement et le mécanisme de formation de dépôt par diffusion moléculaire dans le cas du faible sous-refroidissement.

En plus d'une caractérisation fine des dépôts/gels formés, cette preuve de concept acquise sur le fluide modèle A en écoulement laminaire permettra de discriminer les modèles existants et de progresser, à terme, dans la hiérarchisation des paramètres qui pilotent la formation de dépôt.

Les perspectives de ce travail de thèse se déclinent en deux axes.

Un premier axe consisterait à approfondir les connaissances concernant le comportement des bruts paraffiniques en volume. Les images de microscopie optique, dans le cas du brut paraffinique, n'ont pas permis d'avoir une visualisation directe des cristaux mais le développement de la nanotomographie pourrait permettre d'y accéder ainsi qu'à la visualisation du réseau 3D de cristaux formés. Cela permettrait d'appuyer d'autant plus notre étude décrivant l'état d'agrégation des cristaux de paraffines. Étant donné que les cristaux sont très petits (1-10 nm) dans le cas du brut, il serait possible de les observer avec un instrument ayant une résolution de 10 nm. Un essai de microtomographie X a

été effectuée sur une huile modèle contenant 10 %m de la cire A et 90 %m d'Hydroseal. Pour mieux différencier les cristaux de huile liquide, nous avons utilisé comme agent de contraste le Iodobenzène (IC_6H_5). L'iode présent dans sa composition a un fort numéro atomique et une grande densité électronique. De plus, ce composé n'étant pas paraffinique, il ne participe pas à la formation des cristaux et reste mélangé à l'huile liquide. L'échantillon a été refroidi à une vitesse de $-0,1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Les cristaux étant assez gros il a été possible d'obtenir une visualisation 2D et par conséquent 3D du réseau de cristaux formé (Figure 4.23). Les images montrent bien la forme lamellaire des cristaux qui se divisent en plusieurs branches.

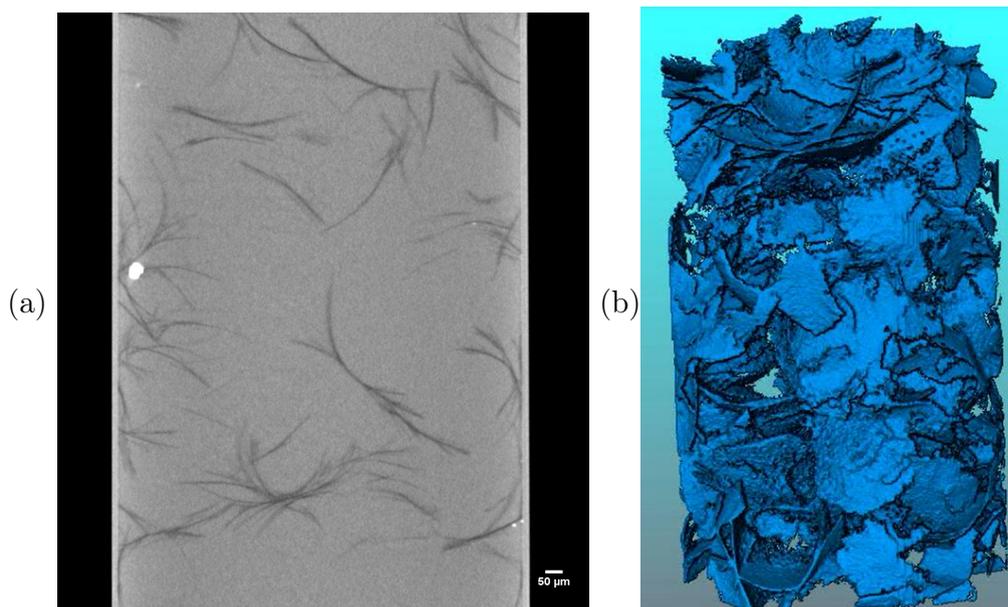


FIGURE 4.23 – (a) Visualisation 2D et (b) 3D du réseau de cristaux de paraffines formé dans le mélange 50 % huile modèle (10 %m de la cire A + 90 %m Hydroseal) + 50 % Iodobenzène, refroidi à $-0,1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Par ailleurs, comme il a été évoqué dans le chapitre 3, des futures études RMND et de RMN 2D pourraient donner plus d'informations concernant la dynamique des zones de liquide piégés dans le réseau de cristaux formé. Ensuite, des mesures de diffusion de Rayons X à de plus petits angles permettraient d'avoir de plus amples informations concernant les distances inter-lamellaires et donc connaître la quantité de liquide se trouvant entre les lamelles. Cela permettrait de prédire le confinement du fluide en fonction de la température et donc d'avoir des informations complémentaires concernant la morphologie et la composition du dépôt.

Un deuxième axe consisterait à progresser dans la hiérarchisation des paramètres qui pilotent la formation de dépôt. Pour ce faire, au-delà de l'optimisation des séquences en IRM et du post-traitement, il faudrait réaliser d'autres expériences et en particulier avec le brut paraffinique. En effet, ces essais seront importants car ils permettront de valider le fonctionnement de la boucle dans un cas réel et de confirmer si les différences observées

lors de l'étude en volume, entre une huile modèle et le brut, se reflèteront également dans le cas de la formation de dépôt sous écoulement.

Ensuite, pour s'affranchir des incertitudes liées aux pics de pression, il faudrait, lors des prochains essais effectuer des mesures IRM en densité et en vitesse de manière indépendante et de manière régulière (toutes les 3 heures par exemple). Ces essais pourraient permettre de voir si l'arrêt provoqué lors de l'acquisition des images de référence de vitesse a eu un réel impact sur la formation du dépôt. D'autres essais pourraient être également effectués en faisant varier seulement la température du fluide caloporteur et en fixant la température du fluide paraffinique. Ainsi, l'impact du débit sur la formation du dépôt et notamment sur son épaisseur du dépôt pourrait être étudié. De plus, l'amélioration de la résolution spatiale pourrait permettre de mieux déterminer la morphologie du dépôt et d'avoir une meilleure définition du point d'inflexion observé sur les profils de vitesse. Cela permettrait d'avoir plus d'informations au sujet de la couche de forte viscosité présente à la surface du dépôt.

Dans la continuité de la preuve de concept acquise, il serait intéressant de déterminer le coefficient de diffusion du liquide dans le dépôt. Cela permettrait de donner des informations nécessaire à la détermination du coefficient de diffusion, qui est pris en compte dans la plupart des modèles existants. De plus, tous les résultats intéressants obtenus dans cette étude, en écoulement laminaire, devront être mis en lien et exploités en régime d'écoulement turbulent.

Enfin, une des caractéristiques du dépôt qui n'a pas pu être déterminé au cours de cette thèse est la composition du dépôt. En effet, nous avons vu dans le chapitre 3, qu'il était possible, à partir du pic de Bragg (002) (voir équation 1.19), de connaître la composition en terme de longueur de chaînes de paraffines qui constitue le solide. En ce sens, un petit dispositif d'écoulement (Figure 4.24) implémenté sur le banc SAXS/WAXS de l'IFPEN a été mis au point afin d'obtenir cette caractéristique du dépôt en plus des profils de concentration, des profils de rapport $[S/V]$ et de l'orientation des cristaux dans le dépôt.

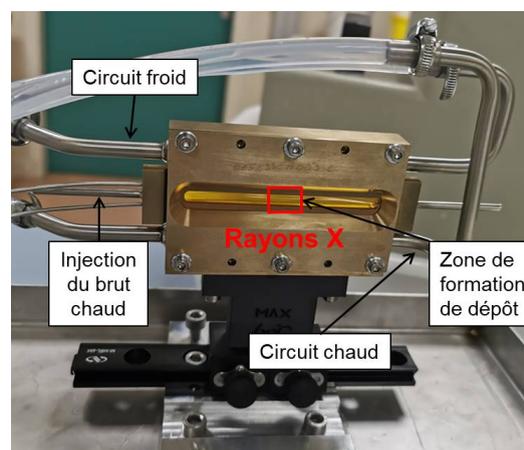


FIGURE 4.24 – Photo du dispositif expérimental implémenté sur le banc SAXS/WAXS pour l'analyse du dépôt.

Des résultats préliminaires, avec ce dispositif, ont montré que la concentration en cristaux augmente à la surface du dépôt. Ces résultats restent à confirmer mais sont en accords

avec les observations effectuées sur la boucle, lors du test à faible sous-refroidissement, qui ont montré une zone qui s'enrichit en cristaux à la surface du dépôt jusqu'à atteindre un pic. Les futures études qui seront effectuées, à l'aide de ce dispositif, permettront d'être complémentaires aux travaux de recherches effectués au cours de cette thèse.

Annexe A

Thermogrammes de DSC des huiles

Cette annexe présente les thermogrammes de huiles étudiées.

