



HAL
open science

INTERACTIONS ENTRE TENSIOACTIFS SYNTHETIQUES ET TENSIOACTIFS IN SITU POUR LA RECUPERATION D'HUILE REACTIVE

Anthony Hutin

► **To cite this version:**

Anthony Hutin. INTERACTIONS ENTRE TENSIOACTIFS SYNTHETIQUES ET TENSIOACTIFS IN SITU POUR LA RECUPERATION D'HUILE REACTIVE. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. UPMC - Université Paris 6 Pierre et Marie Curie, 2013. Français. <NNT : >. <tel-01396886>

HAL Id: tel-01396886

<https://hal.science/tel-01396886v1>

Submitted on 15 Nov 2016

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.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0 - Attribution - Non-commercial use - No Derivative Works - International License

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

ÉCOLE DOCTORALE : Chimie physique et chimie analytique de Paris Centre

Par Anthony HUTIN

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Matière molle et systèmes divisés

**INTERACTIONS ENTRE TENSIOACTIFS SYNTHÉTIQUES ET TENSIOACTIFS
IN SITU POUR LA RECUPERATION D'HUILE REACTIVE**

Directeur de recherche : Jean-François ARGILLIER

Co-directeur de recherche (cotutelle) : Dominique LANGEVIN

Soutenue le 24 septembre 2013

Membres du Jury :

M. Patrick PERRIN	UPMC	Président du Jury
M. Christophe DICHARRY	UPPA	Rapporteur
M. Fernando LEAL-CALDERON	IPB	Rapporteur
Mme Christine DALMAZZONE	IFPEN	Membre du Jury
M. Alain CAGNA	TECLIS	Membre du Jury
Mme Dominique Langevin	LPS	Membre du Jury
M. Jean-François Argillier	IFPEN	Membre du Jury

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

1. Trabelsi, S., et al., *Effect of Added Surfactants in an Enhanced Alkaline/Heavy Oil System*. Energy & Fuels, 2011. **25**(4): p. 1681-1685.
2. Trabelsi, S., et al., *Effect of Added Surfactants on the Dynamic Interfacial Tension Behaviour of Alkaline/Diluted Heavy Crude Oil System*. Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles, 2012. **67**(6): p. 963-968.
3. Hutin, A., J.-F. Argillier, and D. Langevin, *Mass Transfer between Crude Oil and Water. Part 1: Effect of Oil Components*. Energy & Fuels, 2014. **28**(12): p. 7331-7336.
4. Hutin, A., J.-F. Argillier, and D. Langevin, *Mass Transfer between Crude Oil and Water. Part 2: Effect of Sodium Dodecyl Benzenesulfonate for Enhanced Oil Recovery*. Energy & Fuels, 2014. **28**(12): p. 7337-7342.
5. Hutin, A., J.-F. Argillier, and D. Langevin, *Influence of pH on Oil-Water Interfacial Tension and Mass Transfer for Asphaltenes Model Oils. Comparison with Crude Oil Behavior*. Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles, 2016. **71**(4): p. 58.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier IFP Energies nouvelles d'avoir financé cette thèse et en particulier la direction Chimie et Physico-chimie Appliquée de m'avoir accueilli dans ses locaux et de m'avoir donné tous les moyens nécessaires à la réalisation de mes travaux.

Je remercie sincèrement Monsieur Christophe Dicharry et Monsieur Fernando Leal-Calderon d'avoir accepté de rapporter ma thèse ainsi que leurs différentes remarques constructives sur le manuscrit. Merci également à Monsieur Patrick Perrin d'avoir présidé ce jury de thèse ainsi qu'aux autres membres du jury, Madame Christine Dalmazzone et Monsieur Alain Cagna, pour cet échange très intéressant et constructif sur mes travaux.

La réussite de ces travaux de thèse est étroitement liée aux deux personnes qui m'ont encadré pendant ces trois ans. Un grand merci tout d'abord à Madame Dominique Langevin, ma co-directrice de thèse, pour ses précieux conseils et interprétations sur les nombreux phénomènes déroutants mis en exergue par mes travaux. J'ai beaucoup apprécié notre collaboration et sa grande ouverture d'esprit.

Un autre grand merci à Monsieur Jean-François Argillier, mon directeur de thèse, de m'avoir fait confiance pour ce sujet de thèse. Merci de m'avoir toujours soutenu pendant ces trois ans et de m'avoir permis de partager mes travaux à l'international. Nos nombreuses discussions, accrochées certaines fois, ont été constructives et m'ont permis d'évoluer tant scientifiquement que sur la rédaction de belles phrases précises et concises.

Je souhaite remercier tous les doctorants, post-doctorants, ingénieurs, techniciens et stagiaires au sein du département pour l'aide qu'ils m'ont apportée. Je remercie tout particulièrement Brigitte Betro, Sylvie Perrin, Aurélie Mouret, Anne Cinquin, Nicolas Pannacci, Majdi Boufarguine et Mouhamad Mouazen, pour votre aide et votre contribution à l'obtention de nombreux résultats et interprétations.

Merci à tous ceux que j'ai rencontré à IFP Energies nouvelles dans le cadre de ma thèse ou bien lors d'activités périphériques agréables : G. Duriez, E. Lecollier, M. Moire, E. Deguillard, N. Henwood, C. Querel, R. Brahem, M. Braga, tous les membres de ADIFP, M. Guion, J.-C. Riondet, F. Ledermann, Jihad Lamèche, ...

Un merci particulier à trois personnes qui m'ont permis de rendre cette thèse agréable et de tenir dans les moments difficiles. Adeline et Thomas, merci d'avoir partagé des rires et de la joie dans ce fameux bureau H/156 ainsi qu'en dehors du cadre de la thèse. Je vous souhaite sincèrement le meilleur pour votre avenir. Un grand remerciement à Isabelle pour sa bonne humeur, ses conseils et son amitié.

Et pour finir, j'ai une pensée pour mes proches. A mes amis Ludovic, Pierre, Bryan, Jean-Jacques et Mélanie. Egalement à tous ceux qui sont venus tout spécialement assister à ma soutenance. A ma famille, mon père Ti Pierre et mes grands-parents Yolande et Jack qui ont fait plus de 5000 kilomètres pour me soutenir lors de la soutenance. A tous ceux qui n'ont malheureusement pas pu être présents lors de ma soutenance mais qui ont été présents avec moi dans mon cœur, ma Tite Mère Nathalie, mes deux frères Ludovic et Ti Poule, mes grands-parents Marcelle et Claude.

Contenu

Principales Notations Employées	9
Introduction	10
1 Étude bibliographique	13
1.1 Récupération Assistée du Pétrole (EOR)	14
1.2 EOR chimique	18
1.2.1 Contrôle de la mobilité	18
1.2.2 Réduction des forces capillaires	20
1.3 Alkaline flooding et Alkaline-Surfactant flooding	23
1.3.1 Alkaline flooding	23
1.3.1.1 Influence des alcalins	24
1.3.1.2 Influence de l'acidité du brut	26
1.3.1.3 Influence des autres tensioactifs naturels du brut	31
1.3.2 Alkaline-Surfactant flooding	38
1.3.2.1 Surfactant flooding	38
1.3.2.2 Interactions entre tensioactifs synthétiques et tensioactifs <i>in situ</i>	39
1.4 Objectifs des travaux de la thèse	43
2 Matériel et méthodes	45
2.1 Composition du brut étudié	46
2.1.1 Les asphaltènes du brut	46
2.1.2 L'acidité et la basicité du brut	47
2.2 Étude des tensions interfaciales	49
2.2.1 Tensioactifs synthétiques	49
2.2.2 Appareils de mesures	50
2.2.2.1 Méthode de la goutte montante	50
2.2.2.2 Méthode de la goutte tournante	52
2.3 Étude des transferts eau/huile	54
3 Étude du comportement interfacial entre le brut et l'eau	57
3.1 Évolution de la tension interfaciale en fonction de la composition de l'eau	58

3.1.1	Mesures à l'équilibre des tensions interfaciales eau/brut en fonction de différents paramètres (pH, type et concentration en tensioactifs)	58
3.1.1.1	Effet du pH	59
3.1.1.2	Effet combiné du pH et des tensioactifs synthétiques	60
3.1.1.3	Effet de la salinité	65
3.1.2	Effets transitoires sur la tension interfaciale eau/brut.	67
3.1.2.1	Sans tensioactif synthétique	67
3.1.2.2	Avec tensioactif	70
3.1.3	Mesure de la tension interfaciale sur des temps longs	73
3.2	Évolution de la tension interfaciale en fonction de la composition de la phase huile	78
4	Étude des transferts de masse entre le brut et l'eau	86
4.1	Évolution du pH du système avec le temps	87
4.2	Évolution du pHf du brut dilué	89
4.3	Modélisation du transfert de masse entre l'huile réactive et l'eau	96
4.3.1	Équations et données du modèle	96
4.3.1.1	Théorie	96
4.3.1.2	Confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux	100
4.3.2	Étude de Sensibilité du modèle	104
4.3.2.1	Cas d'un acide seul dans l'huile :	104
4.3.2.2	Cas d'une base seule dans l'huile	109
4.3.2.3	Cas d'un mélange d'un acide et d'une base dans l'huile	111
4.4	Comparaison du modèle avec les résultats expérimentaux	114
4.4.1	Cas d'un mélange d'acides : Acides naphthéniques	114
4.4.2	Cas du brut	118
4.4.3	Effet de l'ajout de tensioactif	120
4.4.3.1	Cas du brut	120
4.4.3.2	Cas des acides et bases modèles dissouts dans le xylène	128
4.4.3.3	Modélisation du brut par un mélange d'acides et de bases grasses	131
4.4.4	Importances des asphaltènes pour les transferts de masse	132
4.4.4.1	Représentation par les asphaltènes au pentane (C5 asphaltènes)	132
4.4.4.2	Représentation par les asphaltènes à l'heptane (C7 asphaltènes)	140
5	Comparaison des phénomènes interfaciaux et des transferts de masse	143
5.1	Cas du brut lourd	144
5.2	Cas des asphaltènes	148
Conclusion		151

Principales Notations Employées

EOR: Enhanced Oil Recovery

Ca : Nombre capillaire

IFT : Tensions interfaciales

API : American Petroleum Institute

TAN : Total Acid Number

AN : Acid Number

TBN : Total Base Number

BN : Base Number

Asph. : Asphaltènes

Malt. : Maltènes

C5 asphaltènes : Asphaltènes au pentane

C7 asphaltènes : Asphaltènes à l'heptane

Xy : Xylène

pHi : pH initial

pHf : pH final

wt% : pourcentage massique

Introduction

Actuellement une grande partie de nos activités (énergie, transport, produits dérivés,...) dépendent du pétrole alors que les réserves en hydrocarbures conventionnels s'épuisent et que les prix augmentent. Les techniques usuelles de récupération du brut permettent de ne récupérer qu'en moyenne 30% du brut dans le réservoir. Pour augmenter les taux de récupération des programmes de récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery ou EOR) sont mis en place. D'un point de vue chimique ils consistent en l'ajout de polymères pour augmenter la viscosité de l'eau injectée ce qui optimise l'efficacité du balayage du réservoir et aussi par l'ajout de tensioactifs et d'alcalins pour déloger le brut résiduel piégé dans la matrice poreuse.

La tension interfaciale entre le brut et l'eau de balayage du réservoir est un paramètre clé dans le processus de récupération. La diminution de plusieurs ordres de grandeur de la tension interfaciale, vers des valeurs ultra-basses (10^{-3} mN/m), permet de diminuer les forces capillaires qui piègent le brut dans le réservoir. Pour diminuer la tension interfaciale on ajoute des formulations de tensioactifs synthétiques, cette méthode est coûteuse pour obtenir des tensions interfaciales basses. De nombreux bruts (lourds, acides, asphalténiques,...) sont réactifs et contiennent des tensioactifs naturels (ou indigènes). L'activation de ces tensioactifs naturels se fait par l'injection de solutions alcalines (pH élevé) dans le réservoir pour réagir avec les acides naturels contenus dans les bruts lourds afin de les ioniser pour former des savons. Ces acides ionisés réduisent la tension interfaciale en se plaçant à l'interface brut/eau. Des travaux récents [1-4] ont montré que l'interaction entre un tensioactif synthétique sulfoné et les tensioactifs naturels du brut permet d'avoir des tensions interfaciales ultra-basses.

L'objectif de notre recherche est l'amélioration de la compréhension des mécanismes d'interactions entre tensioactifs naturels et tensioactifs synthétiques dans le cas des bruts lourds acides. Nous tenterons d'identifier les paramètres clés nécessaires à l'obtention de tensions interfaciales ultra-basses et nous regarderons quelle est l'influence des constituants du brut sur le comportement dynamique de la tension interfaciale. Nous étudierons également les transferts des espèces du brut, acides et bases grasses, vers l'eau afin de pouvoir modéliser les transferts de masse et ainsi prédire le pH de la phase aqueuse en contact avec le brut.

Ce manuscrit débute par une étude bibliographique sur les techniques de récupérations assistées de pétrole. Nous y détaillons plus particulièrement les méthodes chimiques utilisant les tensioactifs naturels (alkaline flooding) et les tensioactifs synthétiques (surfactant flooding) dans le but d'obtenir des tensions interfaciales basses et ultra-basses. Cette partie permet de mieux cerner les enjeux scientifiques liés aux phénomènes en jeu lors de l'utilisation des alcalins et des tensioactifs synthétiques pour l'EOR chimique.

Nous détaillons dans le deuxième chapitre les propriétés du brut réactif utilisé et les techniques utilisées pour mesurer les tensions interfaciales et les transferts de masse entre le brut et l'eau.

Le troisième chapitre traite des mesures de tensions interfaciales à l'équilibre et en dynamique dans le cas d'un brut réactif en contact avec une solution aqueuse contenant des alcalins, du sel et des tensioactifs synthétiques ajoutés. Nous étudions en premier l'influence des paramètres liés à la phase aqueuse (pH, salinité, ...) puis dans un deuxième temps le rôle des molécules tensioactives du brut (asphaltènes et acides naphthéniques).

Dans le quatrième chapitre nous étudions les transferts de masse entre le brut et l'eau qui ont lieu au contact des deux phases. Nous modélisons et quantifions les transferts des acides et bases grasses du brut en fonction du pH de la phase aqueuse et de la quantité de tensioactif synthétique ajouté. Nous avons mis en place un modèle qui permet de connaître le pH final de l'eau en contact avec le brut en fonction du pH initial de l'eau avant mise en contact avec le brut.

Le dernier chapitre compare les résultats obtenus pour les tensions interfaciales et les transferts de masse entre brut et eau. Il permet d'apporter un éclairage nouveau sur les interprétations des résultats obtenus précédemment pour la compréhension des interactions entre les tensioactifs naturels et tensioactifs synthétiques utilisés.

1 Étude bibliographique

1.1 Récupération Assistée du Pétrole (EOR)

Un des plus grands challenges de l'industrie pétrolière est de réussir à augmenter le taux de récupération du pétrole. Le brut qui s'est formé sous terre, se trouve piégé dans la matrice poreuse de la roche.

Il existe trois phases dans la production d'un réservoir. Dans la première phase, le brut est récupéré grâce aux forces naturelles présentes dans le réservoir. La différence de pression entre le réservoir et la surface permet un drainage naturel du brut vers la surface (Figure 1). Cependant les forces naturelles décroissent au cours de la production et deviennent insuffisantes pour continuer à extraire le brut. A la fin de cette phase, le taux de récupération du brut dans le réservoir est en moyenne de l'ordre de 15%.

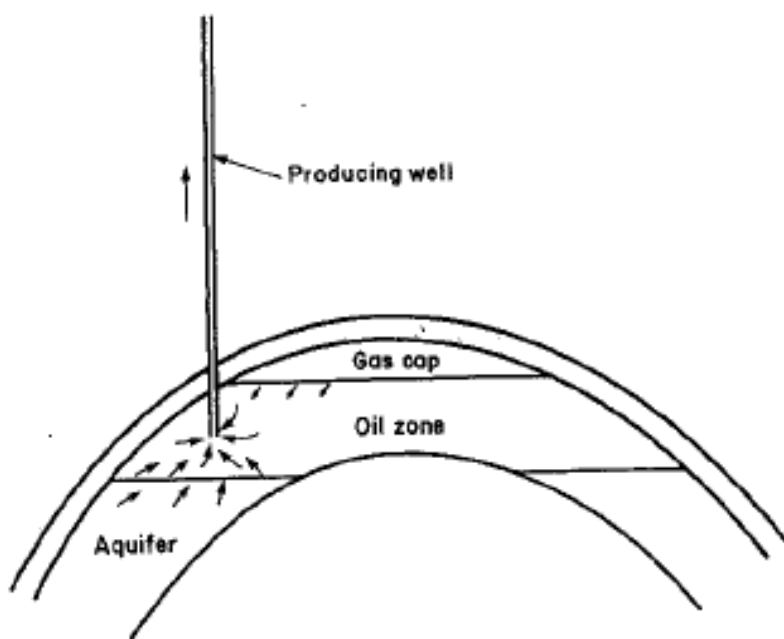


Figure 1 : Fluides s'écoulant à travers un puits de production [1]

Une énergie doit donc être introduite dans le réservoir pour permettre de continuer à produire le brut, c'est ce que l'on appelle la récupération secondaire. Cette technique consiste à injecter un fluide, généralement de l'eau (on parle alors de water flooding) ou éventuellement du gaz (CO₂ par exemple), pour maintenir ou restaurer la pression du réservoir et favoriser l'écoulement du brut vers le puits producteur (Figure 2). En moyenne mondiale le taux de récupération après la phase secondaire est de 35%, soit environ 2/3 de l'huile qui reste en place dans le réservoir. Ce sont les caractéristiques du réservoir et des fluides en place

(hétérogénéité de la roche, grande viscosité du brut, ...) qui font que des zones du réservoir n'ont pas été balayées par le fluide injecté. Les petits pores de la roche, où se retrouve piégé le brut, sont aussi responsables de cette immobilisation à cause des forces capillaires qui dominent.

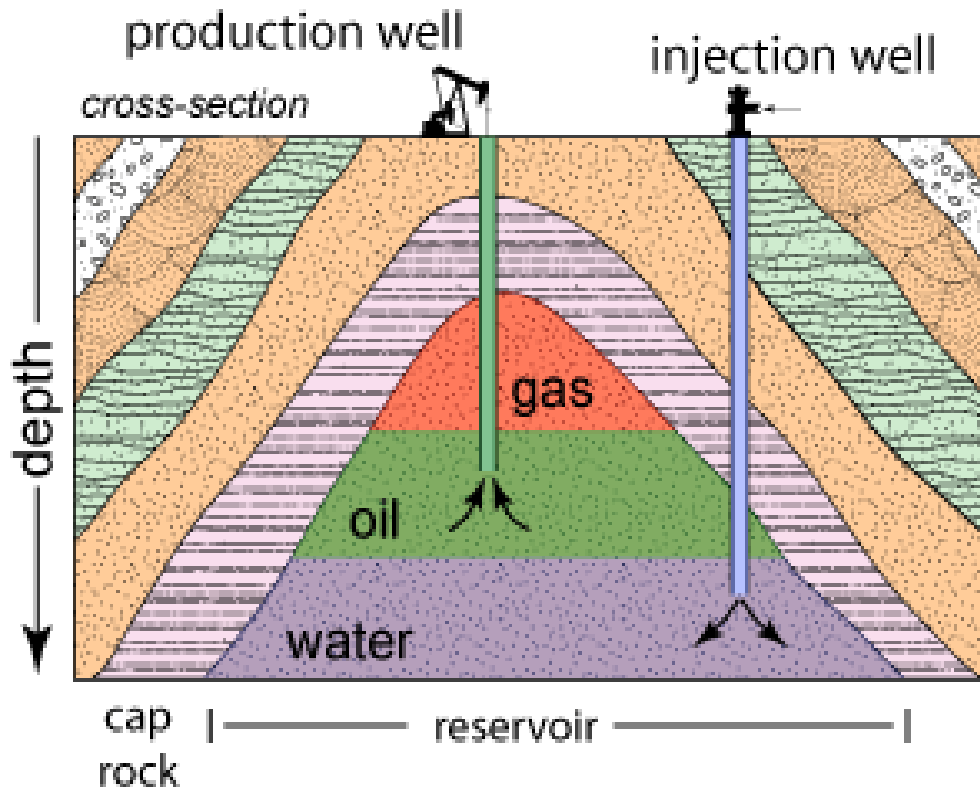


Figure 2 : Injection d'eau pour la phase secondaire

Différentes méthodes ont donc été développées pour améliorer ce coefficient de récupération, toutes ces techniques font parties de ce qui est appelé la récupération tertiaire de pétrole ou encore la Récupération Assistée de Pétrole (EOR : Enhanced Oil Recovery) [1, 2]. Ces méthodes ont pour but d'augmenter l'efficacité du déplacement du brut dans le réservoir. L'objectif est d'augmenter le facteur de récupération du brut pour qu'il ne reste plus que 30 à 45% de brut dans les réservoirs.

Le développement de l'EOR est fortement lié à des considérations techniques mais aussi à l'évolution du prix du baril de brut (Figure 3).

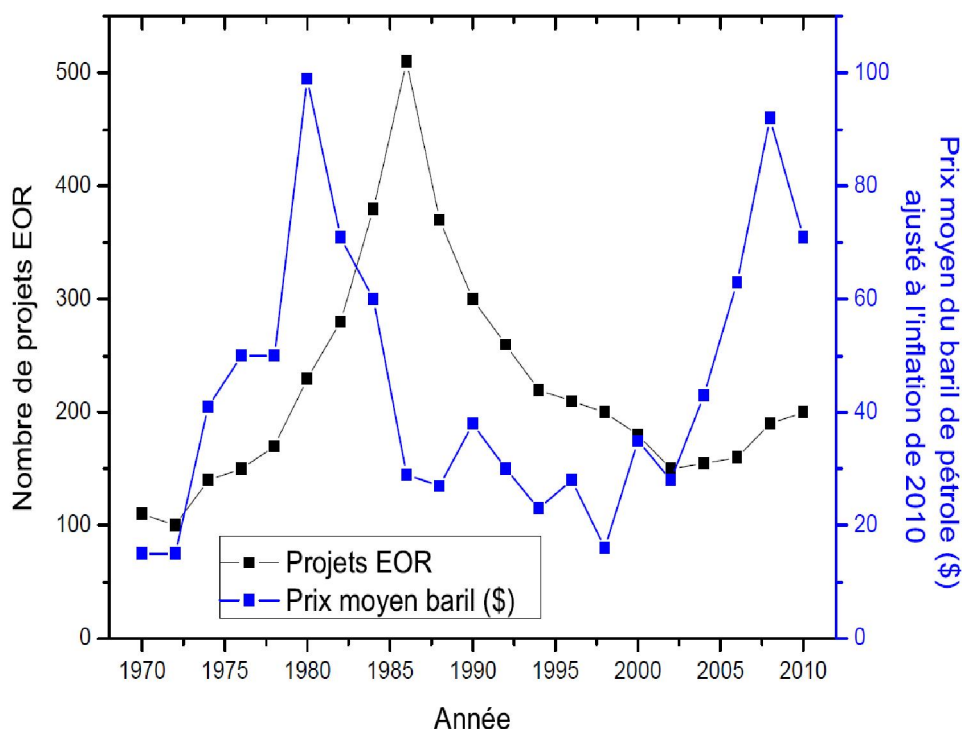


Figure 3 : Projets EOR et prix moyen du baril en \$ (Données de Oil & Gas Journal, EIA et autres)

De nombreuses études en laboratoires et de nombreux essais de pilotes sur champs ont été menés depuis le début des années 1960. La forte demande en énergie et les crises pétrolières des années 1973 et 1979 ont permis d'intensifier les recherches dans ce domaine. Cependant la diminution du prix du baril dans les années 1990 et au début des années 2000 ont rendu tous ces projets peu rentables. Un nouveau regain d'intérêt a eu lieu ces 10 dernières années à cause de la remontée du prix du baril et le fort potentiel des réserves de bruts lourds et extra lourds (Canada, Venezuela) difficilement exploitables. De nombreux ouvrages et articles font l'état de l'art de l'avancée technologique récente des techniques utilisées en EOR [3-8].

La production mondiale de brut actuelle est d'environ 85 millions de barils par jour dont 3 millions de barils extraits en utilisant les méthodes EOR. Le plus gros de cette production est lié aux méthodes thermiques qui représentent environ 2 millions de barils extraits par jour. Les techniques par injection de gaz représentent environ 2/3 de million de barils par jour et les techniques chimiques seulement 1/3 de million de barils par jour (Figure 4). Par contre de très nombreux projets d'EOR chimique sont actuellement à l'étude, à différents niveaux d'avancement, de faisabilité à des essais pilotes et sur champs.

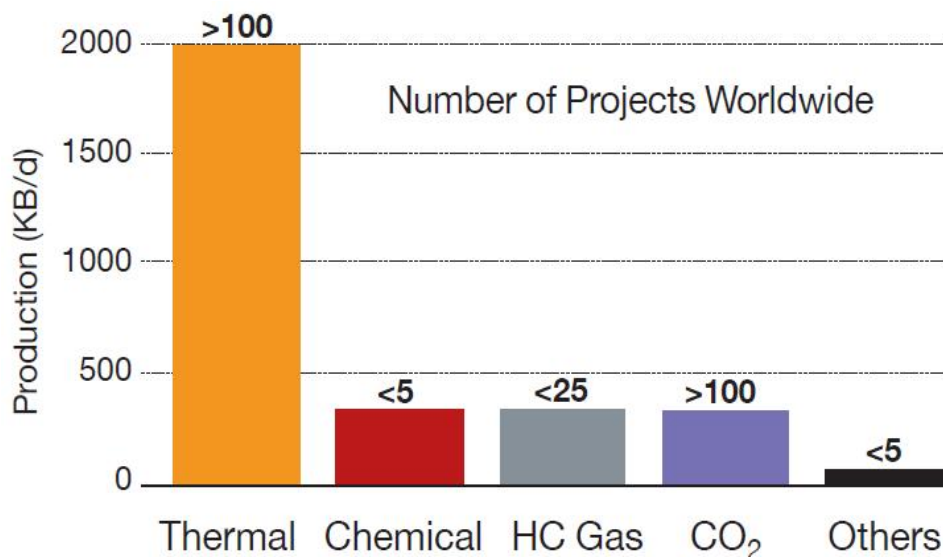


Figure 4 : Quantités de barils de pétroles produits par jour en utilisant les méthodes EOR [9]

Il y a trois principaux mécanismes pour la récupération du brut qui sont basés sur la réduction de la viscosité du brut, l'extraction du brut par un gaz et l'altération des forces capillaires entre le brut, le fluide injecté et la roche. Les méthodes EOR sont classées de la manière suivante :

- méthodes thermiques (injection de chaleur);
- méthodes d'injection de gaz;
- méthodes chimiques (injections de tensioactifs, polymères et formulations chimiques).

Les méthodes de récupération thermiques consistent à ajouter de la chaleur au réservoir pour réduire la viscosité du brut et favoriser son déplacement. Cette technique est utilisée en particulier pour produire les huiles visqueuses comme les bruts lourds. L'injection de vapeur et la combustion in-situ sont les techniques les plus utilisées.

L'injection de gaz, particulièrement le CO₂, permet de maintenir la pression de réservoir et d'améliorer le déplacement du brut. Cette technique est applicable aux bruts légers pour les réservoirs de carbonates et de grès.

La récupération chimique, qui sera détaillée dans le paragraphe suivant, est la méthode la plus complexe car elle fait appel à de nombreux paramètres à contrôler en parallèle. Elle consiste à augmenter la viscosité du fluide déplaçant, l'eau, par ajout de polymère, afin de réduire la mobilité du fluide injecté et/ou à réduire la tension interfaciale entre le brut et le fluide déplaçant en utilisant des tensioactifs et/ou des alcalins.

Dans la suite, nous allons détailler uniquement les techniques EOR utilisant les méthodes chimiques.

1.2 EOR chimique

De très nombreux travaux [10] et de nombreux pilotes ont été testés durant les années 1980, pour la plupart aux USA mais aucun de ces projets n'a été un succès économique. La Chine est le seul pays à avoir continué à utiliser l'EOR chimique. Elle a rencontré un certain succès, spécialement par l'utilisation de polymères, depuis une vingtaine d'années. Grâce aux succès remarquables en Chine et à la récente augmentation du prix du brut (Figure 3), l'intérêt pour l'utilisation de ces techniques a été relancé. De nombreux projets ont vu le jour au Canada, USA, Inde, Argentine, Oman et Angola. La plupart des projets d'injection de polymères ont été réalisés dans des réservoirs de grès, les carbonates restant un challenge majeur.

L'injection de tensioactif n'a pas encore rencontré de réel succès à l'échelle d'un champ et reste un vrai défi spécialement pour les réservoirs à haute salinité et à haute température [7, 11]. L'utilisation d'alcalins, très peu coûteux, est également envisagée pour l'activation des espèces tensioactives naturelles des bruts acides ou lourds. Les découvertes de nombreuses réserves de pétrole lourd et extra lourd couplées à la diminution des coûts de production des tensioactifs ont relancé l'intérêt pour l'utilisation de ces techniques.

Nous allons nous intéresser aux principaux mécanismes mis en jeu lors de l'utilisation de l'EOR chimique pour la récupération du brut piégé dans le réservoir. Ces techniques permettent de modifier la mobilité des phases et les forces capillaires dans le milieu poreux.

1.2.1 Contrôle de la mobilité

Le contrôle de la mobilité est un élément clé dans le processus de récupération du brut. Il peut être atteint par l'injection d'espèces chimiques qui vont changer la viscosité du fluide déplaçant ou réduire la perméabilité relative du brut dans le réservoir.

La mobilité λ est définie comme le rapport de la perméabilité K (m^2) sur la viscosité dynamique μ (Pa.s) d'une phase:

$$\lambda = \frac{K}{\mu}$$

La perméabilité K dépend seulement de la géométrie du milieu poreux et caractérise la capacité d'un fluide à s'écouler à travers le milieu poreux.

Dans le cas d'un écoulement diphasique en milieux poreux, on utilise également le terme de rapport de mobilité qui est défini comme le rapport entre la mobilité du fluide déplaçant et la mobilité du fluide mobile :

$$M = \frac{\lambda_d}{\lambda_o}$$

Un rapport de mobilité égal ou inférieur à 1 ($M \leq 1$) est favorable (Craig, 1971) car dans ce cas on obtiendra un déplacement optimal de type « bouchon ».

Dans le processus de récupération du brut, nous sommes dans le cas où un fluide mobile (le brut) est déplacé par un autre fluide (eau). La mobilité du fluide déplaçant en amont (λ_d) doit être égale ou inférieure au fluide déplacé en aval (λ_o):

$$\lambda_d \leq \lambda_o$$

Dans le cas où le fluide visqueux est déplacé par un fluide moins visqueux dans le réservoir ($M > 1$), l'interface entre les deux liquides devient instable et le fluide le moins visqueux, l'eau, se déplace plus vite et pénètre le fluide plus visqueux, l'interface forme alors des "doigts". Ce phénomène d'instabilité est connu sous le nom de digitation visqueuse ou instabilité de Saffman-Taylor pour deux fluides immiscibles. Ce phénomène rend le balayage du réservoir inefficace et entraîne donc une récupération très faible du pétrole.

Le "Polymer flooding" est considéré comme la méthode la plus mature et la plus couramment utilisée comme méthode chimique. L'injection de longues chaînes de polymères hydrosolubles permet d'augmenter la viscosité de l'eau injectée dans le réservoir ce qui va

réduire la mobilité de la phase aqueuse. Les deux principaux types de polymères synthétiques utilisés sont le polyacrylamide hydrolysé (HPAM) et les biopolymères comme la gomme de xanthane.

La compréhension des phénomènes liés au comportement des polymères dans les milieux poreux pour l'EOR a beaucoup progressé depuis ces 20 dernières années [4, 12] et le processus est maintenant économiquement viable.

1.2.2 Réduction des forces capillaires

Les forces capillaires limitent les déplacements microscopiques des fluides dans le milieu poreux. Ce phénomène a été identifié très tôt et a donné l'idée d'ajouter des espèces chimiques pour réduire ces forces en agissant sur les propriétés interfaciales brut/eau.

La différence de pression ΔP (en Pa) de part et d'autre de l'interface huile-eau dans le réservoir est donnée par l'équation de Laplace :

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

où γ est la tension interfaciale (N/m) et R et R' (m) les rayons de courbure principaux. A cause de la complexité géométrique du réseau poreux, l'équation de Laplace ne peut être résolue exactement dans tous les cas. Cependant, nous pouvons illustrer les phénomènes mis en jeu entre les forces capillaires et visqueuses en considérant le cas d'un ganglion d'huile piégé dans une branche du réseau poreux (Figure 5).

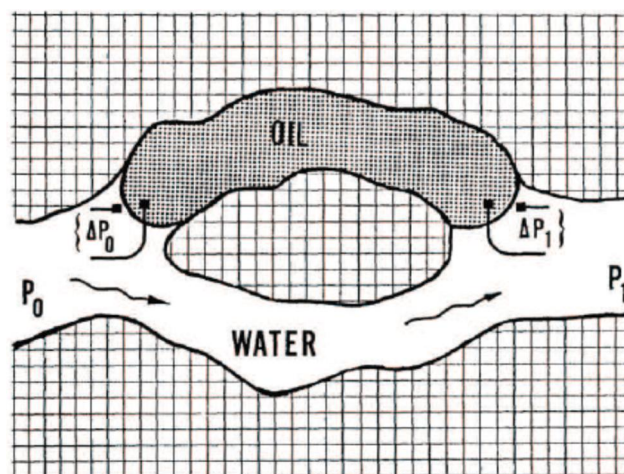


Figure 5 : Ganglion d'huile piégé dans une branche d'un réseau poreux [13]

L'eau d'écoulement dans la branche inférieure impose une différence de pression extérieure P_0-P_1 qui correspond aux forces de viscosité nécessaire pour mobiliser le ganglion d'huile. Cependant la courbure aux interfaces et la tension interfaciale provoquent des pressions différentes (ΔP_0 et ΔP_1) pour chacune des phases eau et huile. On appelle pression capillaire la différence de pression ΔP entre les deux phases. Comme on ne peut jouer sur la courbure de l'interface qui dépend de l'angle de contact et de la taille du pore, seule une réduction de la tension interfaciale permet de réduire les forces capillaires.

Le nombre Capillaire Ca est un nombre sans dimension qui caractérise le rapport des forces visqueuses sur les forces capillaires [14]:

$$Ca = \frac{v \cdot \mu}{\gamma}$$

où v est la vitesse du fluide d'écoulement (m/s), μ est la viscosité (Pa.s) de la phase qui se déplace (eau) et γ la tension interfaciale (N/m). Sa valeur numérique est directement reliée à l'efficacité de la récupération actuelle [15-18].

De nombreux auteurs [19] (Figure 6) ont expérimentalement mesuré la quantité d'huile résiduelle dans le réservoir en fonction du nombre Ca . Lorsque Ca est inférieur ou égal à 10^{-6} , valeur classique du nombre capillaire après un simple balayage à l'eau dans le réservoir, la récupération est comprise entre 10 et 35 %. Une augmentation de trois ordres de grandeur du nombre capillaire $\sim 10^{-3}$ permet d'améliorer la récupération de l'huile et d'en extraire entre 40 et 70%. La valeur critique de Ca à partir de laquelle la récupération d'huile devient significative est estimée autour de 10^{-4} - 10^{-5} .

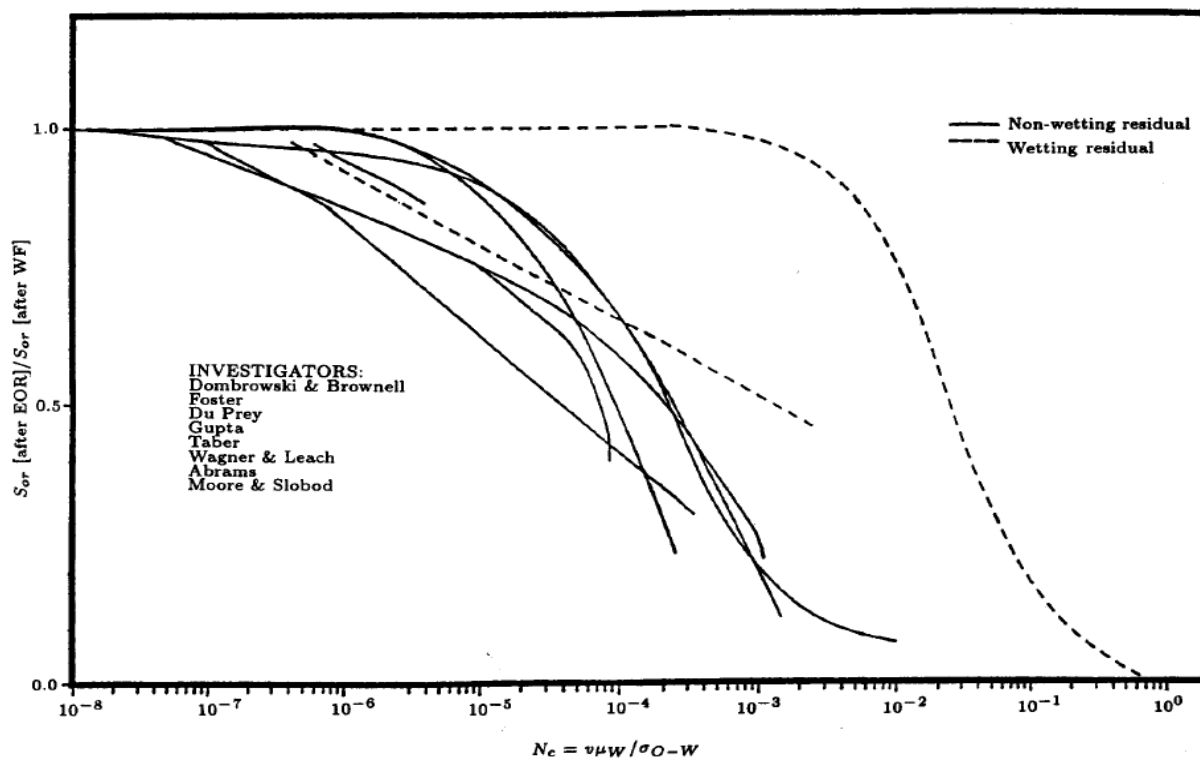


Figure 6 : Saturation résiduelle en huile normalisée en fonction du nombre capillaire Ca [19]

Pour augmenter Ca , on peut augmenter la vitesse d'écoulement et la viscosité du fluide déplaçant ou bien diminuer la tension interfaciale entre le brut et l'eau. Cependant, on ne peut augmenter significativement la vitesse d'écoulement du fluide pour des raisons de limitation de pression d'injection. De même la viscosité de la phase aqueuse ne peut être considérablement augmentée car une augmentation de la viscosité va conduire aussi à une augmentation de la pression d'injection aux abords des puits. Les additifs permettant d'augmenter la viscosité comme les polymères permettent de gagner un seul ordre de grandeur pour le nombre capillaire.

Une autre piste est d'essayer de réduire la tension interfaciale de plusieurs ordres de grandeurs. Les molécules d'eau et d'huile présentent peu d'affinité l'une pour l'autre. Cependant, sous certaines conditions, des formulations diluées de tensioactifs chimiques peuvent produire des tensions interfaciales très basses ($<10^{-3}$ mN/m), quatre ordres de grandeur plus faibles qu'avec l'eau, entraînant une quasi-solubilisation de l'huile avec l'eau et donc une récupération très grande du brut piégé. L'injection de formulations tensioactives pour l'EOR s'appelle le "Surfactant flooding" [4, 11, 20].

Il est également possible d'activer des tensioactifs naturels présents dans le brut, appelés tensioactifs *in situ* ou tensioactifs endogènes, par ajout de solutions alcalines. Les bruts acides contiennent de nombreuses molécules qui peuvent s'ioniser en présence de soude et devenir interfacialement actives, ce processus s'appelle "Alkaline flooding" [4, 21, 22].

L'utilisation simultanée des tensioactifs synthétiques ajoutés et l'activation des tensioactifs *in situ*, "Alkaline-Surfactant flooding", permet d'obtenir dans certaines conditions des tensions interfaciales ultrabasses. La présence des tensioactifs *in situ* permet de diminuer les concentrations de tensioactifs synthétiques ajoutés dans les formulations [20].

L'intérêt pour le Alkaline-Surfactant flooding (AS) est important [4, 20] et nécessite de nombreuses évaluations, en laboratoire et sur champs, pour la compréhension des mécanismes mis en jeu. Ces mécanismes sont nombreux et complexes, mais montrent un potentiel très intéressant pour les bruts lourds et acides qui contiennent beaucoup d'espèces tensioactives *in situ*. Nous allons nous intéresser dans la suite plus particulièrement aux travaux qui ont été faits sur les techniques EOR pour le Alkaline flooding et le Alkaline-Surfactant flooding.

1.3 Alkaline flooding et Alkaline-Surfactant flooding

1.3.1 Alkaline flooding

Plusieurs effets différents (réduction de l'adsorption des tensioactifs ajoutés, changement de la mouillabilité, ...) sont recherchés lorsque l'on ajoute des alcalins au réservoir [20, 23, 24]. Cependant, c'est la présence de composés acides dans le brut qui est le facteur le plus important dans le processus de récupération par ajout d'alcalins. Les alcalins ajoutés, typiquement carbonate de sodium ou hydroxyde de sodium, vont réagir avec les acides organiques du brut (composants saponifiables) pour produire des tensioactifs *in situ* (savons) qui peuvent faire diminuer la tension interfaciale [25, 26]. L'indice d'acidité ou "Acid Number" (AN) d'un brut caractérise la quantité de savons naturels qui peuvent être générés par l'ajout d'alcalins. Les acides carboxyliques sont les constituants les plus représentés dans les différents bruts. La réduction de la tension interfaciale pour le processus Alkaline flooding

dépend donc du pH de l'eau et de la concentration en acides organiques dans le brut mais aussi de la salinité.

L'addition d'alcalins permet également de diminuer l'adsorption des tensioactifs sur la roche. Cet effet ne sera pas abordé dans ce manuscrit car nous ne nous intéresserons qu'aux interactions entre brut et alcalins et pas aux interactions avec le milieu poreux.

1.3.1.1 Influence des alcalins

Plusieurs travaux [27-30] ont testé des agents alcalins de natures différentes afin d'étudier leur impact sur la tension interfaciale eau/brut. Na_2CO_3 et NaOH sont les alcalins les plus utilisés.

Jennings et al. [31] ont examiné l'évolution de la tension interfaciale pour un grand nombre de bruts de densités et viscosités différentes en contact avec des solutions de NaOH à différentes concentrations à température ambiante. Ils ont constaté que la plupart des échantillons de brut montrent une très faible tension interfaciale pour un intervalle de concentration en soude donné (Figure 7).

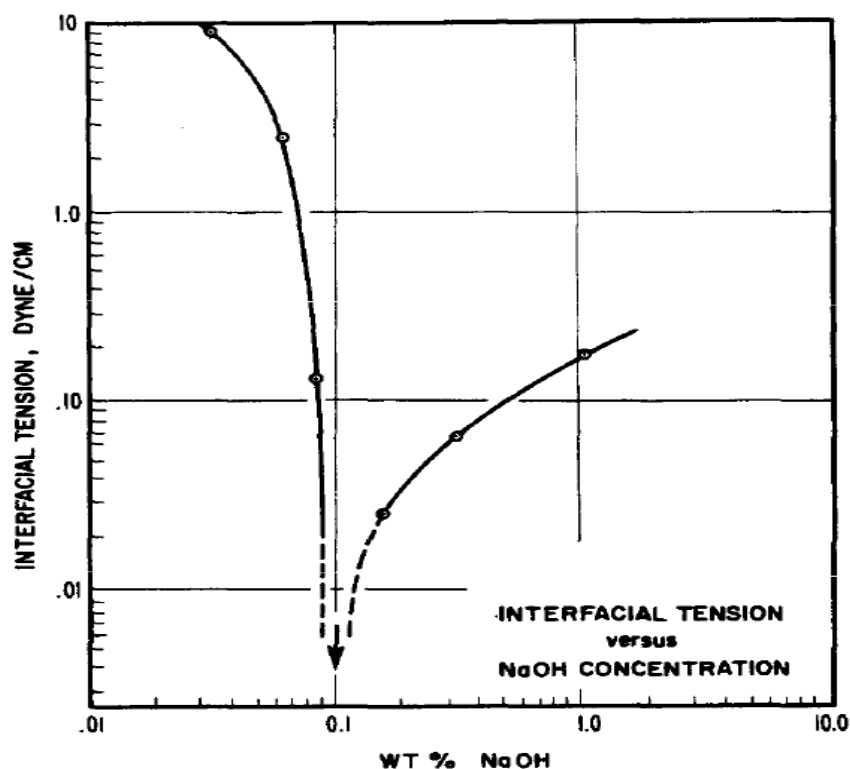
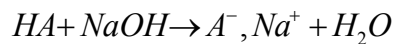


Figure 7 : Tension interfaciale en fonction de la concentration en NaOH (wt%) pour un brut sud-américain [31]

La tension interfaciale (IFT) diminue puis augmente avec l'augmentation de la concentration en NaOH. La concentration en soude qui correspond au minimum de tension interfaciale obtenu est la concentration optimale en soude pour ce système.

Les alcalins ajoutés vont réagir avec les composants saponifiables du brut. Ces composants sont décrits comme des acides gras du brut, appelés acides naphthéniques, notés AH. Ce sont des mélanges d'acides carboxyliques gras. Nous détaillerons ultérieurement leur composition. Ces acides AH vont réagir avec la soude pour donner un tensioactif anionique A^- suivant l'équation suivante :



Cette réaction dépend donc fortement de la concentration en ions OH^- introduits initialement dans l'eau mais aussi de la concentration en acides naphthéniques du brut. Nous détaillerons dans la prochaine partie l'ensemble des réactions chimiques qui peuvent avoir lieu entre l'eau et un brut acide.

L'augmentation du pH va entraîner une augmentation de la concentration en ions A^- présents dans la phase aqueuse qui peuvent venir occuper l'interface brut/eau. Les A^- sont plus interfacialement actifs que les AH car ils sont plus hydrophiles, ils vont donc permettre d'abaisser la tension interfaciale. Il y aura un équilibre à l'interface entre les A^- et les AH.

Ramakrishnan et Wasan [24] ont montré que la tension interfaciale entre le brut et l'eau n'est pas seulement sensible à la concentration en NaOH mais aussi à la salinité du milieu. La présence d'une grande quantité d'ions Na^+ dans l'eau, favorise la formation de sels non solubles NaA ce qui fait diminuer la concentration des ions A^- et augmenter la tension interfaciale. Il existe donc une salinité optimale qui permet d'avoir une tension interfaciale minimale. Cette salinité optimale dépend de la quantité et du type de tensioactifs A^- formés. Cependant la salinité du réservoir est bien souvent très différente de la salinité optimale des tensioactifs formés, d'où l'intérêt de pouvoir modifier la salinité pour obtenir des tensions interfaciales très basses dans le réservoir.

L'obtention d'une tension interfaciale minimale est donc liée à une formulation optimale (pH, salinité, ...) qui dépend de l'activité des acides ionisés et non ionisés à l'interface.