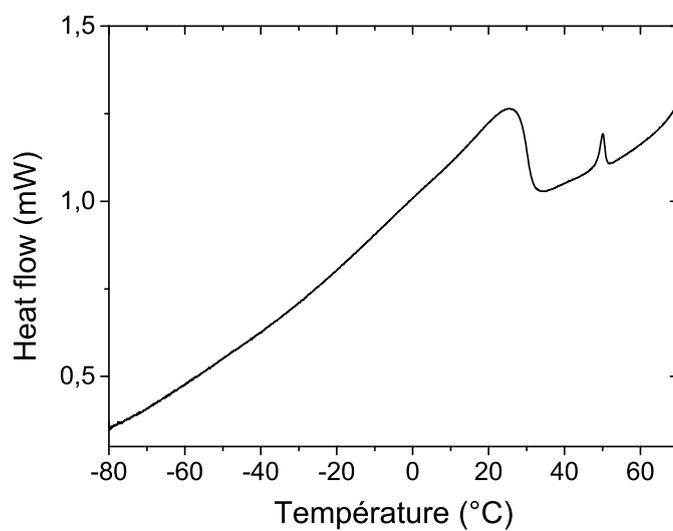
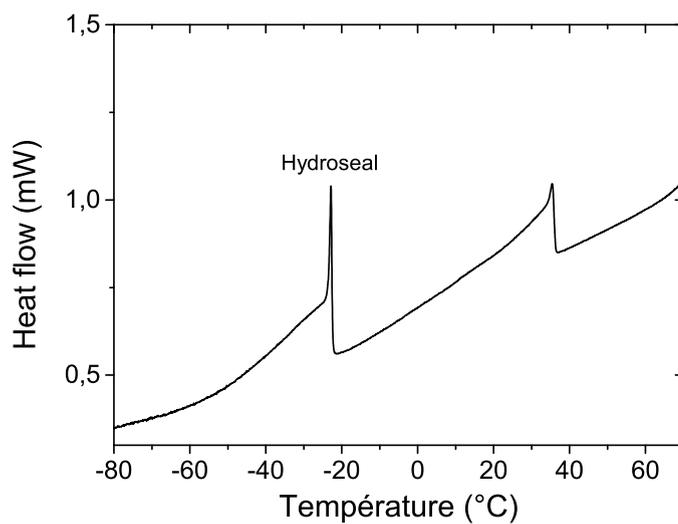
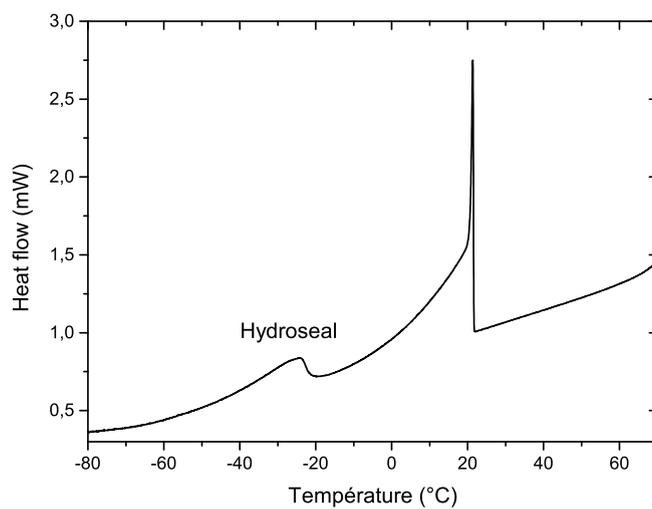
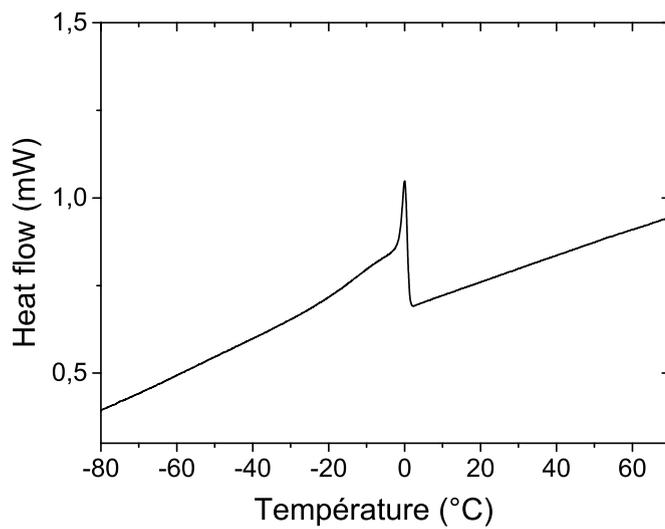
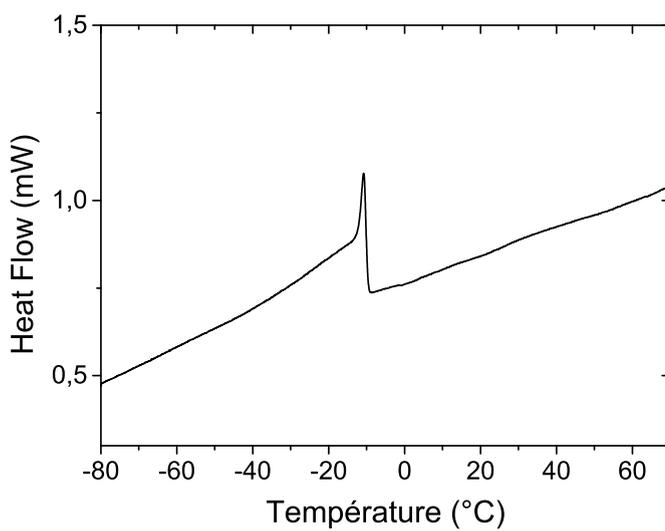
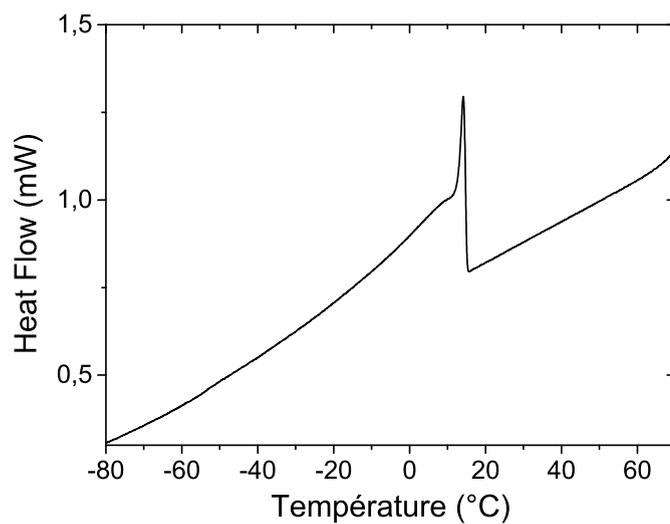
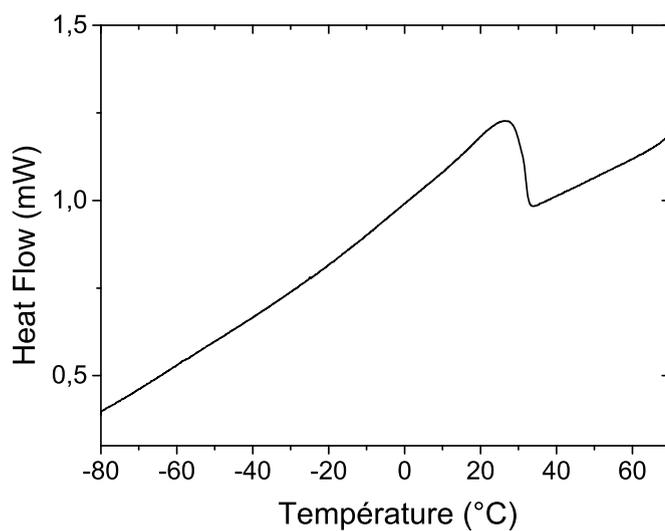


FIGURE A.1 – *Thermogramme du brut.*

FIGURE A.2 – *Thermogramme de l'huile modèle A.*FIGURE A.3 – *Thermogramme de l'huile modèle B.*

FIGURE A.4 – *Thermogramme de l'huile 5.*FIGURE A.5 – *Thermogramme de l'huile -5.*

FIGURE A.6 – *Thermogramme de l'huile 20.*FIGURE A.7 – *Thermogramme de l'huile 40.*

Annexe B

Conditions chromatographiques des analyses GC et HTGC

Cette annexe présente les conditions chromatographiques mises en place pour les analyses GC et HTGC.

TABLEAU B.1 – Conditions chromatographiques de l'analyse GC.

Injecteur <i>on column</i>	Prog.(°C/min)	Temp.(°C)	Palier (min)
		20	0
-	320	-	
Gaz vecteur	Hélium		
Débit constant	2 mL/min		
Volume d'injection	1 μ L		
Concentration	environ 30 % v/v		
Four	Prog. (°C/min)	Temp.(°C)	Palier (min)
	20	10	
3	320	30	
Détecteur	Température	320 °C	
	Hydrogène	35 mL/min	
	Air	350 mL/min	

TABLEAU B.2 – Conditions chromatographiques de l'analyse HTGC.