1.3.1.2 Influence de l'acidité du brut

Les acides naphténiques désignent tous les acides carboxyliques de type R-COOH du brut, R étant une chaîne apolaire hydrocarbonée généralement liée à un ou plusieurs cycles saturés de 5 ou 6 atomes de carbone non aromatiques. Ces acides n'existeraient pas dans le brut original mais seraient issus de la biodégradation de celui-ci. Seifert et al. [32, 33] ont identifié 1500 composés acides différents sur un brut acide californien. Les acides naphténiques sont donc un mélange complexe d'acides carboxyliques de masses molaires très variables (Figure 8).

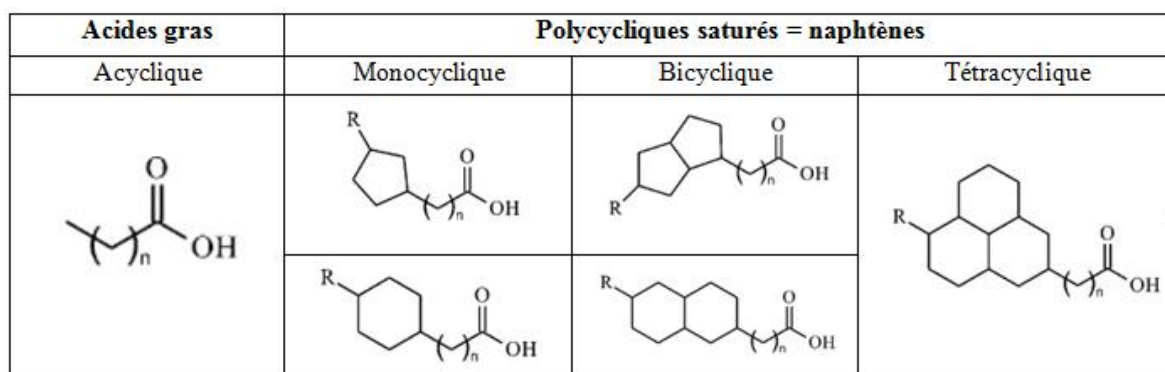


Figure 8 : Différentes structures d'acides naphténiques [34]

L'acidité globale d'un brut est donnée par l'indice d'acidité ou "Total Acid Number" (TAN) [24, 35]. Elle est définie comme étant la masse en milligramme d'hydroxyde potassium KOH nécessaire pour neutraliser les acides dans un gramme de brut, elle s'exprime en mgKOH/g. Cet indice est mesuré par extraction hydro-alcoolique des acides du brut selon la méthode ASTM D664-95.

Le TAN est utilisé par l'ensemble de la communauté pétrolière et est à ce titre, le paramètre de référence de l'acidité d'un brut. A partir du TAN, il est possible de définir un équivalent d'une concentration molaire d'acide dans le brut que nous avons notée [RCOOH] et définie par l'équation :

$$[RCOOH] = \frac{n_{RCOOH}}{m_{Brut}} = \frac{TAN \times d_{Brut}}{M_{KOH}}$$

avec n_{RCOOH} (mol) le nombre de mole d'acide dans le brut, m_{Brut} (g) la masse de brut, TAN (mg KOH/g), d_{Brut} la densité du brut et M_{KOH} la masse molaire de KOH (g/mol).

On parle d'Acid Number (AN) lorsque l'on mesure l'acidité d'une huile modèle (acide gras dissout dans un solvant) ne contenant qu'un seul type d'acide.

1.3.1.2.1 Transfert des acides entre le brut et l'eau

Quelques modèles [34, 36-42] décrivant les réactions physico-chimiques d'un acide entre le brut et l'eau ont été élaborés. Nous allons décrire dans la suite le modèle proposé par D. Arla [34] qui étudie le cas simple d'un acide RCOOH qui va être transféré du brut vers l'eau (Figure 9).

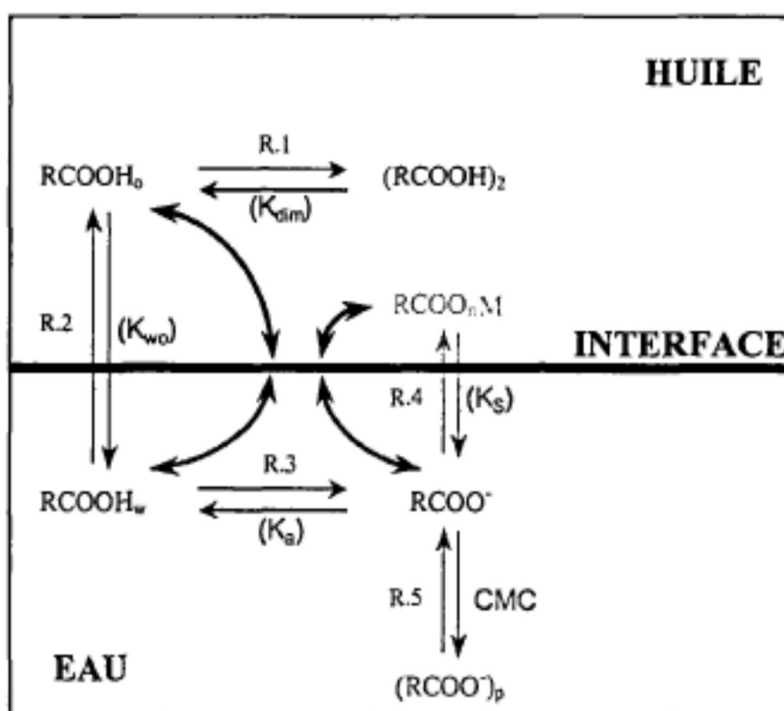
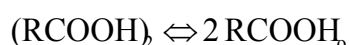


Figure 9 : Réactions physico-chimiques dans le mélange eau/huile – acide naphténiqne modèle [34]

Plusieurs réactions sont possibles dans chaque phase et entre les deux phases. Voici les principaux équilibres en jeu :

(R1) Dimérisation dans l'huile RCOOH/(RCOOH)₂ : K_{dim}

Dans un solvant de faible constante diélectrique telle qu'une huile, deux acides sous forme monomère RCOOH₀ s'associent par liaisons hydrogènes entre les têtes polaires COOH et génèrent un dimère (RCOOH)₂ :



R1 est contrôlée par la constante de dimérisation K_{dim} :

$$K_{\text{dim}} = \frac{[\text{RCOOH}_o]^2}{[(\text{RCOOH})_2]}$$

Avec $[\text{RCOOH}_o]$ et $[(\text{RCOOH})_2]$ (mol/L), les concentrations molaires à l'équilibre dans l'huile (o : oil) de l'acide sous ses formes monomère et dimère.

(R2) Partage de RCOOH entre l'eau et l'huile : K_{wo}

Le partage de l'acide naphénique entre l'eau et l'huile est régi par la constante de partage K_{wo} :

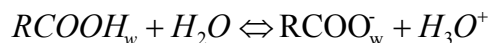


$$K_{wo} = \frac{[\text{RCOOH}_w]}{[\text{RCOOH}_o]}$$

Avec $[\text{RCOOH}_o]$ et $[\text{RCOOH}_w]$ (mol/L), concentrations molaires à l'équilibre, de l'acide dans l'eau (w : water) et dans l'huile.

(R3) Réaction acido-basique dans l'eau $\text{RCOOH}_w/\text{RCOO}^-_w$: K_a

Un acide X-H est une molécule capable de céder un proton H^+ :



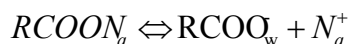
La constante d'acidité K_a est la grandeur qui quantifie l'acidité de la molécule, son aptitude à céder plus ou moins facilement son proton H^+ dans l'eau :

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-_w] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}_w]}$$

Avec $[RCOO^-_w]$, $[H_3O^+]$ et $[RCOOH_w]$ (mol/L), concentrations molaires à l'équilibre du naphténate, de l'ion hydronium et de l'acide naphténiq.

(R4) Réaction de précipitation $RCOO^-_w / RCOONa$: K_s

La réaction de précipitation de naphténate est contrôlée par la constante de solubilité K_s définie par :

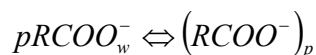


$$K_s = [RCOO^-_w] \cdot [Na^+]$$

$RCOONa$ repasse dans l'huile s'il est lipophile ou bien il précipite s'il est lipophobe.

(R5) Réaction de micellisation $RCOO^-_w / (RCOO^-)_p$: CMC

Les micelles se forment en solution aqueuse si la concentration des naphténates dans l'eau est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) :



Les équilibres d'adsorption aux interfaces concernent principalement la forme monomère de l'acide naphténiq $RCOOH_o$ et $RCOOH_w$, le naphténate soluble dans l'eau $RCOO^-_w$ et le naphténate insoluble dans l'eau $RCOONa$.

A l'équilibre, les concentrations des espèces dans leurs phases respectives s'ajustent entre elles en fonction des diverses constantes d'équilibre. Les concentrations de chaque espèce ne varient pas indépendamment les unes des autres mais sont liées. Une augmentation du pH de la phase aqueuse provoque une diminution de la concentration de l'acide $RCOOH_w$: la réaction R3 est alors déplacée de la gauche vers la droite. Pour compenser la diminution d'acide dans l'eau, la réaction R2 est déplacée dans le sens de la diminution de $RCOOH_o$. Ainsi de proche en proche, les acides naphténiqs sont extraits de l'huile pour former des naphténates au fur et à mesure que le pH augmente.

La description faite dans le cas d'un acide naphtéinique modèle reste valable dans le cas d'un brut acide. Une augmentation du pH de la phase aqueuse doit permettre d'extraire les acides naphtéiniques du brut et de générer des naphtéinates.

1.3.1.2.2 Comportement interfacial des acides du brut

Les acides naphtéiniques ont une tendance forte à s'accumuler aux interfaces eau/huile. Des paramètres comme la structure moléculaire, le pH et la salinité influent sur leur affinité pour l'interface. Le comportement tensioactif d'un acide dépend de l'espèce chimique qui prédomine. Selon le pH et la salinité du milieu, il peut être sous la forme :

- Acide (RCOOH) aux bas pH
- Sel hydrophile (RCOO⁻) aux hauts pH
- Sel lipophile (RCOO)_nM aux pH et salinité élevées, M désignant le cation du sel associé en fonction d'une affinité spécifique.

Pour vérifier le comportement tensioactif des espèces acides du brut, deux méthodes ont été utilisées : l'extraction des acides du brut afin de les dissoudre dans un solvant modèle [26, 43-45] ou bien la dissolution d'un acide gras simple dans un solvant modèle [38, 46].

Rudin et Wasan [46] ont étudié l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en acide dans l'eau pour une huile acide modèle, acide oléique (pKa~4,8) dissout dans le décane, en présence d'alcalins. En l'absence d'alcalins, la tension interfaciale de leur système décroît lorsque la concentration en acide oléique augmente. Sans alcalins, la concentration en ions HO⁻ est celle de l'eau soit environ 10⁻⁴ mol/m³, il y aura donc très peu d'ions oléates formés. Plus la concentration en acide oléique augmente dans l'huile et plus la tension interfaciale diminue, ce qui indique que les acides non ionisés sont également actifs à l'interface.

Lorsque les auteurs font varier le pH de leur système par ajout de soude (Figure 10), pour différentes concentrations en acide gras, ils observent que la tension interfaciale diminue de plusieurs ordres de grandeur et qu'elle passe par un minimum de tension interfaciale pour une concentration en soude donnée.

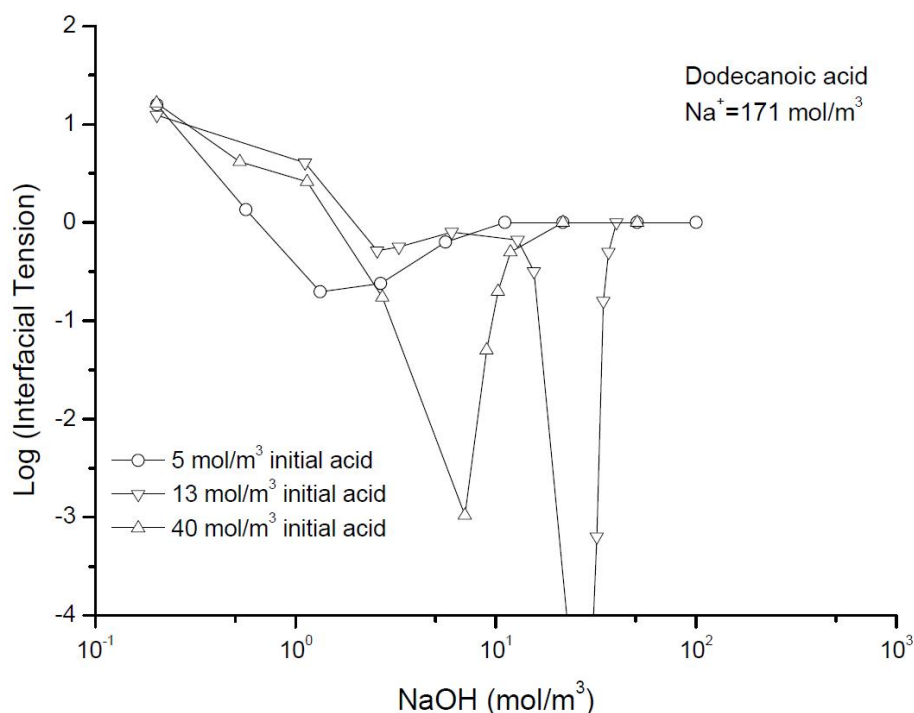


Figure 10 : Effet de la concentration initiale en acide oléique dans l'huile sur la tension interfaciale pour des concentrations différentes en soude [46]

La tension interfaciale évolue en fonction du rapport de concentration à l'interface entre l'acide oléique et les ions oléates. Ce résultat est analogue à celui obtenu dans le cas des bruts acides. Rudin et Wasan ont expliqué qu'il y a un effet de synergie entre les naphtésates et les acides naphtésiques, ces derniers jouant un rôle analogue à un cotensioactif. La remontée de la tension interfaciale quand la concentration en NaOH augmente pourrait aussi être due à une précipitation de RCOONa.

1.3.1.3 Influence des autres tensioactifs naturels du brut

1.3.1.3.1 Les composés chimiques du brut

Les bruts acides comportent une quantité importante d'espèces acides mais également un mélange complexe d'une multitude de molécules hydrocarbonées, certaines contenant des hétéroatomes comme l'oxygène, le soufre et divers métaux (Nickel, Vanadium, ...). Tous ces éléments se trouvent dans des structures chimiques complexes qui présentent un grand nombre d'isoméries.

Une caractérisation détaillée de tous les composants du brut n'est possible qu'à travers la définition de fractions regroupant un certain nombre de molécules qui présentent des similitudes. Le mode opératoire de chaque méthode d'analyse a été standardisé par des organismes de normalisation : ASTM (American Society for Testing and Material) ou l'AFNOR (Association Française de Normalisation)

Il existe deux procédés principaux de caractérisation qui sont la distillation fractionnée et l'analyse SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes). La distillation fractionnée est basée sur la séparation des molécules en différentes fractions suivant leur température d'ébullition (T_{eb}). La méthode SARA consiste à précipiter des asphaltènes par ajout d'alcane léger (ASTM D4124-01), pentane ou heptane, suivie d'une séparation chromatographique sur colonne de silice de la fraction soluble appelée maltènes.

Le terme **maltènes** regroupe les trois familles de molécules suivantes:

- **Composés saturés** : ensemble des alcanes, n-paraffines, iso-paraffines et cycloparaffines (naphtènes), c'est la fraction la plus légère des bruts pétroliers.
- **Composés aromatiques** : ensemble des molécules comportant au moins un noyau aromatique, mais non polaires.
- **Résines** : constituent une des fractions polaires du brut. Elles sont définies comme une classe de solubilité du brut : solubles dans les alcanes légers (pentane et heptane) mais insolubles dans le propane.

Les acides naphténiques se retrouvent en forte quantité dans les maltènes lorsque les asphaltènes sont précipités au pentane [43, 47, 48]. On les extrait généralement des maltènes par addition de solutions mixtes de NaOH/EtOH.

Les **asphaltènes** sont les molécules de poids moléculaire le plus élevé et les plus polaires présentes dans le brut. Un brut lourd est caractérisé par une forte teneur en asphaltènes. Ils sont définis par leur solubilité : insolubles dans les solvants aliphatiques et solubles dans le xylène ou le toluène. Les asphaltènes sont définis comme étant la fraction insoluble dans les alcanes légers comme le n-pentane (norme ASTM 893-69) et le n-heptane (NF AFNOR T60-115). Ils ont un caractère amphiphile, c'est-à-dire qu'ils s'absorbent de manière importante aux interfaces eau-huile et eau-air. Ils représentent la fraction la moins valorisée

du pétrole et sont considérés comme la cause de divers problèmes parmi lesquels leur capacité à flocculer et former des dépôts (obstruant les tuyauteries de production et de transport) et stabiliser les émulsions eau dans huile.

Leur caractère amphiphile en fait des composés très actifs à l'interface [49-54], il est donc primordial de les étudier pour connaître leur influence sur les propriétés interfaciales en fonction des différents paramètres déjà abordés.

1.3.1.3.2 Propriétés interfaciales des asphaltènes

1.3.1.3.2.1 Structure moléculaire

Les valeurs des masses moléculaires que l'on rencontre dans la littérature sont très variables, allant de 500 à 1000 g/mol, selon la technique de mesure et l'origine du brut. Cette variabilité importante dépend de l'origine de l'huile lourde, de l'état d'association dans lequel ils se trouvent.

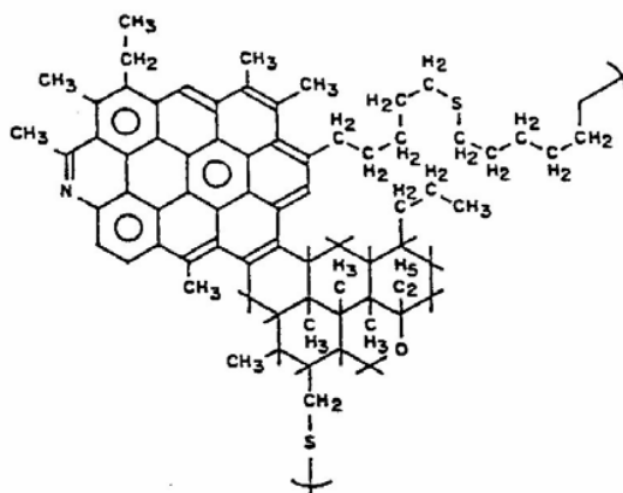


Figure 11 : exemple de molécule d'asphaltènes [55]

Yen et al. [55] ont suggéré une structure constituée de disques composés de cycles aromatiques polycondensés, formant un système aromatique compact avec des chaînes alkyles branchées en périphérie (Figure 11).

D'autres auteurs [56-60] font l'hypothèse d'une structure ouverte où quelques groupes aromatiques sont reliés par des chaînes aliphatiques qui confèrent à la molécule une certaine mobilité, le terme de "archipel" est souvent utilisé pour décrire cette structure (Figure 12).

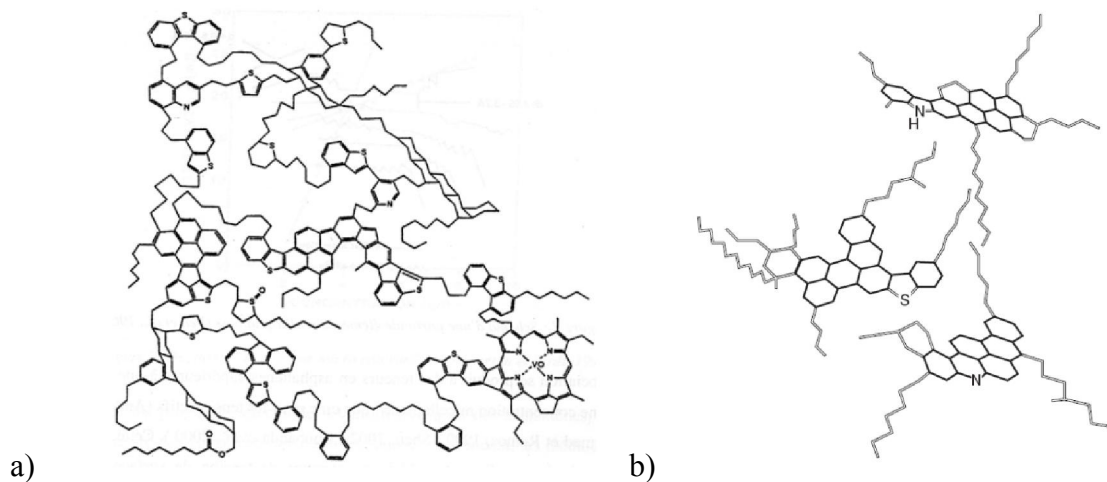


Figure 12 : Schéma de structure ouverte de molécule d'asphaltènes d'après (a) Strausz [60] et (b) Groezin [56]

La diversité des structures envisagées dans la littérature nous montre qu'il est impossible d'envisager une seule formule chimique pour les asphaltènes présents dans le brut. De plus leur forte polydispersité dans un même brut rend difficile la généralisation d'une formule d'asphaltènes associée à un brut. Les principaux paramètres qui influent sur l'état d'association des asphaltènes sont la température, la pression, la concentration et l'aromaticité du solvant.

Sur la base d'études précédentes [55, 61, 62], un nouveau modèle d'association des asphaltènes, appelé "modèle de Yen modifié", a été développé par Mullins [63] et décrit la structure dominante des molécules d'asphaltènes sous la forme de nanoagrégats et de clusters. Les différentes méthodes d'analyses [56, 64-66] indiquent que la taille des molécules d'asphaltènes est de l'ordre de 1,5 nm.



Figure 13 : Modèle modifié de Yen [67]

Les données indiquent que les asphaltènes s'associent en nanoagrégats composés de 4 à 6 molécules d'asphaltènes. Les techniques de diffusion de neutron (SANS) et diffusion aux rayons X (SAXS) [68] ont permis de mesurer des tailles de nanoagrégats d'environ 2 nm. Les clusters ne se forment que pour des concentrations plus grandes en asphaltènes [69], ces clusters sont composés d'environ 12 nanoagrégats et ont une taille d'environ 5 nm.

1.3.1.3.2 Asphaltènes aux interfaces

Le squelette hydrocarboné des molécules d'asphaltènes étant constitué de carbone et d'hydrogène, il est par conséquent de nature apolaire. Alors que les hétéros éléments contenus dans les asphaltènes sont de nature polaire. Du fait de cette dualité, les asphaltènes ne peuvent satisfaire leur double affinité dans l'huile ce qui les rend susceptibles de s'adsorber aux interfaces eau-huile de façon à ce que leurs groupes polaires soient en contact avec les molécules d'eau et que leur partie apolaire se trouve dans l'huile, entraînant ainsi une diminution de la tension interfaciale quand leur concentration croît à l'interface. Cette migration à l'interface est appelée adsorption. Malgré un comportement analogue aux tensioactifs, la structure complexe des asphaltènes fait que leur mécanisme d'adsorption est différent, souvent irréversible.

Leur cinétique d'adsorption est aussi beaucoup plus lente que les tensioactifs usuels à cause de leur poids moléculaire élevé qui réduit leur coefficient de diffusion [51]. D'autres [50, 70] l'attribuent à une réorganisation des asphaltènes adsorbés à l'interface, car la cinétique est trop lente pour être seulement due au temps de diffusion des espèces du volume vers l'interface. Rane et al.[71] pensent que seuls certains asphaltènes (monomères) sont tensioactifs, du coup la cinétique observée pourrait être liée à de la diffusion.

Acevedo et al. [49] ont observé une adsorption du type échelon pour des asphaltènes (extraits à l'heptane) à l'interface eau-toluène. Ils expliquent ce comportement par l'adsorption des asphaltènes sous différents états d'association (molécules ou agrégats) suivant la concentration. Des travaux similaires sur des interfaces eau-silice suggèrent qu'après la saturation de l'interface, des agrégats continuent à s'adsorber et forment des multicouches.

Poteau et al. [72] ont montré que le pH a une forte influence sur les propriétés interfaciales des asphaltènes. A l'interface eau/toluène, pour des pH faibles et élevés, les groupes fonctionnels portés par les asphaltènes deviennent chargés, augmentant alors leur caractère hydrophile et augmentant leur activité interfaciale. Les asphaltènes s'accumulent plus facilement à l'interface quand ils sont chargés, cet effet se renforce pour des pH élevés car les asphaltènes possèdent plus de fonctions acides que basiques.

1.3.1.3.2.3 Propriétés acido-basiques des asphaltènes

Comme nous l'avons abordé précédemment, les asphaltènes sont des molécules amphotères qui portent des fonctionnalités acides et basiques. Dutta et Holland [73] ont identifié les acides et les bases présents dans les asphaltènes en utilisant différentes méthodes de titrations potentiométriques en milieu non aqueux. Ils ont comparé les courbes de titrage des asphaltènes à celles de systèmes modèles dans des solvants identiques pour relier les pKa obtenus à des structures moléculaires. Ils ont identifié plusieurs classes d'acides et de bases :

Les fonctions acides des asphaltènes sont classées en trois types :

- -les acides carboxyliques ($pK_a < 4$) ;
- les acides phénoliques ($4 < pK_a < 9$) ;
- -les acides indoliques ($9 < pK_a < 12$).

Les fonctions basiques des asphaltènes sont portées par :

- Les pyridines ($pK_a > 2$) ;
- Les pyrazines ou les sulfoxydes ($0 < pK_a < 2$) ;
- Les amides ($pK_a < 0$).

Ils ont également mesuré que les quantités d'acides forts ($pK_a < 4$) et de bases fortes ($pK_a > 2$) sont faibles dans les asphaltènes, ils ne constituent que 10-20 % des fonctionnalités acides et basiques présentes dans les asphaltènes.

Des études comparatives de l'évolution de potentiel zêta en fonction du pH pour le brut [74, 75] ont permis de compléter les résultats de Dutta et Holland en identifiant une représentation modèle du brut par un pK_a de 4,4 et un pK_b de 1 pour les fonctions acides et basiques du brut.

Les mesures de potentiel zêta pour des asphaltènes dissouts dans un solvant [52, 76] ont montré un comportement analogue à celui du brut en fonction du pH [77, 78].

Des questions persistent sur la présence des bases du brut dans les fractions maltènes et les asphaltènes. Simon et al. [79] ont étudié le TBN (Total Base Number qui caractérise la basicité d'une huile, ce terme sera détaillé ultérieurement dans la partie Matériel et méthodes) de ces deux fractions et ont également comparé les compositions élémentaires des asphaltènes précipités à l'hexane (C6 asphaltènes) avec la fraction basique du brut. Ils ont mesuré que les bases du brut sont principalement une sous fraction des maltènes, principalement dans les résines. Dans leur cas spécifique, 85% des bases se situent dans la fraction maltène ce qui signifie qu'une partie des asphaltènes basiques ont été extrait dans les maltènes. Selon Barth et al. [80] l'interprétation la plus plausible concernant le lien entre le TBN et la teneur en asphaltènes est que les bases stabilisent la dissolution ou la dispersion des asphaltènes dans le brut. Les propriétés physiques et chimiques des asphaltènes sont liées aux groupes fonctionnels qui les composent. La présence de groupes fonctionnels carboxyliques dans les fractions asphaltènes [73] favorise des interactions avec d'autres composés basiques du brut présents dans les résines ce qui peut expliquer la présence d'asphaltènes dans les maltènes.

1.3.1.3.2.4 Interactions asphaltènes – acides naphthéniques

Puisque les acides naphthéniques peuvent être trouvés sous (au moins) trois formes tensioactives distinctes; acides non ionisés, naphthénates hydrophiles et naphthénates lipophiles, différents types d'interactions avec les asphaltènes sont possibles.

Parmi les travaux les plus récents on trouve ceux de :

- Ostlund et al. [81] se sont intéressés aux interactions entre les asphaltènes et les acides naphthéniques, sous forme acide RCOOH . Ils ont mesuré, par RMN, les coefficients de diffusion de solutions d'asphaltènes en présence d'acide modèle. Les acides naphthéniques sous forme acide auraient, vis-à-vis des asphaltènes, un rôle similaire aux résines, c'est-à-dire qu'ils permettraient de solubiliser ou disperser les agrégats d'asphaltènes en solution. D'autre part, la solubilisation des agrégats est améliorée à pH élevé. Cette observation suggère que l'interaction entre un acide naphthénique (sous forme non ionisée) et les asphaltènes est principalement de type acide-base de Lewis.

- Varadaj et Brons [82] ont testé les propriétés interfaciales de différents types d'acides naphténiques (acide 5β -cholanique et acide abiétique) dissous dans un milieu modèle (mélange 5:1 n-hexadecane : toluène) en contact avec une solution saline. Ils ont montré que les acides naphténiques sont plus efficaces que les asphaltènes pour réduire la tension interfaciale, mais que les asphaltènes du brut s'adsorbent plus facilement à l'interface eau-huile. L'activité croissante à l'interface pour un brut est donc due à l'interaction entre les deux principales espèces interfacialement actives : les acides naphténiques et les asphaltènes.
- S. K. Kiran et al. [83] ont montré que les asphaltènes produisent des films interfaciaux plus rigides que ceux formés par les acides naphténiques. Le mélange des deux à l'interface amène un comportement intermédiaire ou la stabilité du film est réduite lorsque la concentration en acide naphténiq ue augmente. Havre et Sjöblom [84] ont étudié les interactions entre les asphaltènes et les naphténiques de sodium RCOONa formant des phases lamellaires. Ils ont montré qu'il y avait un effet de synergie entre les particules d'asphaltènes et les phases lamellaires formées par les naphténiques, renforçant ainsi la stabilité des émulsions E/H. S.Gao et al. [43] ont regardé l'évolution des propriétés rhéologiques des interfaces en présence des asphaltènes et des naphténiques de sodium. L'adsorption des asphaltènes à l'interface forme un film interfacial rigide, tandis que l'adsorption des naphténiques de sodium diminue la résistance à la compression. Le comportement du mélange des deux montre que les naphténiques de sodium déplacent partiellement les asphaltènes adsorbées à l'interface huile-eau entraînant une diminution de la rigidité de l'interface. Moran et Czarnecki [85] ont trouvé que pour des interfaces rigides bitume dilué/eau, l'ajout des naphténiques de sodium rend l'interface plus flexible ; les gouttes ont tendance à flocculer mais restent stables vis-à-vis de la coalescence, au fur et à mesure que leur concentration augmente. Ce changement des propriétés interfaciales lorsqu'on ajoute les naphténiques a été attribué à la formation d'une couche mixte naphténiq ue de sodium/asphaltènes dont les propriétés semblent dépendre du rapport naphténiques/asphaltènes.

1.3.2 Alkaline-Surfactant flooding

1.3.2.1 Surfactant flooding

Les agents tensioactifs possèdent au moins un groupe hydrophile (tête) et un groupe hydrophobe (queue) dans la même molécule. Grâce à cette caractéristique ils peuvent diminuer les tensions interfaciales et changer les propriétés de mouillabilité.

Les tensioactifs se classent selon la charge de leur tête polaire dans l'eau:

- Anioniques : possèdent au moins une charge négative (anion) comme les carboxylates, sulfonates, sulfates de métaux, ...
- Cationiques : possèdent au moins une charge positive (cation) comme les sels d'ammonium.
- Amphotères : possèdent à la fois au moins une charge positive et une charge négative tels que les aminoacides, les taurines, certains phospholipides et les bétaïnes.
- Non-ioniques : possèdent une tête polaire non chargée, leur solubilité dans l'eau est assurée par les liaisons hydrogènes.

Ils sont considérés comme de bons agents pour la récupération de pétrole depuis les années 1970 [16]. Les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés pour l'EOR chimique car ils s'adsorbent peu sur les grès qui sont chargés négativement. Les tensioactifs non-ioniques servent de cotensioactifs pour améliorer le comportement de phase du système. Ils sont également plus tolérants aux hautes salinités mais ils ne permettent pas de réduire la tension interfaciale autant que les tensioactifs anioniques. Bien souvent un mélange de tensioactifs anionique et non ionique est utilisé pour accroître la tolérance à la salinité. Les tensioactifs cationiques s'adsorbent trop sur les grès et ne sont pas utilisés dans de tels réservoirs. On préfère les utiliser pour les réservoirs de carbonates et pour rendre le réservoir mouillable à l'eau. Les amphotères sont tolérants aux fortes salinités et fortes températures mais ils sont chers à produire.

Le prix des tensioactifs est un des facteurs limitant pour leur utilisation. Réussir à diminuer les concentrations en tensioactifs utilisées est donc très important pour le succès de cette méthode.

1.3.2.2 Interactions entre tensioactifs synthétiques et tensioactifs *in situ*

Dans le but de diminuer les coûts de récupération du pétrole, l'utilisation d'alcalins en présence de tensioactifs synthétiques peut permettre de :

- réduire l'adsorption du tensioactif ajouté à cause des forts pH imposés par les alcalins;
- obtenir des tensions interfaciales encore plus basses grâce à la synergie entre les tensioactifs synthétiques ajoutés et les tensioactifs générés *in situ*.

Nous nous focaliserons seulement sur les interactions entre tensioactifs synthétiques et *in situ* afin de comprendre les mécanismes mis en jeu.

Les phénomènes d'antagonisme et de synergie sont tous deux présents dans des systèmes tensioactifs et alcalins. Quelques auteurs [44, 86, 87] se sont penchés sur ces effets contraires afin de comprendre les mécanismes et de trouver les conditions favorables à la diminution de tension interfaciale. Zhao et al. [87] ont observé qu'une augmentation de la concentration en alcalins, pour favoriser la formation des savons, nécessite un ajout d'une plus grande concentration en tensioactif pour obtenir le minimum de tension interfaciale. Une raison de ce comportement est la compétition d'adsorption à l'interface entre le tensioactif synthétique ajouté et les tensioactifs in-situ. Les alcalins à forte concentration jouent également le rôle d'électrolytes, ils écrantent les charges des ions et augmentent l'hydrophobicité des tensioactifs chargés.

Dans la suite de cet état de l'art, nous allons nous pencher sur la compréhension des systèmes huiles acides/alcalins avec ajout de tensioactif synthétique.

1.3.2.2.1 Effet de l'ajout de tensioactifs pour des systèmes alcalins/huiles acides

Intéressons-nous d'abord au cas d'un brut ou d'une huile acide en contact avec une eau salée contenant un tensioactif synthétique. En l'absence d'alcalins, les interactions à l'interface se feront entre les acides non ionisés et le tensioactif ajouté.

Rudin et Wasan [46] ont montré qu'il existe une synergie, entre l'acide non ionisé et un tensioactif anionique ajouté, similaire à celle de l'acide non ionisé et de l'acide ionisé que l'on a pu observer précédemment. Quand la concentration en acides gras (ou acides non ionisés) augmente, ils vont s'adsorber à l'interface avec les tensioactifs ajoutés et ainsi réduire la tension interfaciale. Cependant l'acide gras va également former des micelles mixtes avec le tensioactif. Pour une plus grande concentration en tensioactif ajouté, il y a plus de phase micellaire alors une plus grande quantité d'acide est nécessaire pour contre balancer leur piégeage dans la phase micellaire, causant un déplacement du minimum vers des concentrations en acides plus grandes.

L'acide a donc une triple fonction :

- il s'adsorbe à l'interface
- il favorise le partage du tensioactif ajouté de la phase aqueuse vers l'huile
- il forme des micelles mixtes avec le tensioactif ajouté

Cette triple action permet ainsi de réduire la tension interfaciale par l'adsorption simultanée de l'acide et du tensioactif à l'interface. Le partage du tensioactif dans l'huile permet une adsorption du tensioactif à l'interface du côté huile, indépendamment de sa concentration dans la phase aqueuse.

En présence d'alcalins, la tension interfaciale peut devenir encore plus basse [88]. On sait maintenant que c'est grâce aux interactions entre acide ionisés, acides non ionisés et le tensioactif ajouté. Rudin et Wasan [46] ont montré que l'acide ionisé contribue à la tension interfaciale de la même manière que le tensioactif ajouté. Ajouter du tensioactif revient à diminuer la quantité nécessaire d'acides ionisés pour obtenir le minimum, ce qui permet de diminuer les concentrations en alcalins pour obtenir des tensions ultrabasses.

1.3.2.2 Importance des phénomènes transitoires

Nous n'avons pas encore discuté de la dynamique d'évolution de la tension interfaciale pour les systèmes que nous avons abordés. Dans la littérature [22, 26, 44, 86, 87, 89, 90], la dynamique a été étudiée mais les résultats restent très qualitatifs. La tension interfaciale évolue avec le temps en fonction des équilibres qui se font à l'interface. Les différentes espèces (acides, tensioactifs ajoutés,...) vont s'adsorber et se désorber à l'interface faisant évoluer la tension interfaciale. Zhang et al. [26] ont observé qu'en fonction des caractéristiques du système la tension interfaciale dynamique (DIFT) peut avoir plusieurs comportements différents (Figure 14).

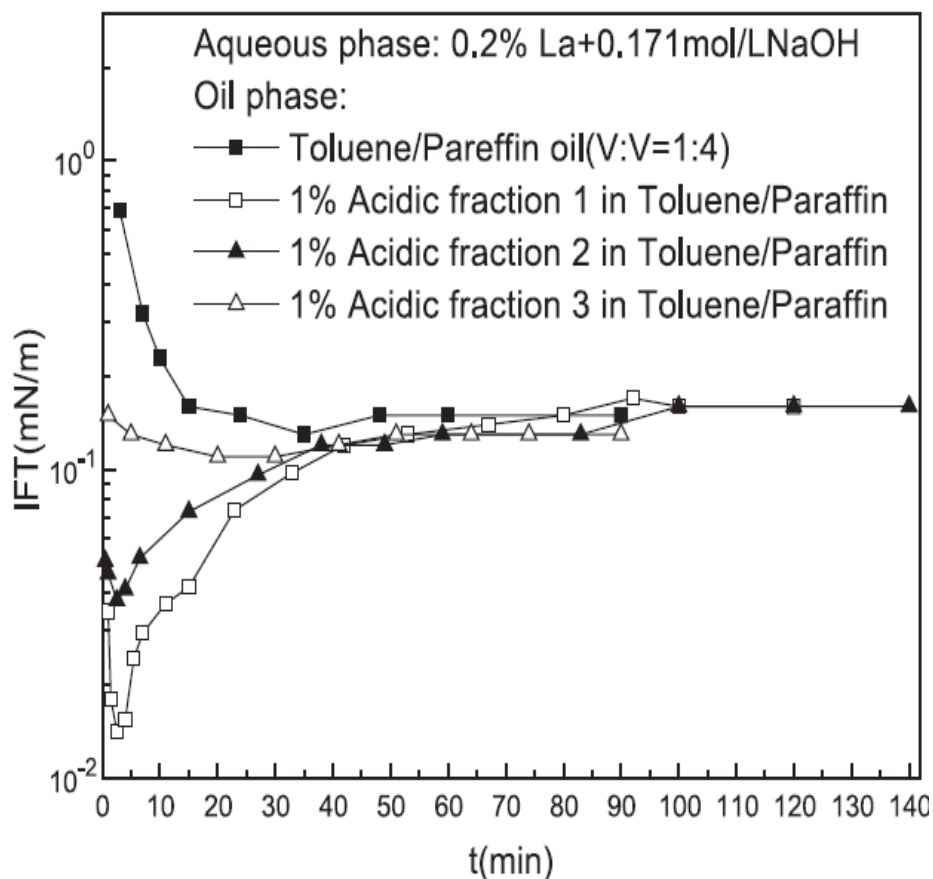


Figure 14 : Tension interfaciale en fonction du temps (DIFT) pour différentes fractions d'acides dans des huiles modèles en présence de Na_2CO_3 et de tensioactif sulfoné synthétique (La) [26].

La tension interfaciale peut diminuer vers un état d'équilibre alors la tension interfaciale minimum correspond à celle à l'équilibre $\text{IFT}_{\min} = \text{IFT}_{\text{éq}}$. La tension interfaciale peut également diminuer vers des valeurs de tensions interfaciales minimales IFT_{\min} puis augmenter ensuite vers un état d'équilibre, on aura $\text{IFT}_{\min} < \text{IFT}_{\text{éq}}$. Toutes les espèces tensioactives n'occupent pas l'interface de la même manière et n'ont pas les mêmes cinétiques de diffusion et d'adsorption à l'interface ce qui se traduit par des dynamiques interfaciales différentes. De plus lorsque nous sommes en présence de systèmes contenant des espèces tensioactives différentes leurs interactions entre elles peuvent changer leur activité à l'interface.

Cette évolution de la tension interfaciale au cours du temps peut être rapide ou très lente en fonction des transferts entre les deux phases. Cet effet a donc une influence sur les méthodes de récupération améliorée du pétrole qui prennent en compte l'obtention de tensions interfaciales ultra-basses. Les tensions interfaciales ultra-basses sont souvent associées aux phénomènes transitoires et donc ne sont pas caractéristiques des tensions interfaciales à long

terme. Des auteurs [86, 91] ont étudié les conditions optimales de tensions interfaciales ultrabasses en fonction des tensioactifs synthétiques, de la salinité et de l'alcalin choisi. Mais ces travaux ont été faits avec plusieurs bruts différents et sont restés descriptifs sans essayer d'expliquer dans quelle mesure les molécules du brut interviennent dans le processus de diminution de la tension interfaciale.

1.4 Objectifs des travaux de la thèse

Comme nous avons pu l'aborder précédemment, des travaux étudient séparément le rôle des asphaltènes ou des acides du brut en présence de tensioactifs sans faire l'association des deux. On parle beaucoup de la synergie entre les acides du brut activés par les alcalins et les tensioactifs ajoutés, mais quel est le rôle des asphaltènes dans cet équilibre à l'interface en présence de ces autres espèces?

Dans ce travail nous tâcherons de comprendre les interactions entre les différents éléments du brut avec les tensioactifs synthétiques. Les propriétés interfaciales du brut et d'huiles modèles seront étudiées pour des systèmes en présence ou non de tensioactif synthétique ajouté. Nous prendrons également en compte l'effet du transfert des espèces du brut vers l'eau sur l'évolution du pH de la phase aqueuse.

La plupart des mesures de tensions interfaciales sont exprimées en fonction de la quantité d'alcalins introduits ou bien en fonction du pH initial de la phase aqueuse. Or, l'ionisation des espèces du brut et leur réaction avec les ions HO^- provoque une évolution du pH de la phase aqueuse. Il est donc intéressant de connaître l'influence de toutes ces espèces sur le pH final de notre système pour avoir une indication supplémentaire sur les conditions d'optimisation des formulations.

2 Matériel et méthodes

2.1 Composition du brut étudié

Le brut avec lequel nous travaillons est issu de la ceinture le l'Orénoque au Venezuela. C'est un brut lourd de 9° API¹. La composition de ce brut et l'analyse élémentaire des asphaltènes extraits sont présentées ci-dessous :

Proportions SARA	Masse (wt%)
Saturés	12
Aromatiques	37
Résines	33
nC5 Asphaltènes	17

Figure 15 : Fractionnement SARA du brut vénézuélien étudié pour les asphaltènes extraits au pentane (valeurs en % massiques).

La méthode SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) consiste en la précipitation des asphaltènes par un alcane léger suivie d'une séparation chromatographique sur colonne de silice de la fraction soluble appelée maltènes. La composition de ce brut avait été précédemment déterminée par la méthode ASTM D 4124-01.

2.1.1 Les asphaltènes du brut

Les asphaltènes peuvent être précipités dans le brut par addition d'un alcane, le n-pentane (Rathburn, HPLC grade) ou n-heptane (VWR BDH Prolabo). Les asphaltènes utilisés ont été précipités dans le brut avec la méthode ASTM 893-69 : le brut lourd est mélangé à un excès de pentane ou d'heptane (1g de brut et 30mL d'alcane) et porté à reflux pendant 30 minutes. Le mélange est laissé au repos à froid pendant 2 heures dans l'obscurité. La fraction précipitée est alors filtrée à l'aide d'un creuset filtrant et rincée plusieurs fois avec l'alcane chaud jusqu'à ce que le filtrat soit clair. Le creuset est alors séché à 100°C jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de masse. Les asphaltènes précipités sont alors broyés. Les maltènes sont

¹ La densité API est une échelle permettant d'exprimer la densité du brut, en ° API, calculée à partir de la densité,

par la formule suivante : $^{\circ}API = \frac{141,5}{\text{densité à } 60^{\circ}F} - 131,5$

séparés de l'alcane à l'aide d'un rotavapor à 50°C sous vide. Les proportions massiques en asphaltènes du brut selon l'alcane utilisé sont indiquées à la Figure 16 ci-contre.

wt% au pentane	wt% à l'heptane
17	14

Figure 16 : Pourcentage d'asphaltènes obtenus en fonction de l'alcane de précipitation utilisé

Les asphaltènes au n-pentane appelés C5 asphaltènes et les asphaltènes au n-heptane appelés C7 asphaltènes diffèrent de par leur texture et leur couleur (Figure 17).

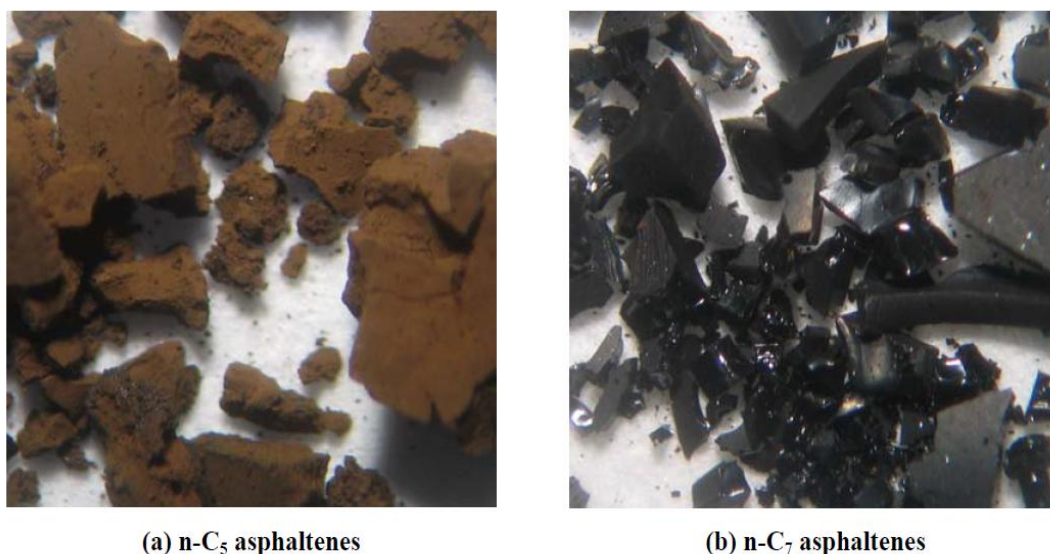


Figure 17 : Exemple d'asphaltènes séparés d'un brut avec un excès de (a) n-pentane et (b) n-heptane.[92]

2.1.2 L'acidité et la basicité du brut

L'acidité du brut a été mesurée par la méthode de Fan et Buckley [47]. Le solvant de titration contient 50% de toluène (VWR BDH Prolabo), 49,4% d'isopropanol (Merck, 99,8%) et 0,06% d'eau distillée. L'échantillon de brut à mesurer est mélangé à 50 mL de ce solvant. 1mL d'une solution contenant 0,02 mol/L d'acide stéarique (Merck, >98%) dissout dans le solvant précédent est ajouté à chaque mesure de TAN. L'addition d'acide acétique a pour but d'augmenter les points d'inflexion lors du titrage afin d'avoir une meilleure précision sur les volumes équivalents mesurés. Les échantillons de brut sont titrés par une solution diluée de 0,05 mol/L de KOH dans l'isopropanol (Merck). Le titrage est contrôlé par un titreur automatique (T70 Mettler Toledo) relié à une électrode DGI116-solvant avec 1mol/L EtOH comme électrolyte (Mettler Toledo). Le TAN est donné par l'équation suivante :

$$TAN = \frac{(V_{eq} - V_b) \cdot M \cdot MW}{W}$$

V_{eq} : volume équivalent de titrant mesuré au point d'inflexion (mL)

V_b : volume blanc de titrant mesuré au point d'inflexion en absence de brut (mL)

M : concentration molaire de KOH dans la solution titrante (mol/L)

MW : masse moléculaire de KOH (56.1 g/mol)

W : masse de l'échantillon de brut (g)

La valeur du TBN du brut a été déterminée par la méthode de Dubey et Doe [93]. L'échantillon de brut est solubilisé dans 40 mL de méthylisobutylecétone (VWR, 96%) et titré par une solution d'acide perchlorique (Alfa Aesar) diluée à 0,025 mol/L dans l'acide acétique (VWR, 96%). La titration est faite avec le même matériel que pour le TAN. Le TBN est calculé à partir de l'équation suivante :

$$TBN = \frac{V_{eq} \cdot M \cdot MW}{W}$$

V_{eq} : volume équivalent de titrant mesuré au point d'inflexion (mL)

M : concentration molaire d'acide perchlorique dans la solution titrante (mol/L)

MW : masse moléculaire de KOH (56.1 g/mol)

W : masse de l'échantillon de brut (g)

Les valeurs de TAN et de TBN mesurées pour le brut sont indiquées dans le tableau suivant :

TAN (mgKOH/g)	4,2 ± 0,2
TBN (mgKOH/g)	2,7 ± 0,4

Figure 18 : TAN et TBN pour le brut lourd vénézuélien

Nous avons choisi de diluer le brut dans le toluène (VWR, 99%), qui est un bon solvant des asphaltènes, pour diminuer la viscosité du brut afin de faciliter les expérimentations. Nous avons dilué le brut par 3,4 et on obtient donc un brut dilué contenant 5 wt% de C5 asphaltènes au pentane avec un TAN de 1,25 et un TBN de 0,8.