Injecteur on column	Prog.(°C/min)	Temp.(°C)	Palier (min)
		80	0
	50	390	45
	Gaz vecteur	Hélium	
	Débit constant	10 mL/min	
	Volume d'injection	1 μ L	
Four	Prog. (°C/min)	Temp.(°C)	Palier (min)
		35	1
	10	390	14,3
Détecteur	Température	410 °C	
	Hydrogène	36 mL/min	
	Air	400 mL/min	
	Fréquence	5 Hz	

Annexe C

Paramètres d'acquisition des séquences d'imagerie de densité et de vitesse

Cette annexe présente les paramètres d'acquisition des séquences d'imagerie de densité et vitesse.

TABLEAU C.1 – Paramètres d'acquisition de la séquence pour la réalisation des images de densité.

DESCRIPTION	NOTATION	VALEUR
SYSTEM		
90 Degree Pulse (μs)	P90	7,2
180 Degree Pulse (μs)	P180	14,5
Probe Dead Time (μs)	DEAD1	20,0
Receiver Dead Time (μs)	DEAD2	284,0
Spectrometer Frequency (MHz)	SF	20,700001
Offset from SF (Hz)	O1	45686,45
APPLICATION		
Filter Width (Hz)	FW	1000000,0
Dwell Time (μs)	DW	20,0
Size of Acquisition Buffer (points)	SI	64
Number of Scans	NS	2
Receiver Gain (%)	RG	20,00
Relaxation Delay (μs)	RD	2000000,0
Gradient ramp (up and down) time step (rec. 4 μs)	D9	4,0
Number of phase gradient steps	IG4	64
Gradient scalar for READ axis (-32768 to 32767)	GREAD	13776
Gradient scalar for PHASE axis (-32768 to 32767)	GPHASE	1203
Gradient scalar for SLICE axis (-32768 to 32767)	GSLICE	32767
Gradient orientation for X axis (-1 ..0.. +1)	GREADX	1,000
Gradient orientation for Y axis (-1 ..0.. +1)	GREADY	0,000

Gradient orientation for Z axis (-1 ..0.. +1)	GREADZ	0,000
Gradient orientation for X axis (-1 ..0.. +1)	GPHASEX	0,000
Gradient orientation for Y axis (-1 ..0.. +1)	GPHASEY	0,000
Gradient orientation for Z axis (-1 ..0.. +1)	GPHASEZ	1,000
Gradient orientation for X axis (-1 ..0.. +1)	GSLICEX	0,000
Gradient orientation for Y axis (-1 ..0.. +1)	GSLICEY	1,000
Gradient orientation for Z axis (-1 ..0.. +1)	GSLICEZ	0,000
Duration of shaped rf pulse	P1	500,0
Pulse shaped RF Amplitude (%)	RFA0	11,5
RF amplitude for 180 degree	RFA1	100,0
Duration of compensation gradient (Rec : P1/2)	D8	250,0
Gradient amplitude for slice selection	G7	500
Gradient compensation amplitude for slice selection	G8	-550
Stabilization time for slice selection gradient	D7	100,0
RF pulse shape	SH1	7 sin(128)
Gradient shape	GSH1	1 - cos(100)
Gradient shape ramp up	GSH2	UR25
Gradient shape ramp down	GSH3	DR25
First 90 Degree Pulse Phase List	PH1	02
Receiver Phase List	PH2	02
Dummy Scans	DS	2
90-180 pulse delay, imaging	TAU	3000,0
Read gradient (dephase) (-32768 to 32767)	G13	3300
Read gradient (rephase) (-32768 to 32767)	G15	4000
Delay before read and rephase gradient	D15	100,0
Spoiler gradient at end of sequence, slice and phase	G10	1000

TABLEAU C.2 – Paramètres d'acquisition de la séquence pour la réalisation des images de vitesse.

DESCRIPTION	NOTATION	VALEUR
SYSTEM		
90 Degree Pulse (μ s)	P90	7,2
180 Degree Pulse (μ s)	P180	14,5
Probe Dead Time (μ s)	DEAD1	20,0
Receiver Dead Time (μ s)	DEAD2	284,0
Spectrometer Frequency (MHz)	SF	20,700001
Offset from SF (Hz)	O1	45686,45
APPLICATION		
Filter Width (Hz)	FW	1000000.0
Dwell Time (μ s)	DW	20.0
Size of Acquisition Buffer (points)	SI	64
Acquisition Buffer Extension (points)	C1	3

Number of Scans	NS	2
Receiver Gain (%)	RG	80.00
Relaxation Delay (us)	RD	2000000.0
Half inter 90 Degree Pulse Gap= τ (μ s)	D2	3000.0
Step Gradient Pulse Duration (δ) (μ s)	D3	8.0
Gradient Pulse Separation (DELTA) (μ s)	D4	14000.0
Wait time before Crusher Gradient Pulse (μ s)	D5	100.0
Gradient ramp (up and down) time step (rec. 4) (μ s)	D9	4.0
Gradient Pulse Amplitude (-32768 to 32767)	G1	500
Gradient Pulse Amplitude (-32768 to 32767)	G3	-500
Additional value of gradient when decoding (-10 to 10)	C2	0
Number of phase gradient steps	IG4	64
Gradient scalar for READ axis (-32768 to 32767)	GREAD	13776
Gradient scalar for PHASE axis (-32768 to 32767)	GPHASE	1203
Gradient scalar for SLICE axis (-32768 to 32767)	GSLICE	32767
Gradient orientation for X axis (-1 ..0.. +1)	GREADX	1.000
Gradient orientation for Y axis (-1 ..0.. +1)	GREADY	0.000
Gradient orientation for Z axis (-1 ..0.. +1)	GREADZ	0.000
Gradient orientation for X axis (-1 ..0.. +1)	GPHASEX	0.000
Gradient orientation for Y axis (-1 ..0.. +1)	GPHASEY	0.000
Gradient orientation for Z axis (-1 ..0.. +1)	GPHASEZ	1.000
Gradient orientation for X axis (-1 ..0.. +1)	GSLICEX	0.000
Gradient orientation for Y axis (-1 ..0.. +1)	GSLICEY	1.000
Gradient orientation for Z axis (-1 ..0.. +1)	GSLICEZ	0.000
Duration of shaped rf pulse	P1	500.0
Pulse shaped RF Amplitude (%)	RFA0	11.0
RF amplitude for 180 degree	RFA1	100.0
Duration of compensation gradient (Rec : P1/2)	D8	250.0
Gradient amplitude for slice selection	G7	500
Gradient compensation amplitude for slice selection	G8	-550
Stabilization time for slice selection gradient	D7	50.0
RF pulse shape	SH1	7 sin(128)
Gradient shape	GSH1	1 - cos(100)
Gradient shape ramp up	GSH2	UR25
Gradient shape ramp down	GSH3	DR25
First 90 Degree Pulse Phase List	PH1	00000000
Receiver Phase List	PH2	02200220
Second 90 Degree Pulse Phase List	PH3	02021313
Third 90 Degree Pulse Phase List	PH4	00221133
180 Degree Pulse between gradient Phase List	PH5	11111111
Dummy Scans	DS	0
Read gradient (dephase) (-32768 to 32767)	G13	2900
Read gradient (rephase) (-32768 to 32767)	G15	4000

Annexe D

Détermination de la quantité de n -paraffines cristallisées : comparaison DSC, RMN et WAXS

À partir du pic (110+111) sur les spectres de WAXS du brut, nous pouvons remonter à la quantité de n -paraffines cristallisées. En effet, son intensité, comparée à celle de l'intensité du pic (110+111) de l'huile modèle B dont le taux de cristaux est connu, est utilisée pour déterminer les fractions de n -paraffines cristallisées en fonction de la température. Nous représentons sur la Figure D.1 les résultats obtenus par le WAXS, la courbe de précipitation des paraffines obtenue par DSC puis la quantité de cristaux calculée par RMN en mesurant la fraction d'aimantation perdue. La courbe de précipitation des paraffines par DSC a été obtenue en se basant sur la fraction massique de paraffines minimale détectée par la HTGC. En ne connaissant pas la masse totale de paraffines dans le mélange, il est possible d'obtenir la courbe de précipitation des paraffines à partir de l'équation D.1 et de la masse totale de paraffines m_p déterminée à partir de l'équation suivante :

$$m_p \text{ (g)} = \frac{\text{Aire totale}}{\Delta H_{\text{cristallisation}}} \tag{D.1}$$

$$\text{Aire totale (J)} = \frac{\int_{T_{CC}}^{T_f} \text{flowheat } dT}{v_r}$$

où $\Delta H_{\text{cristallisation}}$ est l'enthalpie massique de cristallisation des paraffines (J/g). Dans un mélange complexe, tels que les bruts paraffiniques, il est difficile de déterminer cette valeur puisqu'elle dépend de l'enthalpie de cristallisation de chaque paraffines et de la température. Généralement dans la littérature, l'enthalpie massique de cristallisation est supposée constante et la même pour toutes les n -paraffines. Cette valeur est de l'ordre de 200 J/g [27].