Nous avons également travaillé avec des huiles modèles. Plusieurs solvants (toluène, xylène) ont été utilisés pour solubiliser au mieux des molécules modèles et/ou des composés du brut.

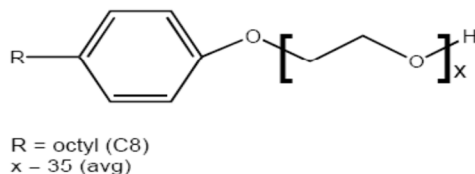
2.2 Étude des tensions interfaciales

2.2.1 Tensioactifs synthétiques

Notre objectif est de comprendre les relations entre les propriétés microscopiques de l'interface liquide eau/brut et les molécules contenues dans le brut et dans l'eau. C'est à travers l'étude de l'évolution de la tension interfaciale en conditions transitoire et d'équilibre que nous obtiendrons des informations sur le rôle de chaque paramètre mis en jeu.

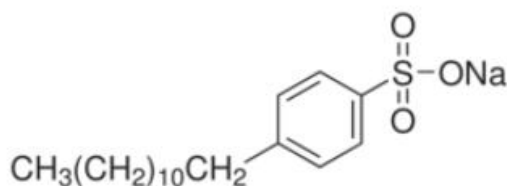
Nous avons choisi de travailler avec trois tensioactifs de synthèse :

- le Triton X405 (Octylphenol Ethoxylate) (Sigma-Aldrich, 70% dans H₂O) qui est un tensioactif non ionique de formule développée :



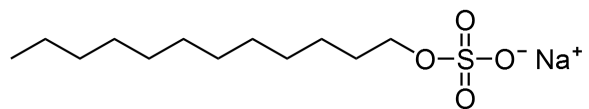
Il a une bonne solubilité dans les solutions salées et basiques ainsi que dans les solvants organiques polaires, il conduit à des émulsions huile dans l'eau (HLB = 17,6).

- le SDBS (Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate) (TCI, >95%) est un tensioactif anionique de formule développée :



Il n'est soluble qu'à 20 % dans l'eau (25°C) et très peu soluble dans les solutions salées. Son HLB est de 13,6.

- le SDS (Sodium Dodecyl Sulfate ou laurylsulfate de sodium) (Aldrich, 98%) qui est également un tensioactif anionique de formule développée :



Il a une bonne solubilité dans l'eau (100 g/L à 25°C), c'est également un agent moussant très efficace (HLB =40).

2.2.2 Appareils de mesures

L'ensemble des mesures de tensions interfaciales ont été réalisées à la température constante de 25 ±1 °C.

2.2.2.1 Méthode de la goutte montante

La tension interfaciale dynamique a été mesurée par la méthode de la goutte montante (ou pendante), à l'aide d'un tensiomètre commercialisé sous l'appellation Tracker par la société TECLIS (Figure 19).

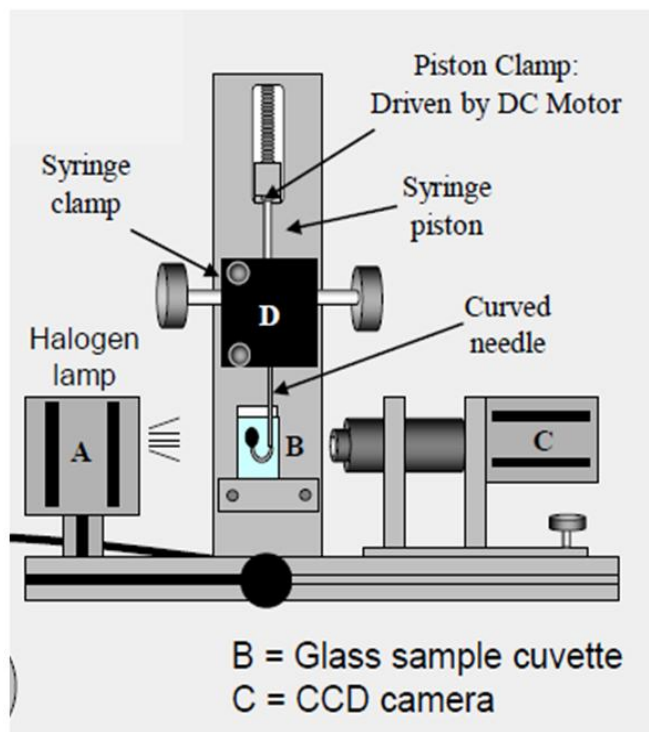


Figure 19 : Tensiomètre à goutte pendante/montante

Principe de mesure :

Une goutte de liquide (ici typiquement le brut ou huile modèle) est formée à l'extrémité d'un capillaire relié à une seringue dont le piston est commandé par un moteur dans une cuvette contenant un autre liquide. La formation de la goutte se fait de manière automatique lorsque l'utilisateur définit son volume et sa vitesse de formation. Le tout est thermostaté par une circulation d'eau.

La goutte est éclairée par une source lumineuse uniforme et projette une image par un objectif télécentrique sur une caméra CCD afin d'être numérisée et traitée par le logiciel qui détermine la tension interfaciale, la surface et le volume de la goutte (Figure 20).

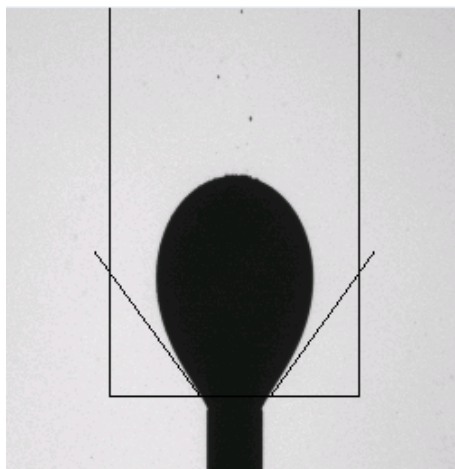


Figure 20 : Goutte de brut en contact avec une phase aqueuse formée par le capillaire

La tension interfaciale entre les deux fluides est calculée à partir de la forme du profil de la goutte formée à l'extrémité de l'aiguille. La forme de la goutte est déterminée par la combinaison de la tension interfaciale et des effets de la gravitation. Les effets de la tension interfaciale forcent la goutte à prendre une forme sphérique tandis que les effets de la gravitation ont tendance à l'allonger pour lui donner une forme en poire dans le cas d'une goutte pendante et à l'aplatir dans le cas d'une goutte posée. Lorsque l'importance de ces effets est du même ordre on peut déterminer la forme du contour apparent ainsi que les angles de contact entre la goutte et son support. La tension interfaciale entre deux milieux liquide-liquide ou liquide-gaz peut être calculée à partir de l'étude du contour d'une goutte présentant une symétrie de révolution.

Le traitement s'appuie sur les deux équations fondamentales:

- l'équation de Laplace-Young qui traduit que la différence de pression causée par la courbure de la surface est proportionnelle à la courbure moyenne, le coefficient de proportionnalité étant justement la tension interfaciale:

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

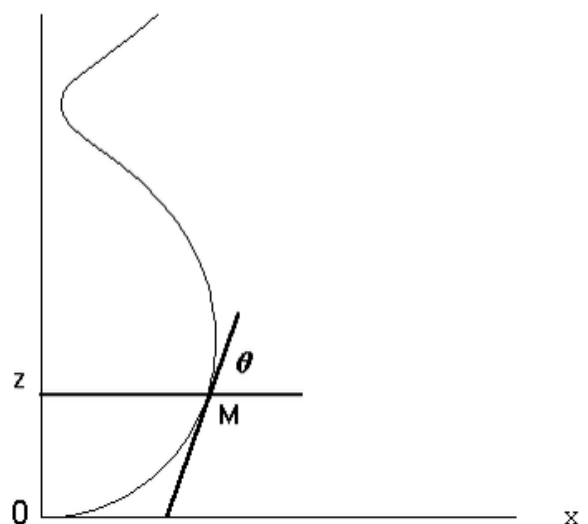
où R et R' sont les rayons de courbure principaux de l'interface, ΔP est la variation de pression à travers l'interface, résultant de la courbure de l'interface.

- la deuxième équation dresse le bilan de l'action de la pesanteur et de la tension interfaciale:

$$2\pi \cdot x \cdot \gamma \cdot \sin \theta = V \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g + \pi \cdot x^2 \cdot p \quad z$$

où

- x l'abscisse du point M de la méridienne d'ordonnée z,
- θ est l'angle de la tangente en M,
- V le volume de fluide sous le plan d'altitude z,
- ρ₁ et ρ₂ les masses volumiques respectives des 2 fluides,
- g est l'accélération de pesanteur,
- p la pression due à la courbure.



Cette méthode s'utilise lorsque la tension interfaciale est suffisamment élevée ($\gamma > 2 \text{ mN/m}$).

2.2.2.2 Méthode de la goutte tournante

Le principe de mesure de la goutte tournante est spécifique aux tensions interfaciales très basses, en pratique comprises entre 2 et 10^{-5} mN/m.

Une goutte de phase légère (brut), de densité connue, est injectée dans un tube capillaire horizontal rempli de phase lourde (phase aqueuse), de densité également connue. Ce tube subit alors une rotation provoquant un allongement de la goutte de long de l'axe de rotation

(Figure 21). La cellule de mesure, dans laquelle se trouve le capillaire rotatif, est thermostatée avec de l'huile. Cette huile sert également à lubrifier les parties rotatives et les joints.

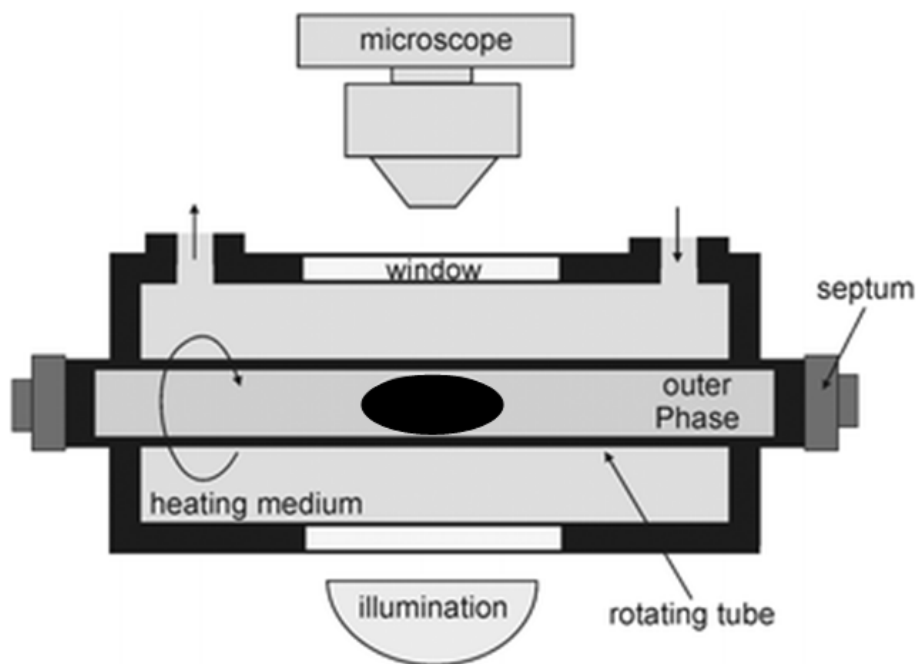


Figure 21 : Schéma du principe de la goutte tournante

La rotation crée une force centrifuge qui pousse la phase la plus dense sur la paroi du tube, repoussant ainsi la phase la moins dense, la goutte, vers le centre du tube. Cette force causée par l'énergie de rotation du tube déforme la goutte jusqu'à ce qu'elle adopte une forme cylindrique. Lorsque la goutte cylindrique a une longueur supérieure à quatre fois son diamètre, alors la tension interfaciale entre les deux phases en équilibre s'exprime comme :

$$\gamma = \frac{r^3 \cdot \Omega^2 \cdot (\rho_l - \rho_g)}{4}$$

avec r le rayon de goutte (m), Ω la vitesse de rotation du capillaire (rad/s), ρ_l la densité de la phase lourde et ρ_g la densité de la phase légère.

L'appareil utilisé est le tensiomètre SITE 100 de chez Krüss (Figure 22), il est relié à un bain d'huile thermostaté permettant d'effectuer des mesures à des températures contrôlées entre 0 et 100°C. L'observation de l'évolution de la goutte allongée se fait sur un écran grâce à une caméra relié à deux tailles d'objectifs possibles. Le logiciel DSA2 permet une visualisation en direct de l'évolution de la taille de la goutte et un calcul automatique de la tension interfaciale.



Figure 22 : SITE 100 (goutte tournante) de Krüss

2.3 Étude des transferts eau/huile

Afin d'étudier les échanges des différentes molécules du brut (acides naphthéniques, ...) avec la phase aqueuse, nous pouvons suivre l'évolution du pH de l'eau en fonction du temps. Cette technique permet de quantifier les transferts possibles en faisant varier la quantité en brut et en ajoutant du tensioactif. Le pH des solutions aqueuses a été ajusté par l'ajout de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0,1 mol/L (VWR), par ajout de solution d'acide chlorhydrique (HCL) à 0,1 mol/L (VWR) ou bien par ajout de Na₂CO₃ solide 99% pur (Rectapur). NaCl (Fisher Scientific) a été ajouté pour accroître la force ionique de la phase aqueuse. Sauf indication contraire, toutes les solutions aqueuses contiennent 5g/L de NaCl.

Nous avons travaillé avec des huiles modèles, espèces grasses dissoutes dans le xylène, pour les comparer au comportement acido-basique du brut. Nous avons dissouts des acides gras : acides naphthéniques (Aldrich, AN~230), acide laurique (ou dodécanoïque) (Sigma, 99%) et/ou une base grasse : octadécylamine (Merck, 90%) à différentes concentrations dans le xylène.

Afin de favoriser les échanges entre le brut et l'eau, on crée une émulsion d'huile dans eau par agitation mécanique, la surface de contact active eau/huile augmente ce qui facilite les

transferts afin d'équilibrer le système. Les solutions aqueuses sont préalablement dégazées et dans certains cas un ciel d'azote circule pendant la phase d'équilibrage pour éviter que le pH soit tamponné par la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau (acide carbonique).

Le pH peut être mesuré de différentes manières soit par acquisition automatique avec un pas de temps réglé (T70, Mettler Toledo) ou bien manuellement à l'aide d'un pH-mètre simple (FiveEasy™ pH, Mettler Toledo). La mesure des pH s'est effectuée à température ambiante.

La mesure de pH dans des milieux contenant du brut est difficile car les espèces grasses du brut peuvent venir encrasser l'électrode de verre ce qui affecte la mesure et la stabilité du pH. Nous avons donc utilisé des électrodes spécialement conçues pour les mesures dans les milieux gras (Inlab®Science, Mettler Toledo) que nous avons fréquemment nettoyées entre les mesures et recalibrées par des solutions tampons de pH 4, 7 et 11 (VWR).

3 Étude du comportement interfacial entre le brut et l'eau

3.1 Évolution de la tension interfaciale en fonction de la composition de l'eau

3.1.1 Mesures à l'équilibre des tensions interfaciales eau/brut en fonction de différents paramètres (pH, type et concentration en tensioactifs)

Comme nous avons pu le voir précédemment, les propriétés interfaciales du brut dépendent grandement des paramètres liés à l'eau. Nous allons voir dans cette première partie comment la tension interfaciale entre le brut et l'eau évolue en fonction du pH, du type de tensioactif et de la salinité.

Nous commencerons à nous intéresser à l'étude de la tension interfaciale à l'équilibre entre le brut dilué et l'eau.

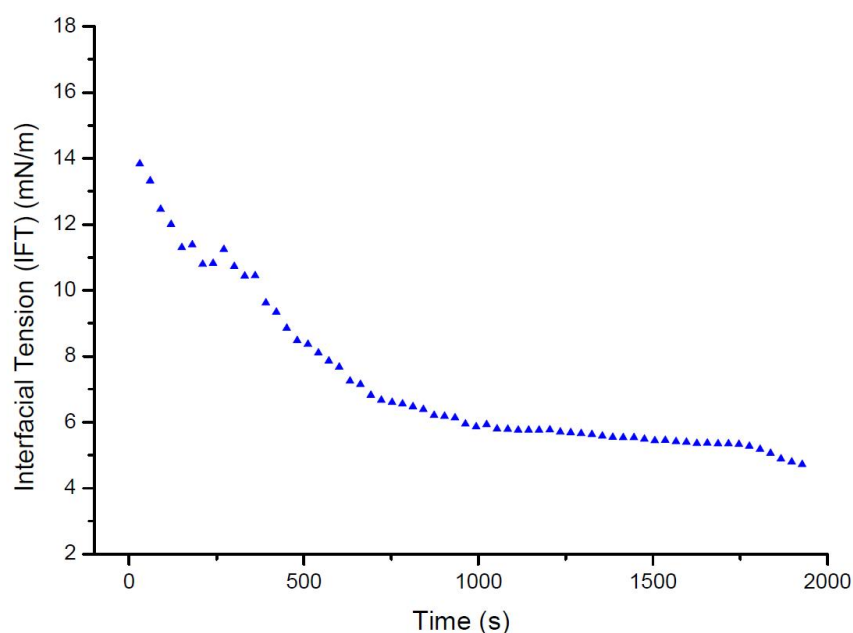


Figure 23 : Évolution de la tension interfaciale en fonction du temps mesurée à la goutte montante

La tension interfaciale à l'équilibre est déterminée après un temps d'attente maximale de 1000 secondes (15 min) dans le cas de la goutte montante (Figure 23) même si elle continue à évoluer avec le temps. Pour les tensions plus basses, mesurées avec la goutte tournante, nous attendons que le rayon de la goutte allongée soit constant pour définir une valeur à l'équilibre. Le temps d'attente ne dépasse pas non plus les 1000 secondes. Par contre pour les tensions interfaciales ultra-basses ($<10^{-3}$ mN/m), si l'allongement de la goutte est très important même

pour des faibles vitesses de rotation nous arrêtons notre mesure à 10^{-4} mN/m car l'incertitude de mesure est trop grande lorsque la tension interfaciale est inférieure à 10^{-4} mN/m.

La salinité de l'eau est fixée à 5g/L et le solvant est le toluène sauf mentions contraires.

3.1.1.1 Effet du pH

L'influence du pH sur la tension interfaciale brut dilué/eau a été mesurée pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 11 (Figure 24).

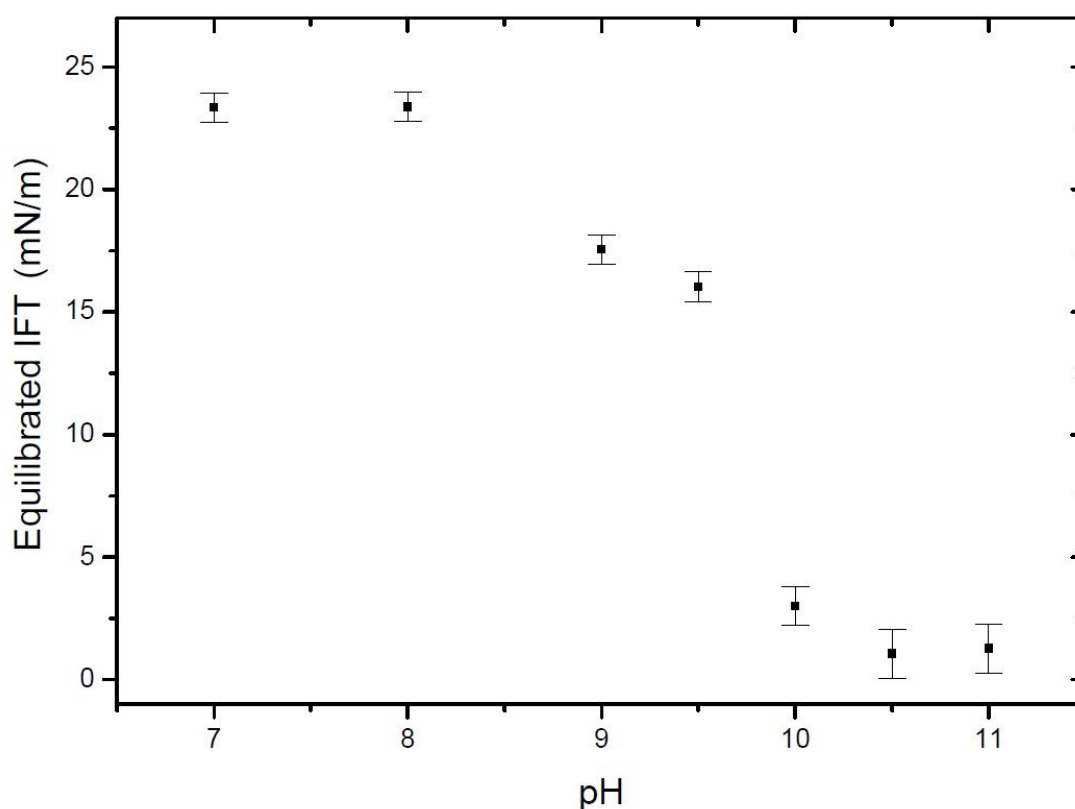


Figure 24 : Tension interfaciale entre le brut dilué et des solutions basiques (NaOH) à différents pH.

Les valeurs de tensions interfaciales représentées ci-dessus correspondent aux valeurs après un temps d'attente minimum de 600 secondes. Pour des pH faibles (7 et 8), la tension interfaciale reste constante ~ 23 mN/m. Par contre, à partir de pH 9, on observe une légère diminution de la tension interfaciale ~ 16 mN/m. Une tension interfaciale basse $\sim 1,2$ mN/m est obtenue au-dessus de pH 10.

La technique de la goutte tournante a été utilisée pour mesurer les tensions interfaciales inférieures à 2 mN/m (pH 10 et 11). Nous avons observé que juste après l'injection de la goutte

d'huile dans le capillaire rotatif, la goutte s'est allongée spontanément avec une faible vitesse de rotation (~ 1000 rpm) et s'est fragmentée en plusieurs petites gouttes. Cet effet est dû à une tension interfaciale transitoire ultra-basse entre le brut et la solution alcaline impossible à mesurer avec l'appareil.

Des espèces du brut réagissent avec la solution alcaline et produisent des molécules interfacialement actives (tensioactifs in situ) qui font diminuer la tension interfaciale. Ces phénomènes de transfert et d'ionisation des espèces du brut seront abordés dans une autre partie de ce rapport.

A pH 7-8, l'interface est occupée par les espèces non ionisées du brut qui sont plutôt lipophiles (Figure 25). Plus le pH augmente, plus la concentration en espèces ionisées dans l'eau augmente et donc plus le rapport entre espèces ionisées et espèces non ionisées à l'interface augmente (Figure 25) ce qui entraîne une diminution de la tension interfaciale.

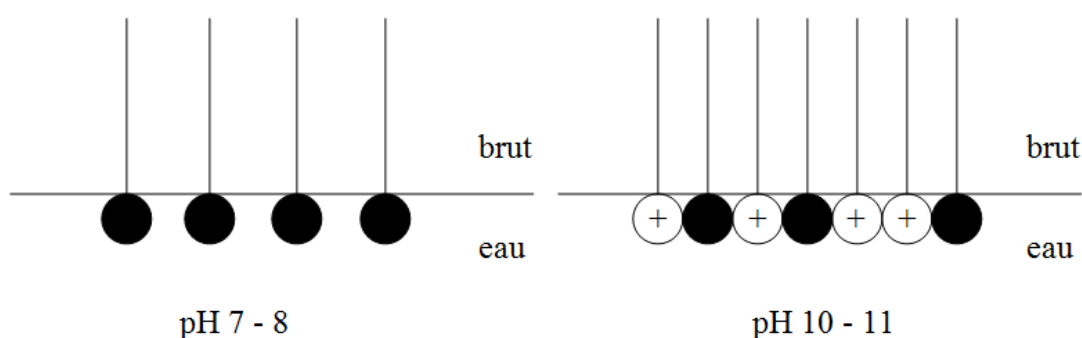


Figure 25 : Schémas de l'occupation de l'interface à l'équilibre en fonction du pH

Les tensions interfaciales obtenues à l'équilibre sont encore supérieures aux valeurs intéressantes pour la récupération assistée du pétrole. Observons maintenant comment ces tensions interfaciales évoluent lorsque l'on rajoute un tensioactif synthétique au système.

3.1.1.2 Effet combiné du pH et des tensioactifs synthétiques

Nous avons mesuré le comportement interfacial à 10 minutes de notre système brut/solution alcaline en présence de deux tensioactifs différents : un non-ionique le Triton X405 et un anionique le SDBS (Figure 26).

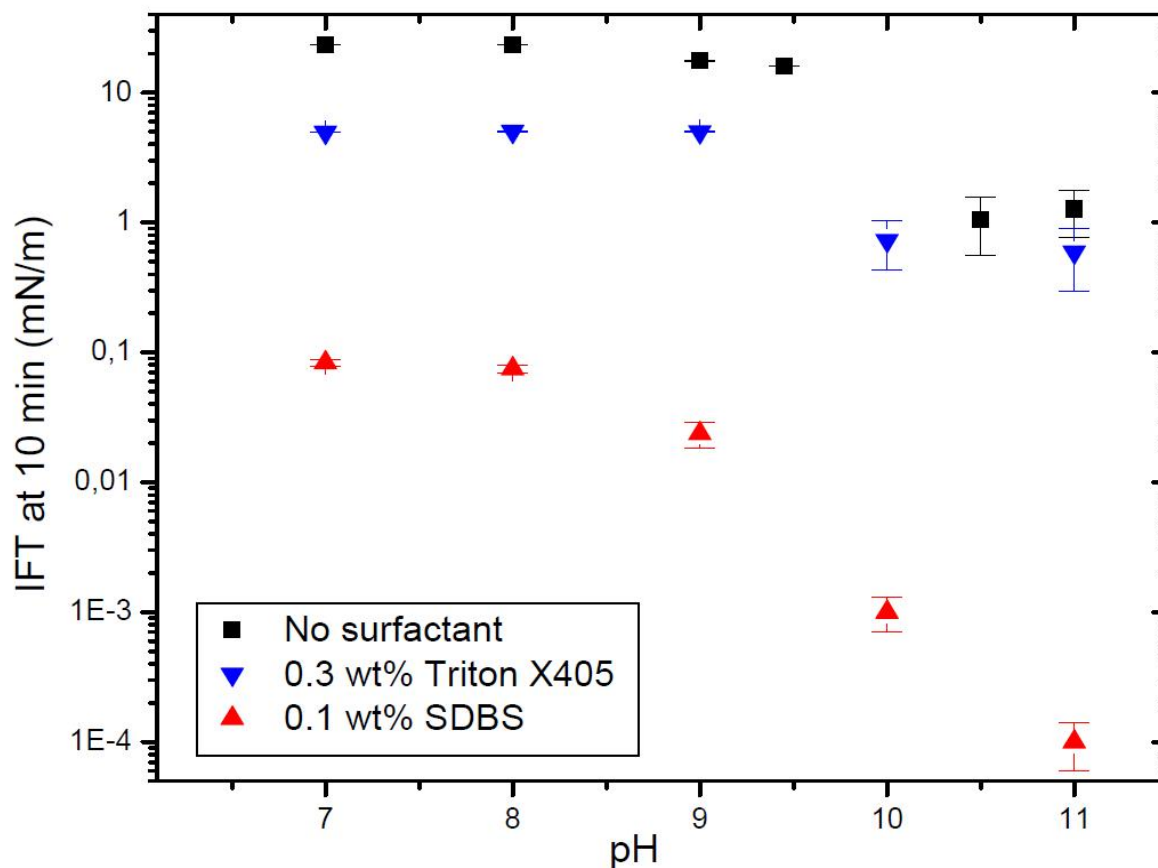


Figure 26 : Tension interfaciale à 10 minutes entre le brut et des solutions basiques (NaOH) à différents pH

A bas pH (7-8), le Triton X405 abaisse la tension interfaciale à 5mN/m et le SDBS à 0,1 mN/m, en comparaison des 23mN/m mesurés pour le cas sans ajout de tensioactif synthétique. Le Triton X405 et les asphaltènes forment deux couches distinctes à l'interface, le tensioactif synthétique sature l'interface avant l'arrivée des asphaltènes (Jeribi et al. 2002) et modifie l'organisation ultérieure des asphaltènes, qui semblent former une couche distincte au-dessous. Lorsque le pH est supérieur à 10, la tension interfaciale mesurée avec le Triton X405 est la même que celle sans ce tensioactif. A pH élevé se sont les tensioactifs *in situ* du brut qui imposent la tension interfaciale en occupant l'interface brut/eau. Il n'y a donc aucune synergie entre ce tensioactif non ionique et les tensioactifs *in situ* ionisés.

Pour le SDBS, la tension interfaciale décroît très vite quand le pH augmente pour atteindre des valeurs ultra-basses. Les valeurs obtenues s'expliquent par une interaction forte entre le tensioactif anionique synthétique et les tensioactifs du brut qui forment probablement une couche mixte interpénétrée et/ou plus compacte à l'interface.

Nous avons également comparé l'action d'un autre tensioactif anionique (SDS) sur le comportement interfacial de notre système brut dilué/eau à pH 11 (Figure 27). En faisant varier la concentration en SDS entre 0,1 et 0,2 % en masse, nous obtenons une tension interfaciale minimale de l'ordre de 0,4 mN/m en se plaçant à pH 11. Tout comme le Triton X405, le SDS est moins efficace pour diminuer la tension interfaciale que le SDBS en présence du brut. Cet effet est probablement dû au fait que le SDBS est plus hydrophobe que le SDS et peut-être aussi à la présence de cycles aromatiques le long des molécules de SDBS, les électrons π des structures aromatiques pouvant se lier aux noyaux aromatiques des composants du brut.

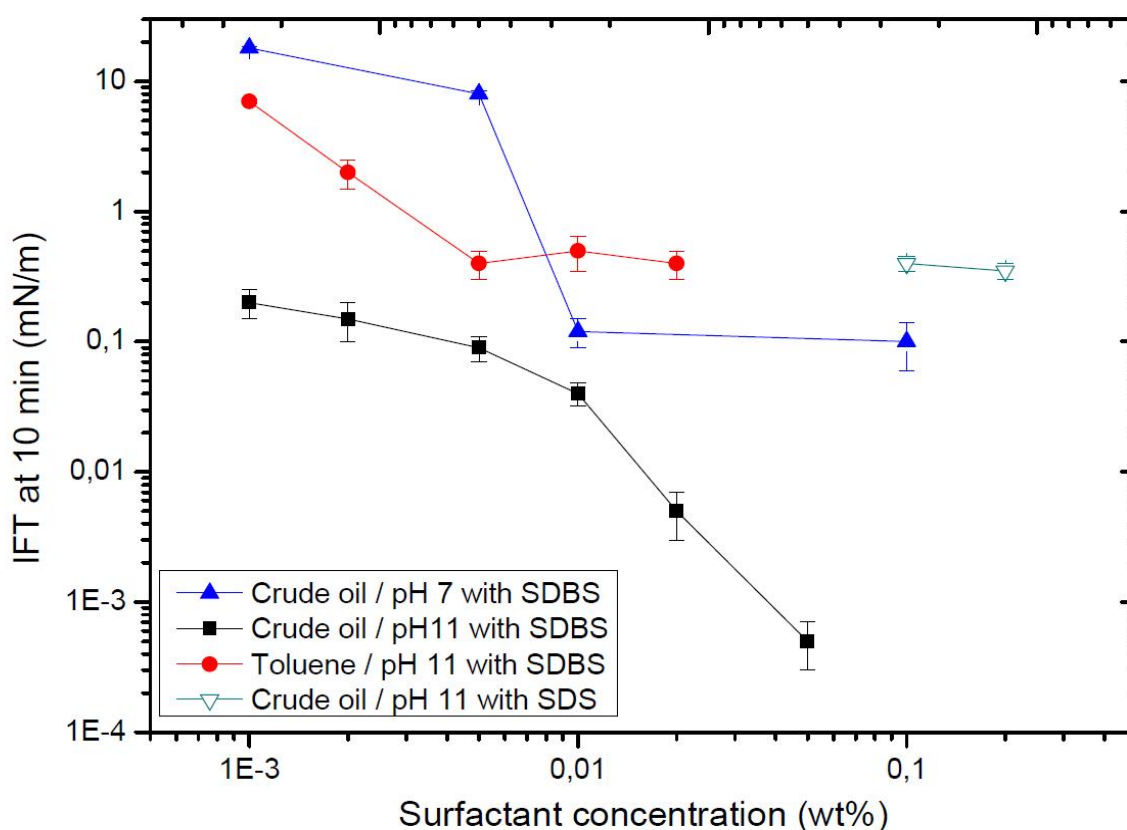


Figure 27 : Évolution de la tension interfaciale à 10 minutes en fonction de la concentration en tensioactif (SDS ou SDBS) pour le brut et le toluène à pH 7 et 11.

Nous avons également étudié l'évolution de la tension interfaciale en fonction de la concentration en SDBS dans le cas du brut dilué et de son solvant le toluène (Figure 27). Dans le cas du toluène en contact avec la phase aqueuse, la tension interfaciale minimum est autour de 0,5 mN/m au-delà d'une cmc de 0,005 wt%. Les tensions interfaciales ultra-basses

obtenues à pH 11 ne sont donc pas le seul effet du SDBS mais sont bien le résultat de cette interaction forte qui existe avec les tensioactifs *in situ*.

Pour le brut dilué, nous avons deux comportements différents en fonction du pH de l'eau. A pH 7, la tension interfaciale évolue très peu pour $[SDBS] < 0,005 \text{ wt}\%$. Pour une concentration supérieure à la cmc, nous avons une diminution de la tension interfaciale de 2 ordres de grandeur, de 10 à 0,1 mN/m. A pH 11, une décroissance similaire de la tension interfaciale à celle du système à pH 7 est observée pour $0,001 < [SDBS] < 0,01 \text{ wt}\%$, l'effet synergétique (diminution de la tension interfaciale de 2 ordres de grandeur) commence à une concentration en tensioactif très basse de l'ordre de 0,001%. A partir de 0,01 wt% en SDBS, la tension interfaciale décroît fortement vers des tensions ultra-basses. Pour une concentration en SDBS de seulement 0,05 wt% on obtient des tensions interfaciales ultra-basses de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4} \text{ mN/m}$.

Cette courbe nous prouve que l'on peut obtenir des tensions basses pour une concentration en tensioactif ajouté très faible ce qui permet de diminuer les coûts de production en EOR. Le SDBS est très efficace pour réduire la tension interfaciale en présence des tensioactifs *in situ*. Observons maintenant comment évolue la tension interfaciale à l'équilibre entre le brut et l'eau en faisant varier la concentration en SDBS pour des valeurs de pH compris entre 3 et 11 (Figure 28).

L'ajout d'une très faible quantité de SDBS $\sim 0,001 \text{ wt}\%$ a un très faible effet sur la tension interfaciale à l'équilibre. Elle est légèrement inférieure pour $3 < \text{pH} < 9$ et identique pour $9 < \text{pH} < 11$ car ce sont les tensioactifs *in situ* activés à l'interface qui vont imposer la tension interfaciale. Pour une concentration en SDBS de $5 \cdot 10^{-3} \text{ wt}\%$, proche de la cmc du système toluène/SDBS, la tension interfaciale commence à diminuer nettement à partir de pH 10, grâce à l'interaction entre les deux types de tensioactifs. Au-delà de la cmc du SDBS, il y a une forte diminution de la tension interfaciale dès pH 6. Ce phénomène peut s'expliquer par l'ionisation d'espèces acides du brut, en particulier les acides dits "naphténiques" ou les groupes fonctionnels acides des asphaltènes, qui ont des pKa autour de 5. Les carboxylates formés vont alors venir à l'interface et interagir avec le SDBS.

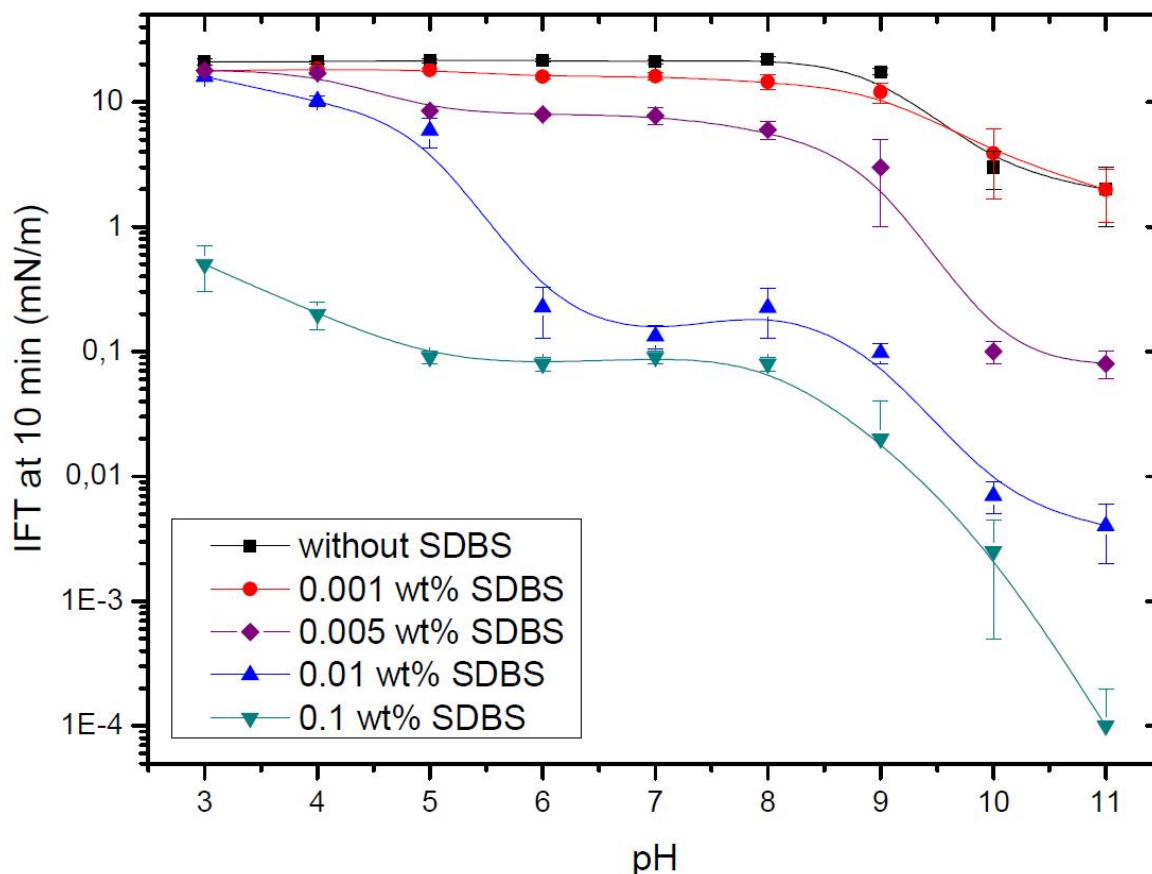


Figure 28 : Évolution de la tension interfaciale à 10 minutes en fonction du pH pour différentes concentrations en SDBS

Plus la concentration en SDBS augmente au-delà de la cmc et plus la tension interfaciale diminue fortement pour un pH supérieur à 8. Nous pouvons également noter une forte interaction entre le SDBS et les molécules du brut à pH acide inférieur à 5 quand la concentration en SDBS est de 0,1 wt%. La diminution de la tension interfaciale ici ne peut être attribuée à la présence de carboxylates car leur concentration est infime pour un pH aussi acide. Le brut contient des espèces qui portent des fonctionnalités basiques (asphaltènes par exemple) qui peuvent s'ioniser à bas pH ce qui a pour effet d'augmenter leur activité interfaciale et donc de diminuer la tension interfaciale. Les interactions entre le SDBS et les molécules tensioactives du brut peuvent être de natures variées. Différents mécanismes d'interaction sont possibles : interaction électrostatique avec les bases pour $\text{pH} < 5$, interaction π - π entre noyaux aromatiques, micellisation mixte entre SDBS et molécules tensioactives naturelles, ... A la suite de notre travail, ces interactions mériteraient une étude en soi.

Il est donc clair qu'en dessous de la cmc du SDBS, les espèces ou les fonctions acides des molécules du brut participent principalement à la diminution de la tension interfaciale. Au-dessus de la cmc, les interactions à l'interface produisent des systèmes mixtes complexes qui seront étudiées dans la suite.

3.1.1.3 Effet de la salinité

La Figure 29 présente l'influence de la quantité de NaCl sur la tension interfaciale pour des systèmes de pH 7 et 11.

A pH 7, une légère diminution de la tension interfaciale est observée quand la concentration en sel augmente pour les 3 systèmes. Cette diminution est légèrement plus importante pour le brut dilué en présence de SDBS mais reste négligeable par rapport aux décroissances observées précédemment. A pH 11, cette décroissance devient significative, 3 ordres de grandeur, pour le système brut/SDBS. Ce résultat confirme que l'optimisation du système pour obtenir des tensions ultra-basses doit tenir compte de la salinité. Nous ne sommes pas capables de mesurer la salinité optimale à cause de l'insolubilité du SDBS pour des concentrations en sel supérieures à 10 g/L.

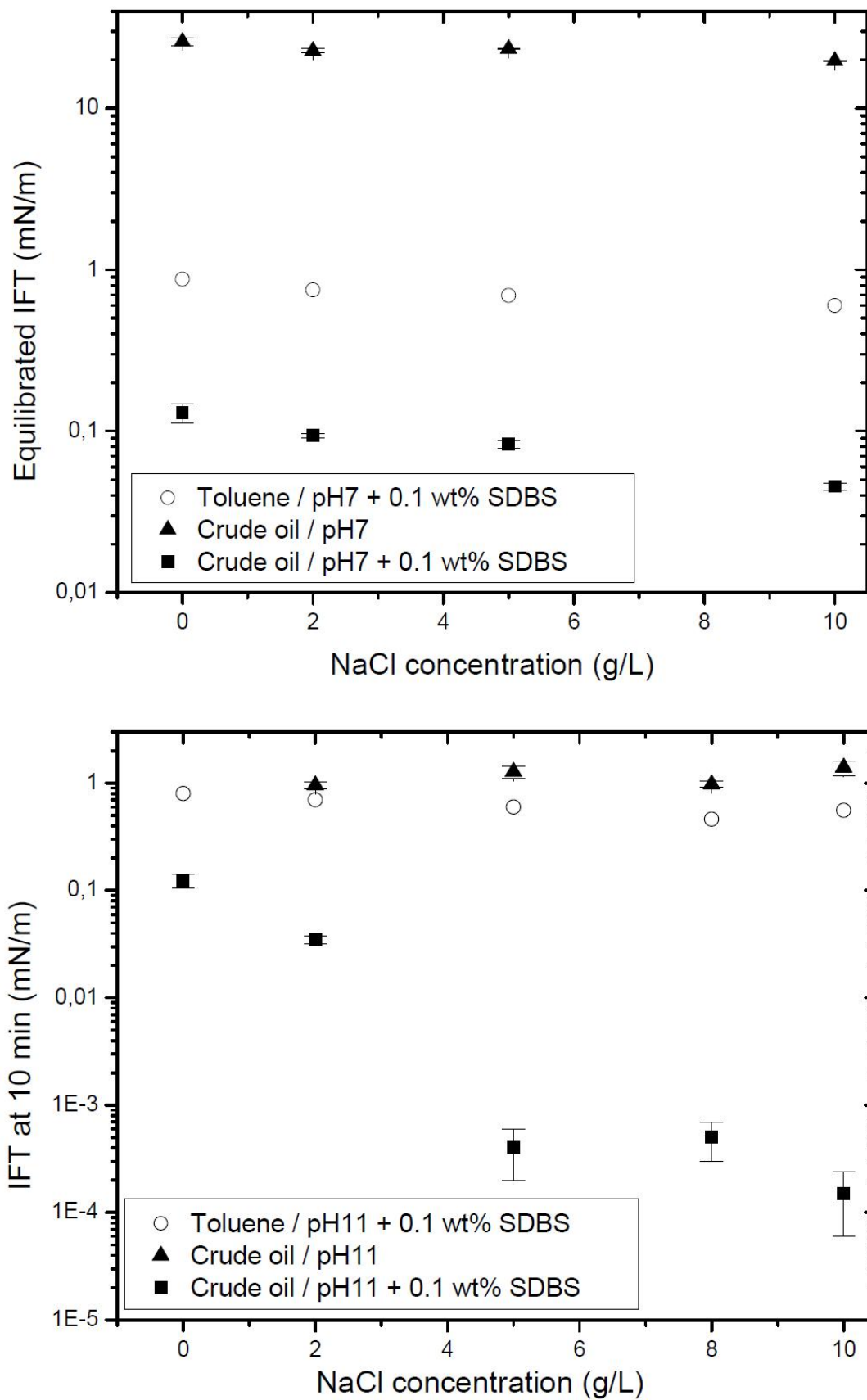


Figure 29 : Effet de la concentration en NaCl à pH 7 et 11 sur la tension interfaciale pour le toluène et le brut dilué avec ou sans SDBS

3.1.2 Effets transitoires sur la tension interfaciale eau/brut.

Le système mixte SDBS et solution alcaline permet d'obtenir des tensions d'équilibres basses ou ultra-basses. Cependant lors de nos mesures nous avons pu observer des phénomènes transitoires avec des tensions encore plus basses. Afin de comprendre ces phénomènes nous avons étudié l'évolution de la tension interfaciale en fonction du temps en faisant varier les différents paramètres.