Nous représentons la courbe de précipitation des paraffines par cette méthode sur la Figure D.1. Entre 60 °C et - 10 °C, la quantité de paraffines cristallisées est équivalente avec celle déterminée par le WAXS. En-dessous de - 10 °C, la courbe s'éloigne et la quantité maximale de paraffines cristallisées obtenue à - 20 °C est de seulement 18 %m. Or, la HTGC, la RMN et le WAXS montrent que la quantité de paraffines maximale

cristallisées à - 20 °C par exemple se trouve entre ≈ 19 %m et 26 %m. Les courbes suivent, globalement, les mêmes tendances et nous pouvons obtenir, par comparaison entre ces différentes techniques (WAXS, DSC et RMN), une borne minimale et maximale de paraffines cristallisées.

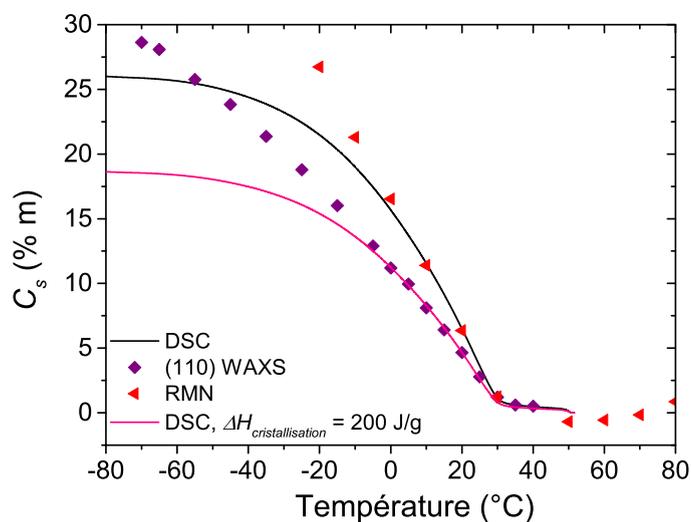


FIGURE D.1 – Détermination de la quantité de *n*-paraffines cristallisées, dans le brut, par différentes méthodes en fonction de la température.

Annexe E

Évolution de l'aimantation

Afin de confirmer que la suppression des trois premiers points d'aimantation n'a pas affecté les mesures, nous avons comparé l'évolution de l'aimantation au premier point mesuré ($M_{xy(t=2\tau)_{\text{mesurée}}}$) dans le cas de la décomposition à plusieurs composantes et de la décomposition à deux composantes après suppression des trois points d'aimantation (Figure E.1). Les résultats montrent qu'il n'y a pas de différence entre les deux séries de mesures. Cette procédure nous a permis de nous concentrer uniquement sur les deux populations de protons principales et d'étudier leur comportement indépendamment des autres pics sans modifier les résultats bruts.

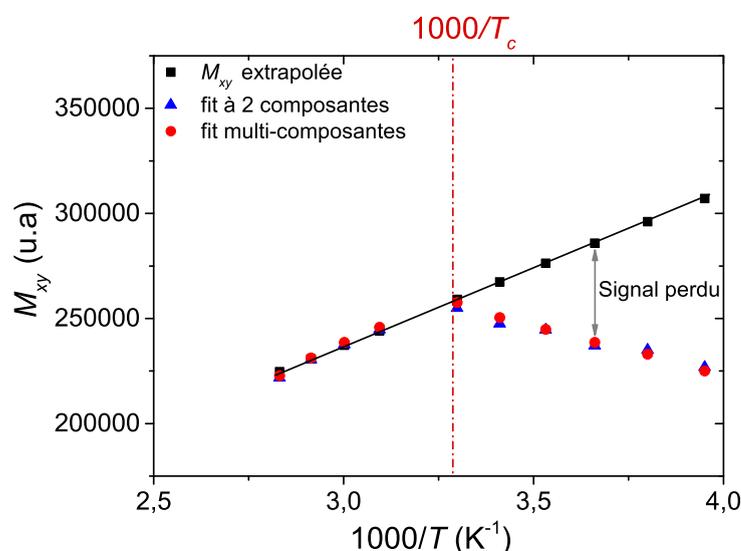


FIGURE E.1 – Premier point d'aimantation mesuré dans le cas d'une décomposition multi-composantes et dans le cas d'une décomposition à 2 composantes après suppression des 3 premiers points d'aimantation.

Annexe F

Distances entre le liquide confiné et les surfaces créées lors de la cristallisation

En supposant une relaxivité de surface unique et uniforme, les rapports $[S/V]_{RMN}$ associés aux deux populations différentes de protons ont été déterminés en utilisant l'équation 2.14 et les rapports $[S/V]_{SAXS}$ obtenus à partir des mesures SAXS. Le rapport $[V/S]_{RMN}$ est pris comme une distance liquide entre les surfaces de deux cristaux. La distance $d_1 = [V_1/S_1]_{RMN}$ pour le pic principal et $d_2 = [V_2/S_2]_{RMN}$ pour l'épaule ont été calculées à l'aide des équations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{1}{T_{2(\text{pic principal})}} - \frac{1}{T_{2B}} = \rho_2 \left[\frac{S_1}{V_1} \right]_{RMN} = X_1 \\ \frac{1}{T_{2(\text{épaule})}} - \frac{1}{T_{2B}} = \rho_2 \left[\frac{S_2}{V_2} \right]_{RMN} = X_2 \end{cases} \quad (\text{F.1})$$

Une des limitations de cette méthode de calcul est que la proportion de protons de l'épaule à haute température (20 %) est prise en compte à basse température, ce qui crée des incertitudes. Ainsi, les résultats obtenus par cette méthode ne donnent que quelques ordres de grandeur. En première hypothèse, nous prenons le T_{2B} qui correspond au liquide non confiné comme étant le T_2 extrapolé à partir des T_2 du pic principal. En effet, les T_2 du pic principal, au-dessus de T_c , suivent un comportement linéaire prolongé par les valeurs de T_2 des huiles centrifugées avant leur TCC (Figure F.1). Ensuite, nous nous affranchissons de ρ_2 en divisant les deux équations entre elles. En sachant que :

$$\begin{cases} S = S_1 + S_2 \\ V = V_1 + V_2 = a_1 V + a_2 V \end{cases} \quad (\text{F.2})$$

où V correspond au volume total de liquide associé aux différentes populations de protons et où a_1 et a_2 sont respectivement la proportion de pic principal et la proportion d'épaule.

Nous avons établi la relation entre $[S/V]_{RMN}$ et $[S/V]_{SAXS}$. Le volume sondé par RMN est égal au volume sondé par SAXS pondéré par la fraction de volume des cristaux :

$$\left[\frac{S}{V} \right]_{RMN} = \left[\frac{S}{V} \right]_{SAXS} \times \frac{1}{(1 - \phi)} = X_3 \quad (\text{F.3})$$

Enfin,

$$\begin{cases} d_2 = a_2 \left(1 + \frac{X_1 a_1}{X_2 a_2} \right) \times \frac{1}{X_3(1-\phi)} \\ d_1 = \frac{a_1}{\left(\frac{X_1 a_1}{X_2 a_2} \right)} \times \frac{d_2}{a_2} \end{cases} \quad (\text{F.4})$$

Les résultats obtenus pour trois températures sont résumés dans le Tableau F.1 et montrent que $d_1 > 10d_2$. Cependant, d_2 est du même ordre de grandeur que la taille d'une chaîne n -paraffine contenant 15 carbones. Ainsi, le modèle d'échange rapide n'est pas valide et les distances associées à chaque population de protons ne peuvent pas être déterminées par la présente approche.

TABLEAU F.1 – Distances liquides entre les surfaces estimées pour la population de deux protons, obtenues à partir de mesures RMN/SAXS à différentes températures.

Température (°C)	T_{2B}	
	d_1 (nm)	d_2 (nm)
20	189	14,9
10	66	5,4
0	46	4,4

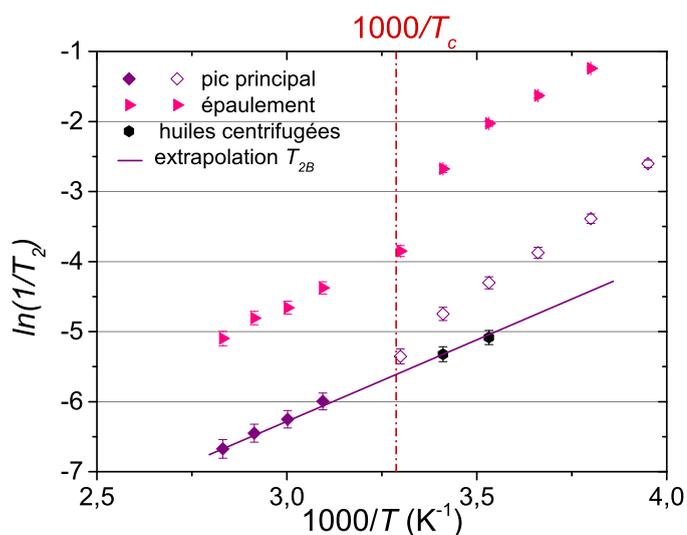


FIGURE F.1 – Évolution des taux de relaxation du pic principal et de l'épaulement, obtenus à partir des distributions décomposées à 2 composantes, par rapport à l'inverse de la température pour le brut.

Annexe G

Évolution du temps de relaxation T_2 en fonction du temps de codage

Dans cette Annexe, nous présentons l'évolution des T_2 de l'huile modèle A en fonction de différents temps de codage. En effet, si le temps de codage est inférieur aux temps de relaxation mesurés alors ceux-ci seront bien pris en compte lors de la mesure. En revanche, si le temps de codage est supérieur aux temps de relaxation mesurés alors ils ne seront pas pris en compte et il manquera une partie du signal. Dans le cas de l'huile modèle A par exemple, nous regardons pour des temps de codage différents comment varie l'intensité $\exp(-t/T_2)$ normalisée, par la valeur de $\exp(-t/T_2)$ la plus grande, en fonction de la température (Figure G.1). Les valeurs de T_2 à 43 °C, 38 °C, 34°C et 29°C ont été obtenues à partir de l'extrapolation des droites tracées au dessus et en dessous de la TCC. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau G.1. Ainsi, dans les conditions de nos essais nous calculons la perte d'intensité ($1-\exp(-t/T_2)$) en fonction des différents temps de codage entre 43 °C et 29 °C puis entre 38 °C et 34 °C. Les valeurs de pertes obtenues aux différents temps de codage pour chaque essai sont répertoriées dans le Tableau G.2. La perte devient de plus en plus importante au fur et à mesure que le temps de codage augmente et donc il est important de bien définir celui-ci.

TABLEAU G.1 – Valeurs de T_2 calculées par extrapolation à différentes températures pour l'huile modèle A.

Équation	Temp. (°C)	T_2 (ms)
$y_1 = 1,032x - 9,966$	43	816,3
	38	770,6
$y_2 = 3,206x - 17,02$	34	722,4
	29	607,8

TABLEAU G.2 – Perte en intensité dans le cas des essais fort gradient et faible gradient pour différents temps de codage.

Temps de codage (s)	Perte en intensité	
	faible gradient	fort gradient
0,1	0,9 %	4,1 %
0,5	4,2 %	19 %
1	8,3 %	34,3 %
1,2	9,9 %	39,6 %
2	15,9 %	56,9 %
5	44,3%	87,8 %

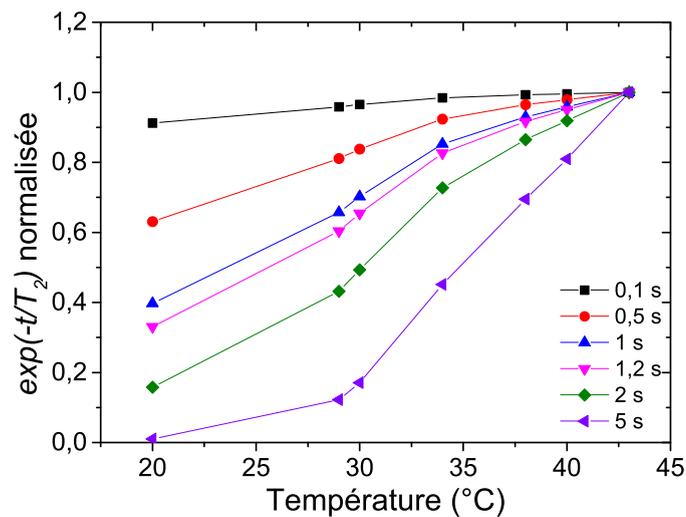


FIGURE G.1 – Évolution de l'intensité $\exp(-t/T_2)$ normalisée en fonction de différents temps de codage.

Annexe H

Surface de perte, pertes moyennes et volume équivalents de *n*-paraffines cristallisées en fonction du seuil

Les tableaux de résultats ci-dessous ont été obtenus après avoir fixé différents seuil de pertes (60 %, 50 %, 40 %, 30 %, 20 % et 10 %) lors de l'analyse des images de densité dans le cas du faible gradient de température.

TABLEAU H.1 – *Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de n-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 60 %.*

Temps	Proportion SP	Perte Moy. 1	V_{Eq1} (cm ³)	Perte Moy. 2	V_{Eq2} (cm ³)
0h	0%	0%	0	0%	0
1h30	5%	91%	5,2	80%	4,6
19h30	1%	99%	1,4	89%	1,2
24h10	1%	99%	1,1	89%	1,0
116h	3%	90%	3,5	80%	3,1

TABLEAU H.2 – *Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de n-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 50 %.*

Temps	Proportion SP	Perte Moy. 1	V_{Eq1} (cm ³)	Perte Moy. 2	V_{Eq2} (cm ³)
0h	0%	0%	0	0%	0
1h30	6%	85%	5,8	74%	5,1
19h30	2%	84%	1,7	74%	1,5
24h10	1%	99%	1,1	89%	1,0
116h	6%	74%	5,2	64%	4,4

Sur la Figure H.1 nous représentons les proportions de surface de perte et les volumes équivalents 1 en fonction de la gamme de perte.

TABLEAU H.3 – Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de *n*-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 40 %.

Temps	Proportion SP	Perte Moy. 1	V_{Eq1} (cm ³)	Perte Moy. 2	V_{Eq2} (cm ³)
0h	0%	0%	0	0%	0
1h30	7%	79%	6,3	68%	5,5
19h30	3%	65%	2,5	55%	2,1
24h10	1%	81%	1,3	70%	1,2
116h	12%	59%	8,3	49%	6,8

TABLEAU H.4 – Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de *n*-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 30 %.

Temps	Proportion SP	Perte Moy. 1	V_{Eq1} (cm ³)	Perte Moy. 2	V_{Eq2} (cm ³)
0h	0%	0%	0	0%	0
1h30	8%	73%	6,8	62%	5,8
19h30	9%	45%	4,9	34%	3,7
24h10	4%	48%	2,5	38%	2,0
116h	21%	48%	11,9	38%	9,3

TABLEAU H.5 – Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de *n*-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 20 %.

Temps	Proportion SP	Perte Moy. 1	V_{Eq1} (cm ³)	Perte Moy. 2	V_{Eq2} (cm ³)
0h	0%	0%	0	0%	0
1h30	10%	64%	7,2	53%	6,0
19h30	19%	35%	7,8	24%	5,4
24h10	14%	32%	5,2	21%	3,4
116h	30%	41%	14,5	31%	10,8

TABLEAU H.6 – Surface de perte, pertes moyennes et volumes équivalents de *n*-paraffines calculées sur la section du tube étudiée en prenant en compte un seuil à 10 %.

Temps	Proportion SP	Perte Moy. 1	V_{Eq1} (cm ³)	Perte Moy. 2	V_{Eq2} (cm ³)
0h	0%	0%	0	0%	0
1h30	18%	41%	8,76	30%	6,47
19h30	34%	26%	10,49	15%	6,18
24h10	30%	23%	8,01	12%	4,31
116h	43%	33%	16,80	23%	11,45