3.1.2.1 Sans tensioactif synthétique

Nous avons mesuré l'évolution de la tension interfaciale entre le brut et des solutions alcalines salées à différents pH (Figure 30). A pH 7 et 9, la tension interfaciale, mesurée à la goutte montante, décroît initialement en fonction du temps pour atteindre finalement un état d'équilibre de respectivement 21 mN/m et 17 mN/m. Pour ces pH, la concentration en acides ionisés (carboxylates) est faible et donc leur effet est faible sur l'évolution de l'activité interfaciale. Le délai de stabilisation de la tension interfaciale est long, au-delà de 100 secondes, et correspond à une réorganisation à l'interface des asphaltènes [75].

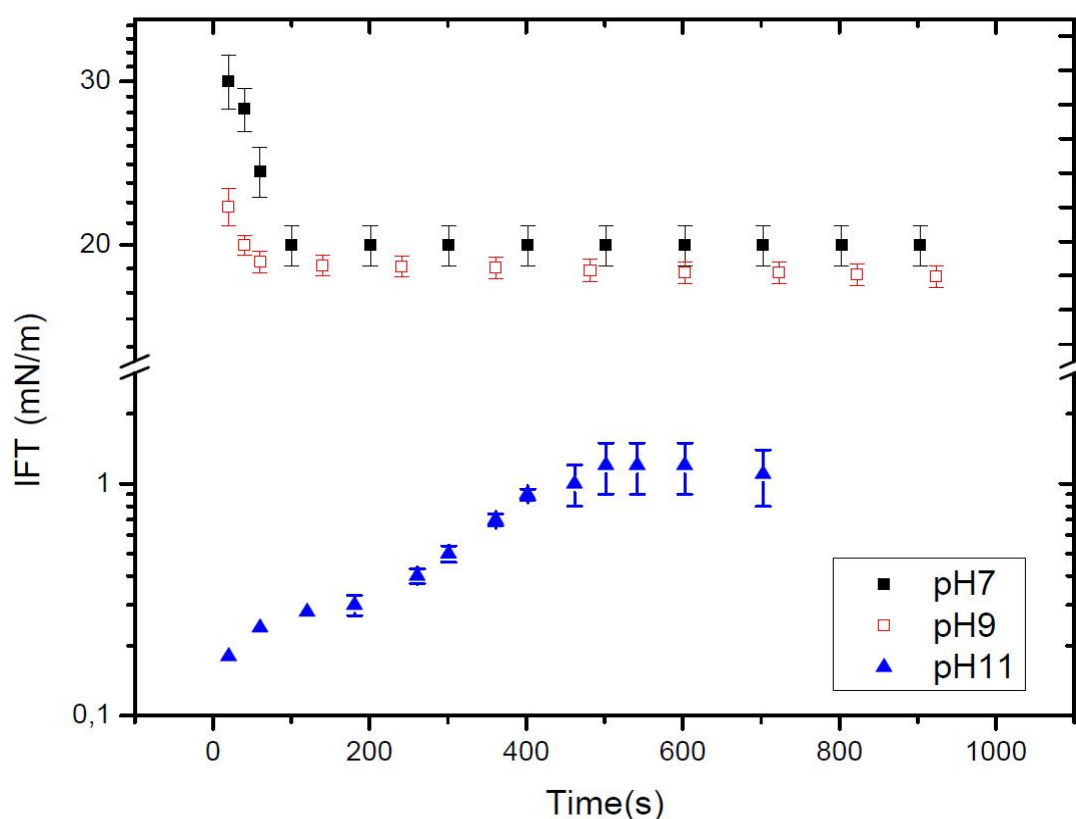


Figure 30 : Évolution de la tension interfaciale du brut dilué en fonction du temps à différents pH basiques.

A pH 11, quand une goutte de brut est injectée dans le capillaire de l'appareil à goutte tournante à une vitesse faible, la goutte se sépare naturellement en plusieurs petites gouttes (Figure 31). Cette fragmentation est le résultat de tensions interfaciales très basses qui favorisent une émulsification. Les cinétiques de transfert à l'interface sont dans un premier temps très rapides et non mesurables avec cet appareil.

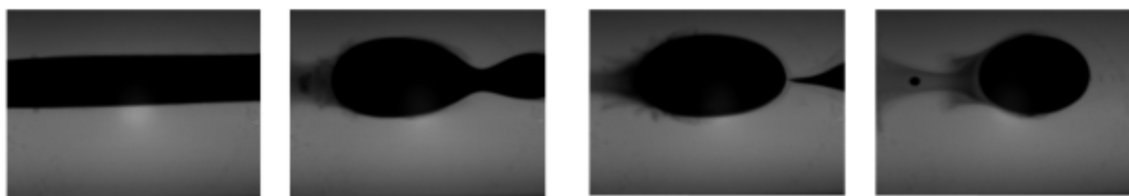


Figure 31 : Évolution de la forme de la goutte de brut dilué juste après son introduction dans le capillaire rotatif.

Le temps zéro de mesure de la tension interfaciale correspond à la fin de cette fragmentation lorsque l'on a une goutte stable. Après cette fragmentation, la tension interfaciale croît avec le temps et se stabilise au bout de 600 secondes. Cet effet transitoire est le résultat de la migration à l'interface des espèces du brut qui sont ionisées en présence d' OH^- , les transformant alors en espèces tensioactives. La tension interfaciale varie en fonction de la concentration de ces espèces à l'interface (taux d'adsorption et de désorption à l'interface différents) (Figure 32).

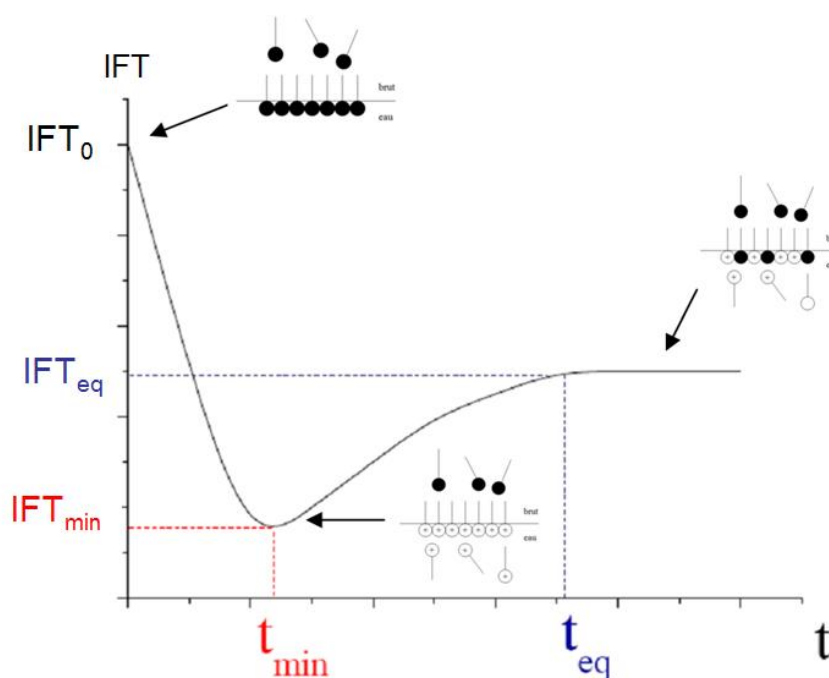


Figure 32: Évolution de la tension interfaciale en fonction du temps

Lors de la mise en contact entre le brut et la solution alcaline à pH 11, les molécules tensioactives ionisées vont s'accumuler à l'interface jusqu'à une concentration maximale qui se traduit par une tension interfaciale transitoire minimale. Puis un transfert d'espèces à travers l'interface va faire diminuer cette concentration, entraînant une remontée de la tension interfaciale jusqu'à obtenir une valeur finale d'équilibre. Ce qui est donc mesuré avec la goutte tournante (Figure 30) est la remontée de la tension interfaciale vers la situation d'équilibre.

On en déduit que le transfert et l'ionisation des espèces du brut est un phénomène très rapide qui se passe dès la mise en contact entre le brut et l'eau.

3.1.2.2 Avec tensioactif

Nous allons maintenant comparer les phénomènes interfaciaux en présence ou non de tensioactifs synthétiques. Nous avons ajouté à notre solution alcaline de pH 11 les trois tensioactifs précédemment étudiés : le SDBS, le SDS ou le Triton X405 (Figure 33).

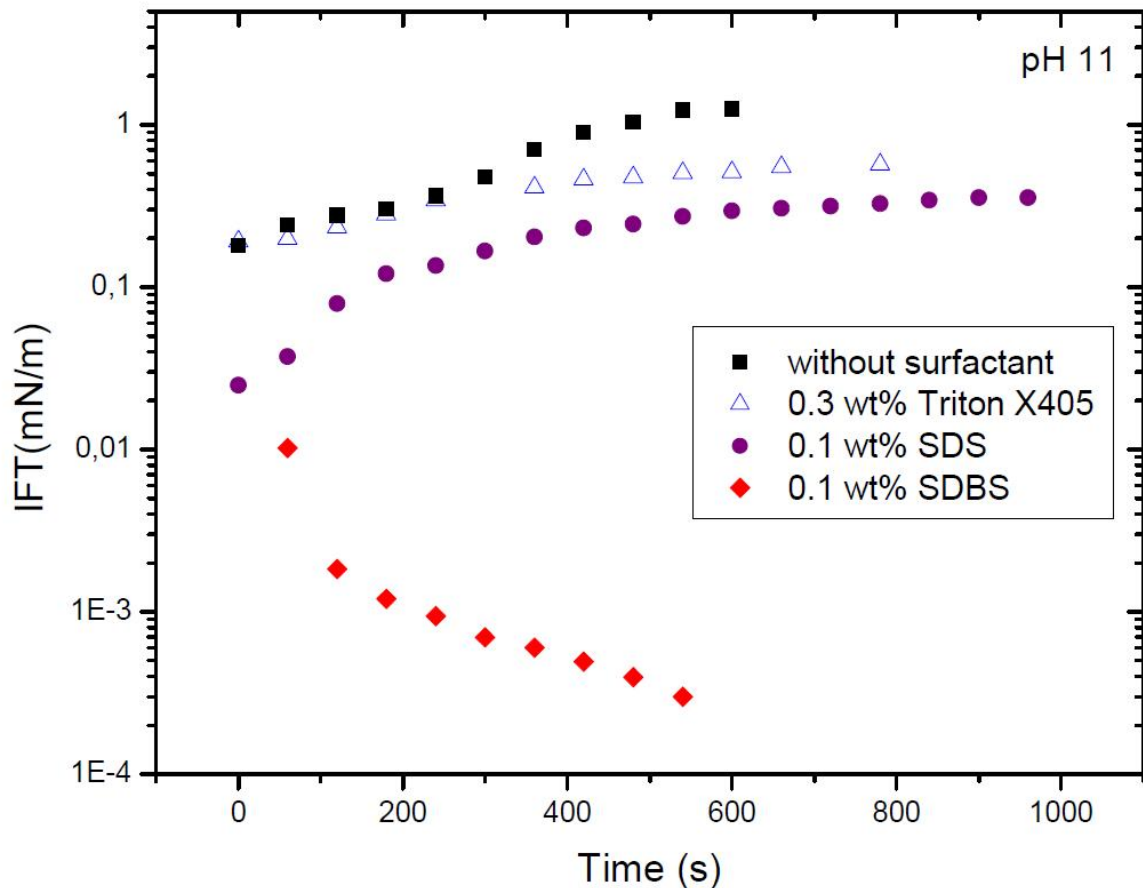


Figure 33 : Effet de l'ajout de tensioactifs sur la tension interfaciale dynamique du brut dilué à pH 11.

Avec le Triton X405 et le SDS nous observons le même phénomène qu'en absence de tensioactif synthétique, la tension interfaciale augmente avant d'arriver à un plateau. Dans ce cas, la présence des tensioactifs synthétiques permet à la tension interfaciale de se stabiliser plus vite mais ce sont les tensioactifs *in situ* qui imposent la valeur de la tension interfaciale. L'addition d'un tensioactif ne bloque pas complètement le transfert à travers l'interface eau/huile mais le minimise.

L'addition de SDBS change complètement le comportement dynamique de la tension interfaciale, elle diminue fortement durant les 200 premières secondes avant de diminuer plus

progressivement vers des valeurs autour de 10^{-3} mN/m. Comme nous l'avons décrit précédemment, cet effet est attribué à la formation d'une couche interfaciale mixte qui résiste aux transferts de masse entre le brut et l'eau. Les tensioactifs synthétiques saturent l'interface puis l'interface se réorganise avec le temps avec l'adsorption et la désorption des asphaltènes et des acides naphéniques.

Pour mieux comprendre le rôle du SDBS, nous avons fait varier la concentration en tensioactif à pH11 et observé l'évolution de la tension interfaciale en fonction du temps (Figure 34).

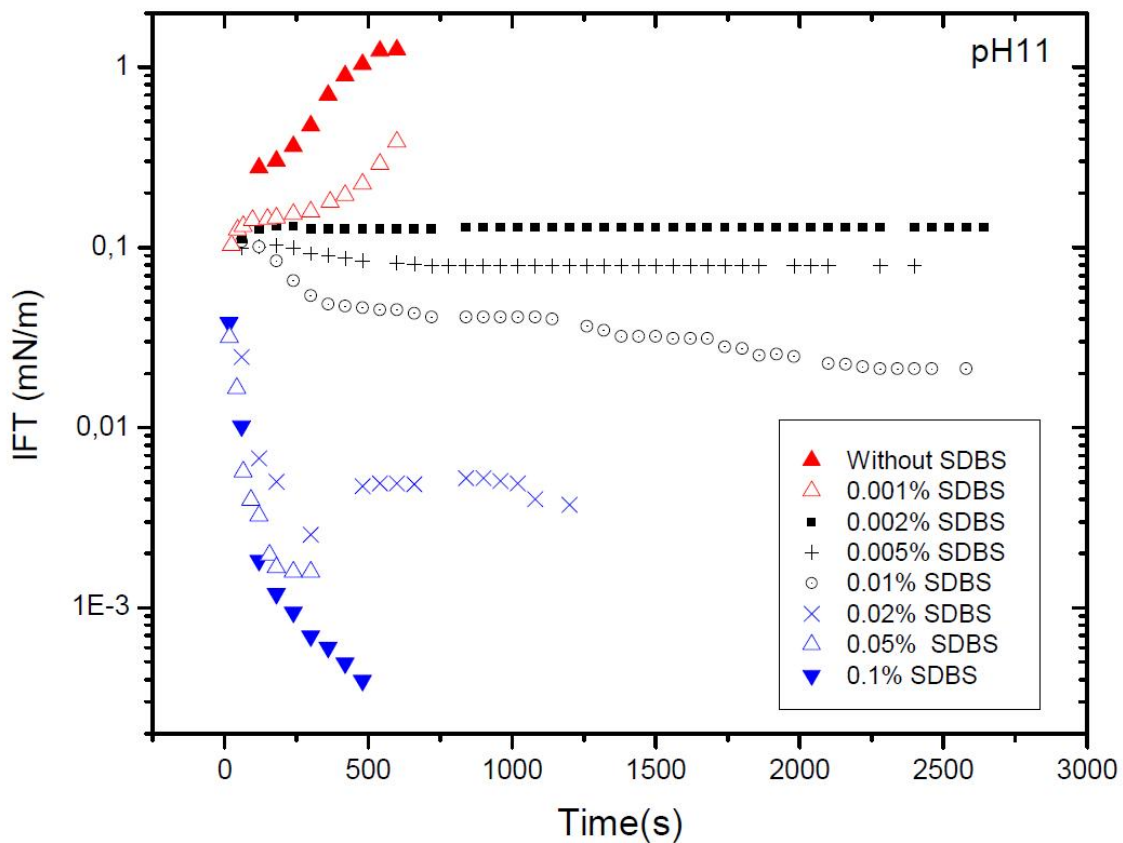


Figure 34 : Évolution de la tension interfaciale dynamique du brut dilué à pH 11 et 5g/l NaCl

Trois comportements différents ressortent de cette étude. Pour une concentration très faible en SDBS (~0,001 wt%) la tension interfaciale continue de croître en fonction du temps (le transfert n'est pas bloqué) donc le tensioactif n'a aucun effet particulier sur les transferts à l'interface. Ce comportement est analogue à celui observé en l'absence de SDBS.

Quand la concentration en SDBS est comprise entre 0,002 et 0,005 wt% (autour de la cmc mesurée avec les solvants modèles), la tension interfaciale atteint son équilibre au bout de

500s mais varie très peu par rapport à sa valeur initiale (0,1mN/m). Nous sommes en présence d'une co-adsorption des tensioactifs naturels et synthétiques qui a réussi à supprimer l'augmentation de la tension interfaciale, la concentration en espèces tensioactives de la couche mixte à l'interface restant probablement constante. Lorsque la concentration en SDBS est supérieure à 0,005 wt% la tension interfaciale décroît très rapidement dans les premières secondes pour atteindre un plateau d'équilibre très bas. Ce comportement est similaire à celui observé par Chiwitelu et al. [28] pour un système mixte alcalin et tensioactif. Par contre au-delà de 0,02 wt% en SDBS, la surface de la goutte se déforme après 600 secondes (Figure 35), empêchant une mesure de la tension interfaciale à des temps longs. Nous ne pouvons donc conclure sur le comportement de ce système car nous ne connaissons pas l'état d'équilibre final.

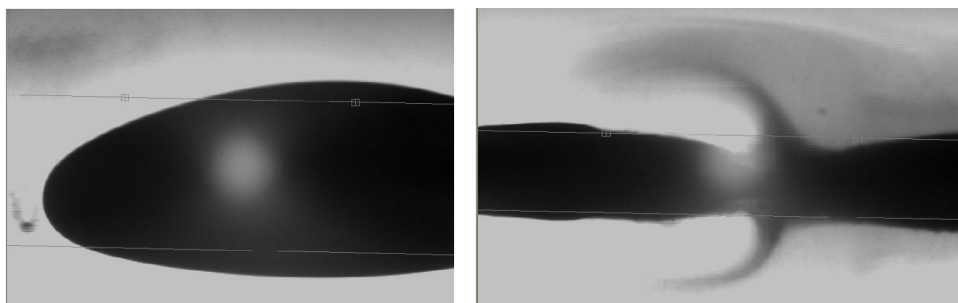


Figure 35 : Déformation du profil de la goutte après 600 secondes de mesures en rotation dans le capillaire

Pour vérifier si ce comportement se répète à d'autres pH, nous avons également mesuré l'évolution dynamique de la tension interfaciale à pH 3 et 7 en présence de 0,1 wt% SDBS (Figure 36).

La cinétique d'évolution de la tension interfaciale est lente à pH 3 et à pH 7 par rapport à celle à pH 11. A pH 7, on atteint un état d'équilibre progressif au bout de 10 minutes tandis qu'à pH 3 la tension interfaciale est stable pendant les 10 premières minutes puis elle diminue de plusieurs ordres de grandeur. Cette lente cinétique d'adsorption à pH 3 pourrait être due à une réorganisation des molécules tensioactives à l'interface. La tension interfaciale mesurée à pH 3 est plus faible que celle à pH 7, il y a donc une possible interaction entre le SDBS et les molécules du brut aux pH acides. A pH 3, les bases du brut vont s'ioniser partiellement ce qui leur confère une plus grande affinité pour l'interface brut/eau et entraîne une diminution de la tension interfaciale. Nous tenterons de clarifier ces points dans la deuxième partie en étudiant l'influence du SDBS sur le transfert des bases du brut.

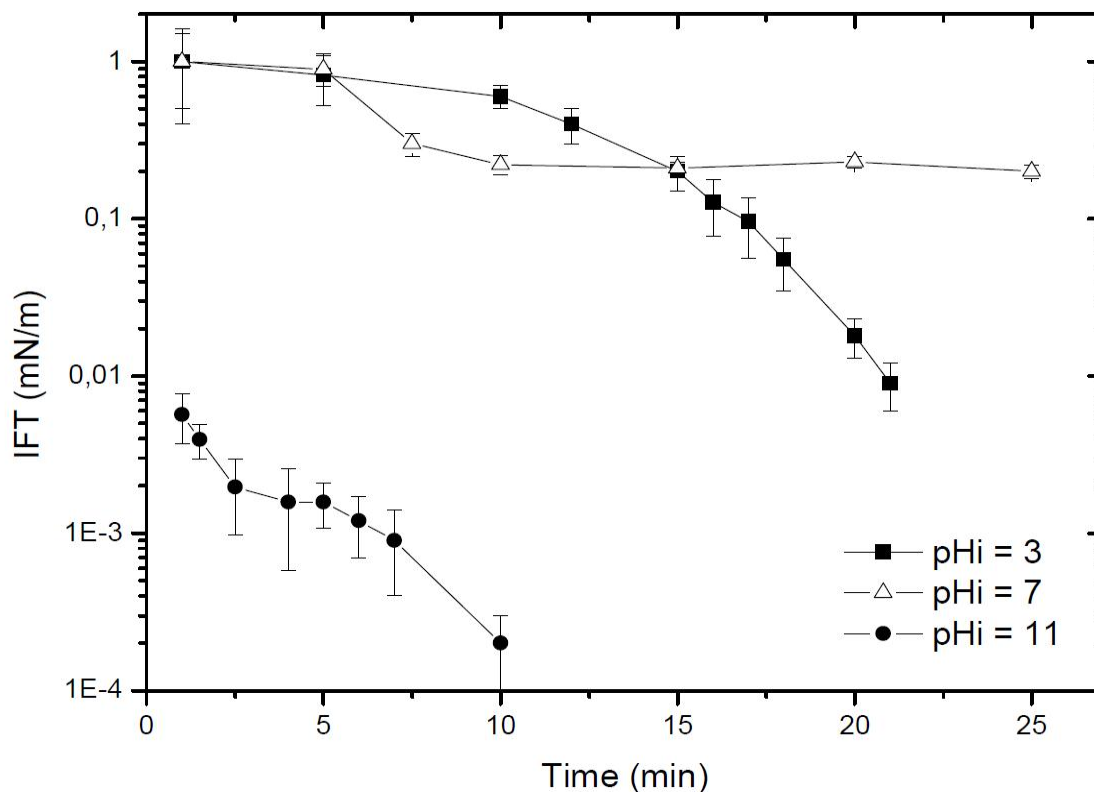


Figure 36 : Tension interfaciale en fonction du temps pour le brut en contact avec une phase aqueuse de pHi 3; 7 et 11 contenant 0,1 wt% SDBS.

Nous allons désormais nous intéresser aux systèmes pour lesquels nous n'avons pu obtenir de mesure de tension interfaciale à l'équilibre. Ces systèmes ont une tension interfaciale qui diminue rapidement vers des valeurs ultra-basses ce qui nous empêche de continuer à mesurer leur évolution dynamique. Pour réduire les phénomènes transitoires entre les deux phases, nous allons mettre en contact et pré-équilibrer le brut et l'eau pendant un certain temps puis séparer les deux phases pour mesurer la tension interfaciale. Cette mesure revient à étudier la tension interfaciale à des temps longs (supérieurs à 10 min).

3.1.3 Mesure de la tension interfaciale sur des temps longs

Afin d'étudier le comportement de notre système pour des concentrations en SDBS supérieures à 0,01 wt%, nous avons pré-équilibré les phases eau et brut avant de faire les mesures. Les premiers essais d'équilibrage ont duré 16 heures. Nous avons mis en contact une solution aqueuse de pH 11 (Na_2CO_3 car son pouvoir tampon permet d'éviter que le pH ne diminue à cause du CO_2) contenant 0,1 wt% SDBS avec le brut en faisant varier la fraction volumique du brut : 5 et 50% en volume. L'équilibrage s'est fait par agitation mécanique à

l'aide d'un barreau magnétique en évitant de créer une émulsion qui nous empêcherait de séparer les deux phases à cause des tensions interfaciales très basses dans un tel système. Nous récupérons ensuite les deux phases : un brut appauvri et une eau enrichie; ces 2 phases sont utilisées pour les mesures dans la goutte tournante. Nous avons commencé par observer l'influence de l'équilibration sur le brut en mesurant la tension interfaciale entre le brut (appauvri ou non) et l'eau mise en contact pendant l'équilibration (eau enrichie) (Figure 37).