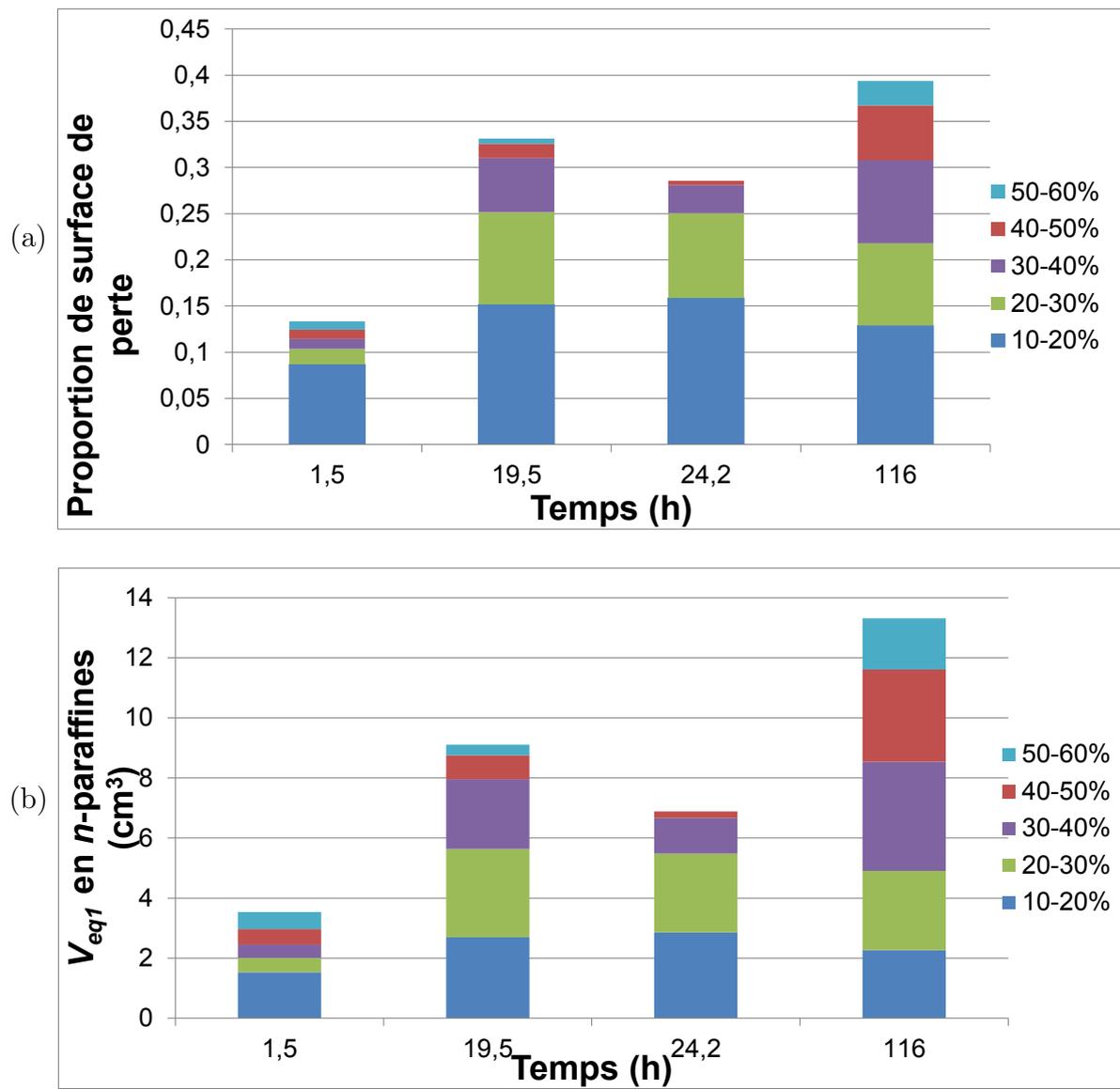


FIGURE H.1 – (a) Surfaces de perte et (b) volumes équivalents 1 en fonction de la gamme de perte.

Annexe I

Analyse de l'écoulement laminaire - modèle à deux ou trois couches

Cette annexe présente les équations prises en compte lors de l'ajustement des profils de vitesse par un modèle à deux ou trois couches.

Nous considérons d'abord un modèle à deux couches avec :

- Une première couche qui correspond à un dépôt de paraffines en écoulement lent représenté par une couche de viscosité uniforme (μ_d)
- Une deuxième couche qui correspond à l'huile sans cristaux de paraffines de viscosité uniforme (μ_h)

$$\tau(r) = \tau_d \frac{r}{R} = \mu \frac{dU}{dr}$$

Avec une valeur fixée de τ_d qui est la contrainte seuil à la surface du dépôt. U est la vitesse.

$$\frac{dU}{dr} = \frac{\tau_d r}{\mu R}, \begin{cases} \mu = \mu_h, r \in [0, R_\delta) \\ \mu = \mu_d, r \in [R_\delta, R] \end{cases}$$

$$U(r) = 0 \\ \int_0^R 2\pi r U dr = Q \quad \text{avec } Q \text{ connu}$$

Ensuite, nous ré-appliquons les mêmes équations mais cette fois-ci en prenant en compte un rayon R de la section de passage réduit afin de considérer un dépôt de paraffines immobilisé à la paroi (réduisant la section de passage). Nous considérons ainsi trois couches dans le modèle :

- Une première couche qui correspond au dépôt de paraffines immobilisé
- Une deuxième couche qui correspond au dépôt de paraffines en écoulement lent représenté par une couche de viscosité uniforme (μ_d)
- Une troisième couche qui correspond à l'huile sans cristaux de paraffines de viscosité uniforme (μ_h)

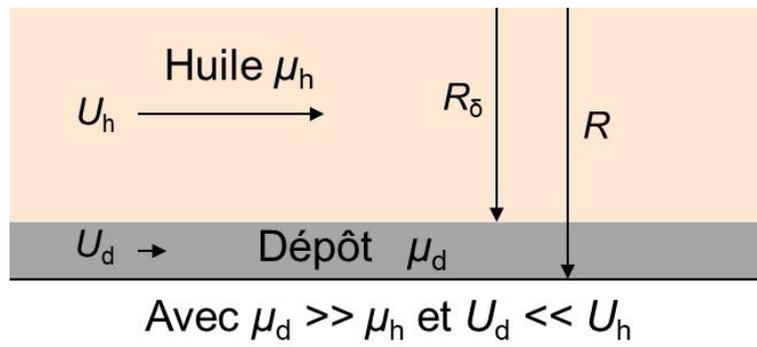


FIGURE I.1 – Schéma illustrant l'écoulement avec une zone de viscosité faible (centre) et une zone de viscosité forte (paroi).

Bibliographie

- [1] A. Aiyejina, D. P. Chakrabarti, A. Pilgrim, and M.K.S. Sastry. Wax formation in oil pipelines : A critical review. *International Journal of Multiphase Flow*, 37(7) :671–694, 2011.
- [2] S. Al-Zahrani and T. Al-Fariss. A general model for the viscosity of waxy oils. *Chemical Engineering and Processing*, pages 433–437, 1998.
- [3] L.A Alcazar-Vara and E. Buenrostro-Gonzalez. Characterization of the wax precipitation in mexican crude oils. *Fuel Processing Technology*, 92(12) :2366–2374, 2011.
- [4] M.S Apte, Matzain A., Z. Hong-Quan, Volk M., Brill James P., and Creek Jeff L. Investigation of paraffin deposition during multiphase flow in pipelines and wellbores— part 2 : Modeling. *Journal of Energy Resources Technology*, 123(2) :150, 2001.
- [5] L. F. A. Azevedo and A. M. Teixeira. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. *Petroleum Science and Technology*, 21(3-4) :393–408, 2003.
- [6] A. Benallal, P. Maurel, and J. F. Agassant. Wax deposit accumulation in a “cylindrical couette” geometry. *Comptes Rendus Mécanique*, 336(11-12) :835–839, 2008.
- [7] A. Benallal, P. Maurel, J. F. Agassant, M. Darbouret, G. Avril, and E. Peuriere. Wax deposition in pipelines : Flow-loop experiments and investigations on a novel approach. *SPE*, 2008.
- [8] P. Berne, P. Bachaud, and M. Fleury. Diffusion properties of carbonated caprocks from the paris basin. *Oil & Gas Science and Technology – Revue de l’Institut Français du Pétrole*, 65(3) :473–484, 2010.
- [9] B. F. Birdwell. Crystallization of petroleum waxes. *Nature*, 209 :366–368, 1966.
- [10] A-J Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, J-C. Moïse, and M. Dirand. Thermodynamic and structural analyses of the solid phases in multi-alkane mixtures similar to petroleum cuts at ambient temperature. *Fuel*, 84(9) :1066–1073, 2005.
- [11] E.D Burger, T. K. Perkins, and J. H. Striegler. Studies of wax deposition in the trans alaska pipeline. *SPE*, pages 1075–1086, 1981.
- [12] J. Castillo, C. Canelón, S. Acevedo, H. Carrier, and J-L. Daridon. Optical fiber extrinsic refractometer to measure RI of samples in a high pressure and temperature systems : Application to wax and asphaltene precipitation measurements. *Fuel*, 85(14-15) :2220–2228, 2006.
- [13] G. T. Chala, S. A. Sulaiman, and A. Japper-Jaafar. Flow start-up and transportation of waxy crude oil in pipelines-a review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 251 :69–87, 2018.

- [14] C. Chang, D.Q Nguyen, and H. P. Rønningsen. Isothermal start-up of pipeline transporting waxy crude oil. *J.Non-Newtonian Fluid Mech*, 87 :127–154, 1999.
- [15] V. Chevallier, A. J. Briard, D. Petitjean, N. Hubert, M. Bouroukba, and M. Dirand. Influence of the distribution general shape of n-alkane molar concentrations on the structural state of multi-alkane mixtures. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 350(1) :273–291, 2000.
- [16] V. Chevallier, D. Petitjean, M. Bouroukba, and M. Dirand. Mixtures of numerous different n-alkanes : 2. studies by X-ray diffraction and differential thermal analyses with increasing temperature. *Polymer*, 40 :2129–2137, 1999.
- [17] V. Chevallier, E. Provost, J.B Bourdet, M. Bouroukba, D. Petitjean, and M. Dirand. Mixtures of numerous different n-alkanes : 1. structural studies by X-ray diffraction at room temperature—correlation between the crystallographic long c parameter and the average composition of multi-alkane phases. *Polymer*, 40 :2121–2128, 1999.
- [18] M. Chichakli and F. W. Jessen. Crystal morphology in hydrocarbon systems. *Industrial and engineering chemistry*, pages 86–98, 1967.
- [19] R.S Craig, Hastie P.G, J.K Roberts, and N.J Sherwood. Investigation into the structure of some normal alkanes within the homologous series C₁₃H₂₈ to C₆₀H₁₂₂ using high-resolution synchrotron x-ray powder diffraction. *Journal of Material Chemistry*, 4(6) :977–981, 1994.
- [20] B. Crist and J. M. Schultz. Polymer spherulites : A critical review. *Progress in Polymer Science*, 56 :1–63, 2016.
- [21] K. Dagde and Lesinwiabu. Development of model and flow loop for predicting wax deposition in oil pipelines under lamina flow regime. *American Journal of Engineering Research*, 7(5) :414–424, 2018.
- [22] F.R de Aquino Neto, J.N Cardoso, A. dos Santos Pereira, Maria Conceicao Z. Fernandes, C.A Caetano, and A.L de Castro Machado. Application of high temperature high resolution gas chromatography to paraffinic deposits in petroleum production pipelines. *Journal of High Resolution Chromatography*, 17(4) :259–263, 1994.
- [23] P. Deschamps. *Etude de la cristallisation des paraffines dans les petroles bruts*. PhD thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble, 1997.
- [24] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, and Ruffier-Meray V. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes : Crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47(2) :115–143, 2002.
- [25] M. Dirand, V. Chevallier, E. Provost, M. Bouroukba, and D. Petitjean. Multicomponent paraffin waxes and petroleum solid deposits : structural and thermodynamic state. *Fuel*, 77 :1253–1260, 1998.
- [26] J. Eyssautier, I. Hénaut, P. Levitz, and Espinat, D. Barré, L. Organization of asphaltenes in a vacuum residue : A small-angle x-ray scattering (SAXS)–Viscosity approach at high temperatures. *Energy & Fuels*, 26(5) :2696–2704, 2011.

- [27] H.S Fogler, S. Zheng, and Z. Huang. Experimental characterization of important wax thermodynamic properties. In Z. Huang, S. Zheng, and H. S. Fogler, editors, *Wax deposition*, Emerging trends and technologies in petroleum engineering, pages 9–40. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2015.
- [28] H.S Fogler, S. Zheng, and Z. Huang. Introduction to wax deposition experiments. In Z. Huang, S. Zheng, and H. S. Fogler, editors, *Wax deposition*, Emerging trends and technologies in petroleum engineering, pages 91–106. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2015.
- [29] H.S Fogler, S. Zheng, and Z. Huang. Wax deposition modeling. In Z. Huang, S. Zheng, and H. S. Fogler, editors, *Wax deposition*, Emerging trends and technologies in petroleum engineering, pages 67–90. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2015.
- [30] D. E. Freed. Dependence on chain length of nmr relaxation times in mixtures of alkanes. *The Journal of chemical physics*, 126(17) :174502, 2007.
- [31] G. Cazaux, L. Barre, F. Brucy, and Institut Français du Pétrole. Waxy crude cold start : Assessment through gel structural properties. *SPE*, pages 729–739, 1998.
- [32] M.C Garcia, Carbognani L., M. Orea, and A. Urbina. The influence of alkane class-types on crude oil wax crystallization and inhibitors efficiency. *Fuel and Energy Abstracts*, 41(6) :352, 2000.
- [33] L. Gránásy, T. Pusztai, G. Tegze, J.A Warren, and J.F Douglas. Polycrystalline patterns in far-from-equilibrium freezing : a phase field study. *Philos Mag*, 86 :3757–3778, 2006.
- [34] Z. Guozhong and L. Gang. Study on the wax deposition of waxy crude in pipelines and its application. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70(1-2) :1–9, 2010.
- [35] S. E. Guthrie, G. Mazzanti, T. N. Steer, M. R. Stetzer, S. P. Kautsky, H. Merz, S. H. J. Idziak, and S., Sirota, E. B. An in situ method for observing wax crystallization under pipe flow. *Review of Scientific Instruments*, 75(4) :873–877, 2004.
- [36] M. Halstensen, B. K. Arvoh, L. Amundsen, and R. Hoffmann. Online estimation of wax deposition thickness in single-phase sub-sea pipelines based on acoustic chemometrics : A feasibility study. *Fuel*, 105 :718–727, 2013.
- [37] W. Hayduk and B. S. Minhas. Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 60(2) :295–299, 1982.
- [38] T. F. Headen, E. S. Boek, J. Stellbrink, and U. M. Scheven. Small angle neutron scattering (SANS and V-SANS) study of asphaltene aggregates in crude oil. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 25(1) :422–428, 2009.
- [39] R. Hoffmann and L. Amundsen. Single-phase wax deposition experiments. *Energy & Fuels*, 24(2) :1069–1080, 2010.
- [40] R. Hoffmann, L. Amundsen, and R. Schüller. Online monitoring of wax deposition in sub-sea pipelines. *Measurement Science and Technology*, 22(7) :075701, 2011.

- [41] G. A. Holder and J. Winkler. Wax crystallization from distillate fuels : II. mechanism of pour depression. *J. Inst. Petrol.*, pages 51–228, 1965.
- [42] Z. Hong, H. Guanghui, Z. Cuishan, W. Peirong, and Y. Yongxin. The quantitation and origin of C40+ n-alkanes in crude oils and source rocks. *Organic Geochemistry*, 34(7) :1037–1046, 2003.
- [43] Z. Huang, Y. Lu, R. Hoffmann, L. Amundsen, and H. S. Fogler. The effect of operating temperatures on wax deposition. *Energy & Fuels*, 25(11) :5180–5188, 2011.
- [44] Z. Huang, M. Senra, R. Kapoor, and H. S. Fogler. Wax deposition modeling of oil/water stratified channel flow. *AIChE Journal*, 57(4) :841–851, 2011.
- [45] Z. Huang, S. Zheng, and H. S. Fogler, editors. *Wax deposition : Experimental characterizations, theoretical modeling, and field practices*. Emerging trends and technologies in petroleum engineering. CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2015.
- [46] A. Japper-Jaafar, P. T. Bhaskoro, and Z. S. Mior. A new perspective on the measurements of wax appearance temperature : Comparison between dsc, thermomicroscopy and rheometry and the cooling rate effects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 147 :672–681, 2016.
- [47] M. Kané, M. Djabourov, J. L. Volle, J. P. Lechaire, and G. Frebourg. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. *Fuel and Energy Abstracts*, 44(5) :290–291, 2003.
- [48] K. Keating and R. Knight. The effect of spatial variation in surface relaxivity on nuclear magnetic resonance relaxation rates. *GEOPHYSICS*, 77(5) :E365–E377, 2012.
- [49] Jean-Pierre Korb. Multiscale nuclear magnetic relaxation dispersion of complex liquids in bulk and confinement. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, 104 :12–55, 2018.
- [50] S. Leclerc and C. Métivier. Mri temperature and velocity measurements in a fluid layer with heat transfer. *Experiments in Fluids*, 59(2) :679, 2018.
- [51] J. M. Létouffé, P. Claudy, M. V. Kok, M. Garcin, and J. L. Volle. Crude oils : characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c and thermomicroscopy. *Fuel*, 74 :810–817, 1995.
- [52] P. Levitz. Probing interfacial dynamics of water in confined nanoporous systems by nmrd. *Molecular Physics*, 117(7-8) :952–959, 2018.
- [53] H. Li. A generalized model for predicting non-newtonian viscosity of waxy crudes as a function of temperature and precipitated wax. *Fuel*, 82(11) :1387–1397, 2003.
- [54] P. J. McDonald, J.-P. Korb, J. Mitchell, and L. Monteilhet. Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes : A two-dimensional nmr relaxation study. *Physical Review E*, 72(1) :623, 2005.
- [55] R. Mendes, G. Vinay, G. Ovarlez, and P. Coussot. Reversible and irreversible destructuring flow in waxy oils : An mri study. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 220 :77–86, 2015.

- [56] E. V. Morozov, O. V. Falaleev, and O. N. Martyanov. New insight into the wax precipitation process : In situ nmr imaging study in a cold finger cell. *Energy & Fuels*, 30(11) :9003–9013, 2016.
- [57] N. F Dandah and D. A. Wavrek. Characterization of high-molecular-weight paraffin in ordovician simpson group reservoirs (Oklahoma and Texas)—implications for advanced recovery technologies. *Oklahoma Geological Survey Circular*, 99, 1997.
- [58] K. Oh, M. Jemmett, and M. Deo. Yield behavior of gelled waxy oil : Effect of stress application in creep ranges. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(19) :8950–8953, 2009.
- [59] T. Palermo and E. Tournis. Viscosity prediction of waxy oils : Suspension of fractal aggregates (SoFA) model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(16) :4526–4534, 2015.
- [60] K. Paso, M. Senra, Y. Yi, A. M. Sastry, and H. S. Fogler. Paraffin polydispersity facilitates mechanical gelation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(18) :7242–7254, 2005.
- [61] K. S. Pedersen and H. P. Rønningsen. Effect of precipitated wax on viscosity a model for predicting non-newtonian viscosity of crude oils. *Energy & Fuels*, 14(1) :43–51, 2000.
- [62] W. B. Pedersen, Hansen A.B., Larsen E., and Nieslsen A.B. Wax precipitation from north sea crude oils. 2. solid-phase content as function of temperature determined by pulsed nmr. *Energy & Fuels*, 5, 1991.
- [63] D. Petitjean, J. F. Schmitt, V. Laine, C. Cunat, and M. Dirand. Influence of the alkane molar distribution on the physical properties of synthetic waxes. *Energy & Fuels*, 24(5) :3028–3033, 2010.
- [64] G. Polacco, S. Filippi, M. Paci, F. Giuliani, and F. Merusi. Structural and rheological characterization of wax modified bitumens. *Fuel*, 95 :407–416, 2012.
- [65] R. Rakotosaona, M. Bouroukba, D. Petitjean, and M. Dirand. Solubility of a petroleum wax with an aromatic hydrocarbon in a solvent. *Energy & Fuels*, 22(2) :784–789, 2008.
- [66] R.J Ratnadip. Modeling and simulation of wax deposition in crude oil pipeline. *International Journal of Engineering Research and Technology*, 10(1) :297–300, 2017.
- [67] H.S Roenningsen, B. Bjoerndal, A.B Hansen, and W.B Pedersen. Wax precipitation from north sea crude oils : 1. crystallization and dissolution temperatures, and newtonian and non-newtonian flow properties. *Energy & Fuels*, 1991.
- [68] H. P. Rønningsen. Production of waxy oils on the Norwegian continental shelf : Experiences, challenges, and practices. *Energy & Fuels*, 26(7) :4124–4136, 2012.
- [69] Ruffier-Meray V., J.-C. Roussel, and A.-D. Défontaines. Use of pulsed nmr spectroscopy to measure the amount of solid in waxy crudes. *Institut Français du Pétrole*, 53(4), 1998.
- [70] J. Ruwoldt, G. Humborstad Sørland, S. Simon, H.-J. Oschmann, and J. Sjöblom. Inhibitor-wax interactions and PPD effect on wax crystallization : New approaches

- for GC/MS and NMR, and comparison with DSC, CPM, and rheometry. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 177 :53–68, 2019.
- [71] O. B. Rygg, A. K. Rydahl, and H. P. Ronningsen. Wax deposition in offshore pipeline systems. In *BHR Group Conference Series Publication*, volume 31, pages 193–206, 1998.
- [72] W.F Seyer and K. Inouye. Paraffin wax tensile strength and density at various temperatures. *Industrial and engineering chemistry*, pages 567–579, 1935.
- [73] L. B. Shaffer and R. W. Hendricks. Calibration of polyethylene (Lupolen) as a wavelength-independent absolute intensity standard. *Journal of Applied Crystallography*, 7(2) :159–163, 1974.
- [74] P. Singh, R. Venkatesan, and H. S. Fogler. Morphological evolution of thick wax deposits during aging. *AIChE Journal*, 47(1) :6–18, 2001.
- [75] P. Singh, R. Venkatesan, H.S Fogler, and N. Nagarajan. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. *AIChE Journal*, 46(5) :1059–1074, 2000.
- [76] A. A. Soedarmo, N. Daraboina, H. S. Lee, and C. Sarica. Microscopic study of wax precipitation—static conditions. *Energy & Fuels*, 2016.
- [77] A. A. Soedarmo, N. Daraboina, and C. Sarica. Microscopic study of wax deposition : Mass transfer boundary layer and deposit morphology. *Energy & Fuels*, 30(4) :2674–2686, 2016.
- [78] A. A. Soedarmo, N. Daraboina, and C. Sarica. Validation of wax deposition models with recent laboratory scale flow loop experimental data. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 149 :351–366, 2017.
- [79] S. P. Srivastava, J. Handoo, K.M Agrawal, and G.C Joshi. Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum related waxes - a review. *J. Phys. Chm. Solids*, 54(6) :639–670, 1993.
- [80] S. P. Srivastava, Tandon R.S, Verma P.S, A.K Saxena, G.C Joshi, and S.D Phatak. Crystallization behaviour of n-paraffins in bombay-high middle-distillate wax/gel. *Fuel*, 71 :533–537, 1992.
- [81] O. Taché, S. Rouzière, P. Joly, M. Amara, B. Fleury, A. Thill, P. Launois, O. Spalla, and B. Abécassis. Momac : A SAXS/WAXS laboratory instrument dedicated to nanomaterials. *Journal of Applied Crystallography*, 49(5) :1624–1631, 2016.
- [82] J. Teckoe and D.C Bassett. The crystallization kinetics of monodisperse C98H198 from the melt. *Polymer*, 41 :1953–1957, 2016.
- [83] M.A Theyab. Wax deposition process : Mechanisms, affecting factors and mitigation methods. *Open Access Journal of Science*, 2(2), 2018.
- [84] G. Ungar and N. Masic. Order in the rotator phase of n-alkanes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 89 :1036–1042, 1985.
- [85] R. Venkatesan and J. Creek. Wax deposition and rheology : progress and problems from operator’s view. *OTC*, pages 1–9, 2010.

- [86] R. Venkatesan, N. R. Nagarajan, K. Paso, Y.-B. Yi, A. M. Sastry, and H. S. Fogler. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chemical Engineering Science*, 60(13) :3587–3598, 2005.
- [87] N. Vorapalawut, Nicot, B. Louis-Joseph, A., and J-P. Korb. Probing dynamics and interaction of maltenes with asphaltene aggregates in crude oils by multiscale nmr. *Energy & Fuels*, 29(8) :4911–4920, 2015.
- [88] A. Wachs, G. Vinay, and I. Frigaard. A 1.5D numerical model for the start up of weakly compressible flow of a viscoplastic and thixotropic fluid in pipelines. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 159(1-3) :81–94, 2009.
- [89] B. Wang and L. D. Dong. Paraffin characteristics of waxy crude oils in china and the methods of paraffin removal and inhibition. paper spe 29954. In *SPE International Meeting on Petroleum Engineering, Beijing, China. November*, pages 14–17, 1995.
- [90] C.R Wilke and P. Chang. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, pages 264–270, 1955.
- [91] H. Xue, J. Zhang, S. Han, M. Sun, X. Yan, and H. Li. Effect of asphaltenes on the structure and surface properties of wax crystals in waxy oils. *Energy & Fuels*, 33(10) :9570–9584, 2019.
- [92] M. Zaman, K. Agha, and M. Islam. Laser based detection of paraffin in crude oil samples : Numerical and experimental study. *Petroleum Science and Technology*, 24(1) :7–22, 2006.
- [93] M. Zaman, N. Bjorndalen, and M. R. Islam. Detection of precipitation in pipelines. *Petroleum Science and Technology*, 22(9-10) :1119–1141, 2004.
- [94] H. Zeng, F. Zou, E. Lehne, J. Y. Julian, and D. Zhang. Gas chromatograph applications in petroleum hydrocarbon fluids. In Xinghua Guo and Ernst Lankmayr, editors, *Hyphenated Techniques in Gas Chromatography*. INTECH Open Access Publisher, 2012.

RÉSUMÉ

La formation de dépôts paraffiniques dans les pipelines, au cours du transport et de la production, est l'une des principales préoccupations de l'industrie pétrolière. Afin de mieux comprendre la formation de dépôt et d'améliorer les techniques de remédiation existantes, il est nécessaire de connaître la structuration multi-échelle des bruts en volume et sous écoulement. Dans un premier temps, afin de mieux décrire la structuration multi-échelle des huiles paraffiniques en volume, une stratégie multimodale combinant la microscopie optique, la diffusion de Rayons-X et la RMN bas champs a été proposée. Pour cette étude, une huile modèle et un brut réel de composition différentes ont été utilisées. Les résultats ont permis de donner une vision complète de la structure des cristaux de *n*-paraffines dans ces huiles. Ils forment des agrégats de lamelles relativement denses au centre et de lamelles branchées plus aérées en périphérie. Dans un deuxième temps, une étude consistant à suivre la formation de dépôt de paraffines sous écoulement laminaire a été menée. Grâce à une huile modèle et au développement d'une boucle d'écoulement couplée à un Imageur RMN, différentes expériences ont été effectuées. Les résultats ont montré que les caractéristiques du dépôt telles que sa morphologie, son épaisseur, sa cinétique de croissance dépendent fortement de la température imposé à la paroi de la conduite. Deux types de dépôts conséquents et observables ont pu être formé et quantifié : un dépôt fin hétérogène et un gel épais et homogène.

MOTS CLÉS : paraffines, dépôt, fluide complexe, RMN, IRM, SAXS/WAXS, cristallisation.

ABSTRACT

Over many years, production and transportation of waxy crude oil through long pipelines at low temperatures is a critical challenge in deep and ultra-deep offshore. In order to better understand the formation of wax deposit and to improve existing remediation techniques, it is necessary to know the multi-scale structuring of crude oil in bulk and under flowing conditions. Firstly, to probe at multi scale length the crude oil structure in bulk, a multimodal strategy combining optical microscopy, X-ray scattering and low field NMR was proposed. Two waxy oils, a crude and a model oil, of different compositions were used. The results gave a vision of the *n*-paraffins crystal structure in these oils. It is made of aggregates of relatively dense lamellae in the center and more aerated branched lamellae at the periphery. Secondly, a study consisting in monitoring the formation of wax deposits under laminar flow was carried out. Different experiments were conducted using a model oil and an experimental flow loop coupled to a Magnetic Resonance Imager. The results showed that the deposit characteristics such as morphology, thickness and growth kinetics are strongly dependent on the pipe wall temperature. Two types of consistent and observable deposits could be formed : a thin heterogeneous deposit and a thick homogeneous gel.

KEYWORDS : wax, deposit, complex fluid, MRI, NMR, SAXS/WAXS, crystallization.