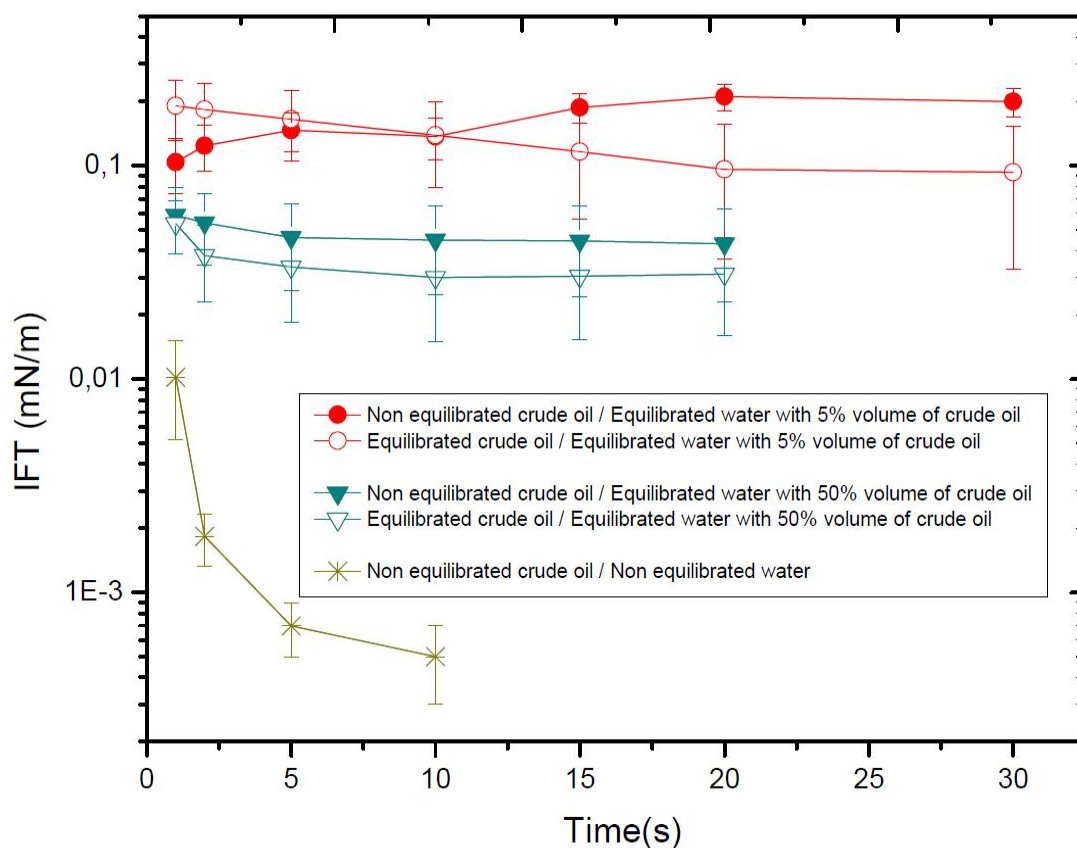


Figure 37 : Évolution de la tension interfaciale dynamique entre le brut équilibré (pendant 16 heures) ou non équilibré et une solution aqueuse de pH 11 (Na_2CO_3) contenant 0,1 wt% de SDBS préalablement équilibrée (pendant 16 heures) avec 5% ou 50% en volume de brut.

Lorsque nous regardons les résultats obtenus avec pré-équilibration, nous constatons que la tension interfaciale évolue très peu avec le temps. L'état d'équilibre est rapidement atteint (~ 10 min) et les tensions interfaciales obtenues sont beaucoup plus grandes que dans le cas du système non équilibré. Cela nous permet d'avoir une estimation des tensions interfaciales d'équilibre, qui sont comprises entre $5 \cdot 10^{-2}$ et $0,2$ mN/m, aux temps très longs. De plus, il n'y a pas de différence de tensions interfaciales entre le brut équilibré ou non équilibré et l'eau équilibrée avec 5 et 50% de brut. Ce qui veut dire que la phase aqueuse a été saturée en molécules venant du brut dans ces deux cas ou bien que le brut se comporte comme un

réservoir d'acides suffisamment conséquent pour ne pas être significativement appauvri lors de l'équilibrage. Nous pouvons donc travailler avec du brut non équilibré dans le reste des différentes expériences que nous souhaitons effectuer avec les systèmes pré-équilibrés.

Par contre le pré-équilibrage de l'eau a une influence importante sur les tensions interfaciales. Le volume de brut en contact avec l'eau pendant le pré-équilibrage influence les valeurs de tensions interfaciales mesurées entre les deux phases. Plus le volume de brut en contact avec l'eau augmente et plus la tension interfaciale diminue, ce qui traduit que les concentrations en espèces ionisées dans l'eau augmentent quand on augmente la quantité de brut dans le système, il y a donc plus d'espèces tensioactives disponibles pour venir occuper l'interface.

Nous avons décidé par la suite d'effectuer les équilibrages avec un volume de brut en contact avec l'eau constant de 5% par rapport à la phase aqueuse pour faciliter ensuite la séparation des phases. Différents temps de mise en contact entre 5% de brut et une phase aqueuse à pH 11 contenant 0,1 wt% de SDBS ont été testés, afin d'étudier l'évolution de la tension interfaciale au cours du temps.

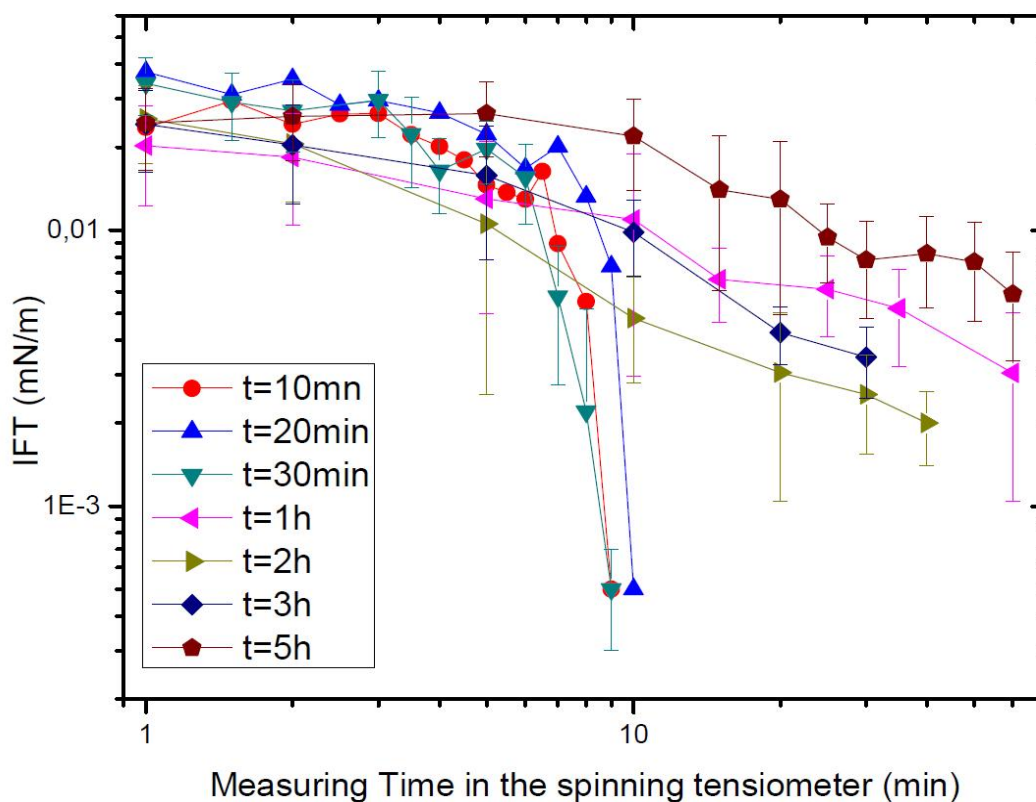


Figure 38 : Tension interfaciale dynamique en fonction du temps de mesure dans le capillaire rotatif pour différents temps de pré-équilibrage entre le brut dilué et une solution aqueuse de pH 11 (Na_2CO_3) avec 0,1% SDBS et 5g/l NaCl.

Nous observons que pour des temps courts d'équilibration ($<1h$), la tension interfaciale décroît lentement avant de chuter fortement vers des valeurs ultra-basses au bout de 8 minutes. L'eau ayant déjà été mise en contact avec le brut alors une partie des molécules du brut sont déjà ionisées dans l'eau et interfacialement actives. Cependant la forte décroissance de la tension interfaciale au bout de 8 minutes montre qu'il y a encore de nombreux transferts entre le brut et l'eau. Un temps d'équilibration inférieur à 1 heure ne permet pas d'équilibrer totalement la phase aqueuse.

Il faut attendre au moins 1 heure d'équilibration pour voir la tension interfaciale ne plus décroître vers des tensions ultra-basses. A partir de ce temps d'équilibration, il devient donc possible de mesurer la tension interfaciale au-delà de 10 minutes. La tension interfaciale continue de décroître mais les transferts semblent ralentis à l'interface. Pour des temps de mesure supérieurs à 30 minutes dans le capillaire rotatif, il devient impossible de suivre le profil de la goutte à cause du noircissement de la phase aqueuse qui rend le contraste difficile pour la mesure de la taille de la goutte (Figure 39). Nous observons également la formation de micro gouttes de brut qui gravitent autour de la goutte principale.

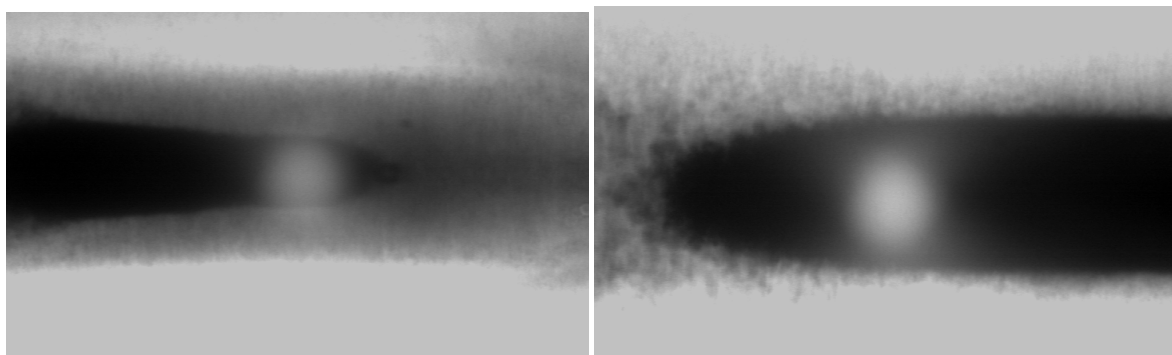


Figure 39 : Profil de gouttes de brut en contact avec une eau pré-équilibrée à pH11 contenant 0,1 wt% SDBS.

Les tensions interfaciales aux temps longs pour les systèmes équilibrés à pH11 en présence de 0,1 wt% SDBS ont des valeurs comprises entre $2 \cdot 10^{-3}$ et $8 \cdot 10^{-3}$ mN/m. Elles sont supérieures aux valeurs transitoires mesurées en absence de pré-équilibre, on observe donc bien une remontée de la tension interfaciale même s'il s'avère impossible d'avoir une valeur précise des tensions interfaciales à l'équilibre pour ces systèmes complexes.

Nous avons également observé des phénomènes transitoires de réorganisation des gouttes pendant les mesures dans le capillaire rotatif. En dessous de 1h d'équilibration, lorsque nous

mettons notre goutte dans le capillaire sous une faible rotation (~ 1000 rpm), notre goutte initiale se sépare en plusieurs gouttes (comme nous l'avons déjà fait remarquer précédemment Figure 31) ensuite la surface de la goutte se réarrange. La première mesure de tension interfaciale que nous faisons ne se fait pas sur la première goutte mais sur une goutte "fille" de volume plus faible. Cette goutte s'étale petit à petit pendant environ 9 minutes pour se séparer de nouveau en deux gouttes, la goutte se réarrange ensuite très vite pour se séparer encore plus vite au bout de 2 minutes, le phénomène se passe de nouveau au bout d'une minute environ, pour finalement donner un fin film d'huile qui va devenir de plus en plus fin rendant la mesure impossible après 18 min.

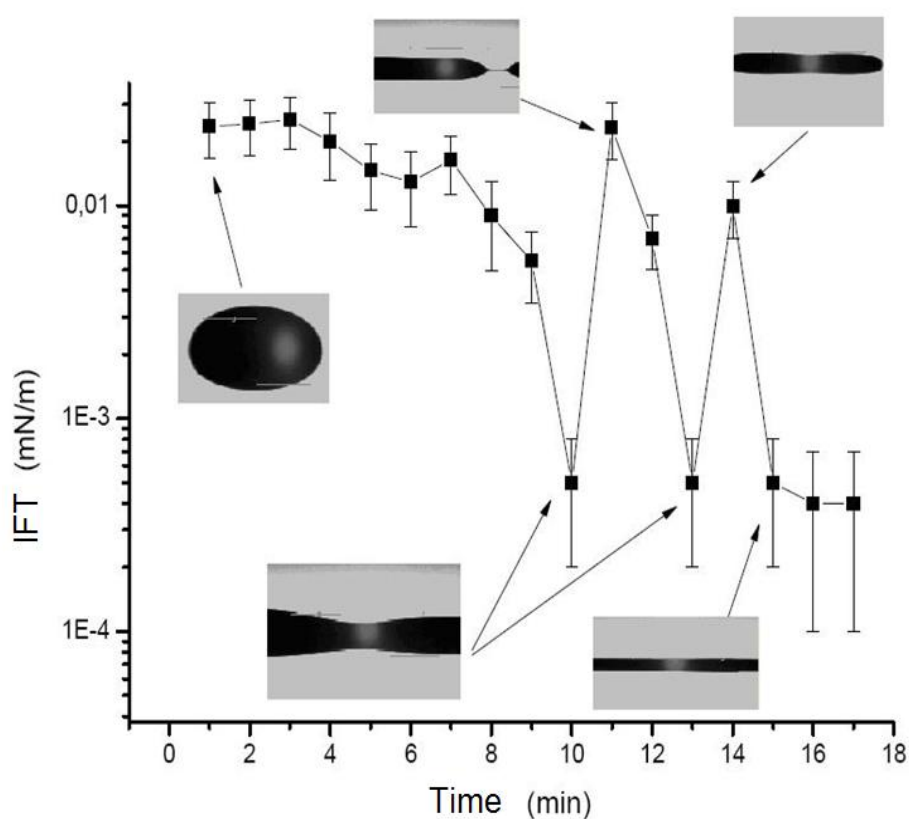


Figure 40 : Dynamique de la tension interfaciale d'une goutte de brut dans le capillaire rotatif pour un système très peu équilibré (temps d'équilibrage inférieur à 1h) en présence de 0,1% SDBS et à pH 11 (Na_2CO_3).

Pendant ce processus la tension interfaciale décroît puis croît successivement à chaque fois que la goutte séparée se réarrange (Figure 40). Ce processus dynamique dépend de la faculté des tensioactifs à se réorganiser à l'interface. Lors de la première rupture ($t=10$ min), la goutte est divisée en 2, l'aire de l'interface augmente et la tension interfaciale croît, puis les tensioactifs se réorganisent à l'interface et la tension décroît de nouveau. Cette réorganisation

se fait très vite, en moins de 2 minutes. Notons qu'une nouvelle rupture de la goutte est observée tout de suite après, alors qu'il avait fallu attendre 8 minutes pour voir la première rupture.

Nous pouvons supposer qu'après rupture de l'interface, la couche mixte conserve une grande partie du matériel interfacial. Cependant comme la goutte s'est divisée en deux, la concentration surfacique en tensioactif à l'interface a diminué, ce qui provoque de nouveau la diffusion des acides du brut et du SDBS vers la couche mixte abaissant de nouveau la tension interfaciale. L'accélération de ce phénomène qui tend vers une quasi-solubilisation du l'huile et de l'eau peut s'expliquer si l'on suppose que très peu de matériel tensioactif a été perdu. On se retrouve dans un état intermédiaire qui nécessite peu d'apport de tensioactifs avant de donner des tensions ultra-basses.

3.2 Évolution de la tension interfaciale en fonction de la composition de la phase huile

Pour comprendre le rôle interfacial des différents composants du brut, nous avons étudié les propriétés interfaciales des asphaltènes et maltènes pris séparément du brut.

Les asphaltènes sont des espèces amphiphiles du brut, ils sont chargés à haut et bas pH. Poteau [53] avait mesuré dans ses travaux de thèse l'évolution de la tension interfaciale pour des asphaltènes au pentane dissous dans le toluène à différentes concentrations (entre 0,01 et 1% masse/volume) pour des pH compris entre 2 et 12. Aux pH acides et basiques, les groupements fonctionnels des asphaltènes sont ionisés. Les tensions interfaciales mesurées sont plus faibles pour les pH extrêmes que pour les pH neutres (6-8). Lorsque le pH augmente, au-delà de 8, on saponifie les fonctions acides des asphaltènes, la molécule devient anionique tandis qu'à bas pH, en dessous de 6, la molécule devient cationique car les fonctions basiques portées par les asphaltènes peuvent être ionisées. Aux pH extrêmes, les groupes fonctionnels portés par les molécules d'asphaltènes deviennent ionisés ce qui accroît leur affinité pour l'eau et améliore leur activité interfaciale. Les tensions interfaciales mesurées à pH 11 et 12 sont plus basses qu'à pH 2 et 3. Les asphaltènes chargés négativement sont donc plus interfacialement actifs que les asphaltènes cationiques. D'autre part, plus la concentration en asphaltènes augmente et plus la tension interfaciale est basse.

Nous avons également étudié l'évolution de la tension interfaciale à l'équilibre en fonction du pH de la phase aqueuse pour 5 wt% d'asphaltènes au pentane dissouts dans le xylène (Figure 41). Nous avons fait le choix du xylène comme solvant de dilution à la place du toluène, car il présente moins de risques pour la santé et ne change pas les propriétés interfaciales des espèces du brut.

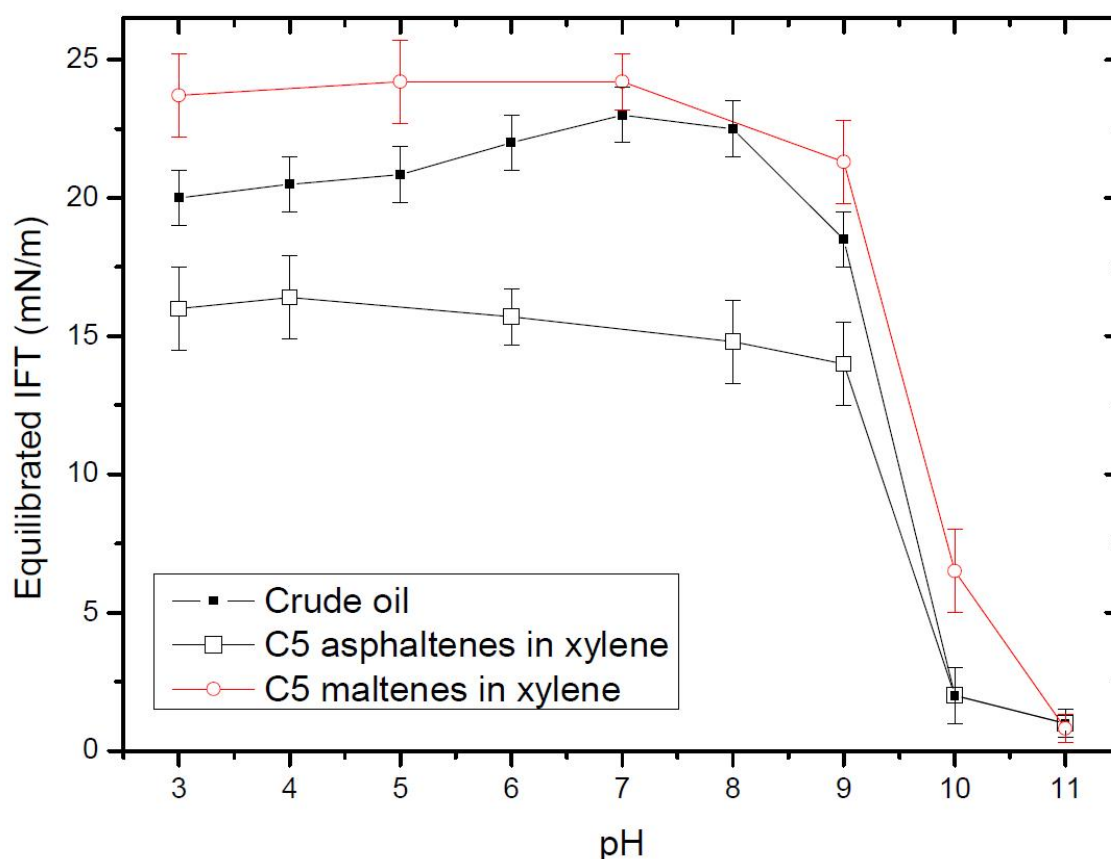


Figure 41 : Évolution de la tension interfaciale en fonction du pH pour le brut, 5 wt% de C5 asphaltènes dissouts dans le xylène et 24,5 wt% C5 maltènes dissouts dans le xylène

La tension interfaciale des asphaltènes modèles (~16 mN/m) varie très peu pour des pH compris entre 3 et 9. La tension interfaciale diminue fortement à partir de pH 10. Nous retrouvons le même comportement que celui observé par Poteau pour les pH basiques tandis que pour les pH acides et neutres la différence est moins marquée. Nous mesurons des tensions interfaciales proches pour les asphaltènes non ionisés ($6 < \text{pH} < 8$) et les asphaltènes cationiques ($\text{pH} < 4$). Lorsque l'on compare les tensions interfaciales des asphaltènes modèles à celles du brut, on constate qu'elles sont du même ordre de grandeur pour les pH basiques supérieurs à 9 tandis que les tensions interfaciales sont supérieures dans le cas du brut (~21 mN/m) pour $\text{pH} < 10$.

Dans le cas des maltènes, extraits au pentane et dissouts dans le xylène, la tension interfaciale diminue aussi à partir de pH 10, à cause de l'ionisation des acides naphthéniques qui sont en grande quantité dans les maltènes. Pour $\text{pH} < 7$, la tension interfaciale est quasiment constante à environ 24 mN/m. Il n'y a pas de diminution de la tension interfaciale aux pH acides donc pas d'espèces cationiques, formées à partir des maltènes, à l'interface. La tension interfaciale est imposée par les espèces non ionisées des maltènes à l'interface pour $\text{pH} < 7$.

Pour des $\text{pH} < 9$, les asphaltènes sont les espèces les plus actives à l'interface car ils permettent d'obtenir les tensions interfaciales les plus basses. Cependant, pour cette gamme de pH, la tension interfaciale mesurée pour le brut est supérieure à celle des C5 asphaltènes et inférieure à celles des C5 maltènes. Il est probable que dans le brut les asphaltènes soient "peptisés" par les maltènes et ils ont donc moins d'affinités pour l'interface. Ce qui explique cette différence de tensions interfaciales entre le brut et les C5 asphaltènes dans le xylène. A partir de pH 10, les tensions interfaciales diminuent fortement pour les trois systèmes. Nous allons étudier le comportement dynamique interfacial à pH 11 de ces trois systèmes (Figure 42).

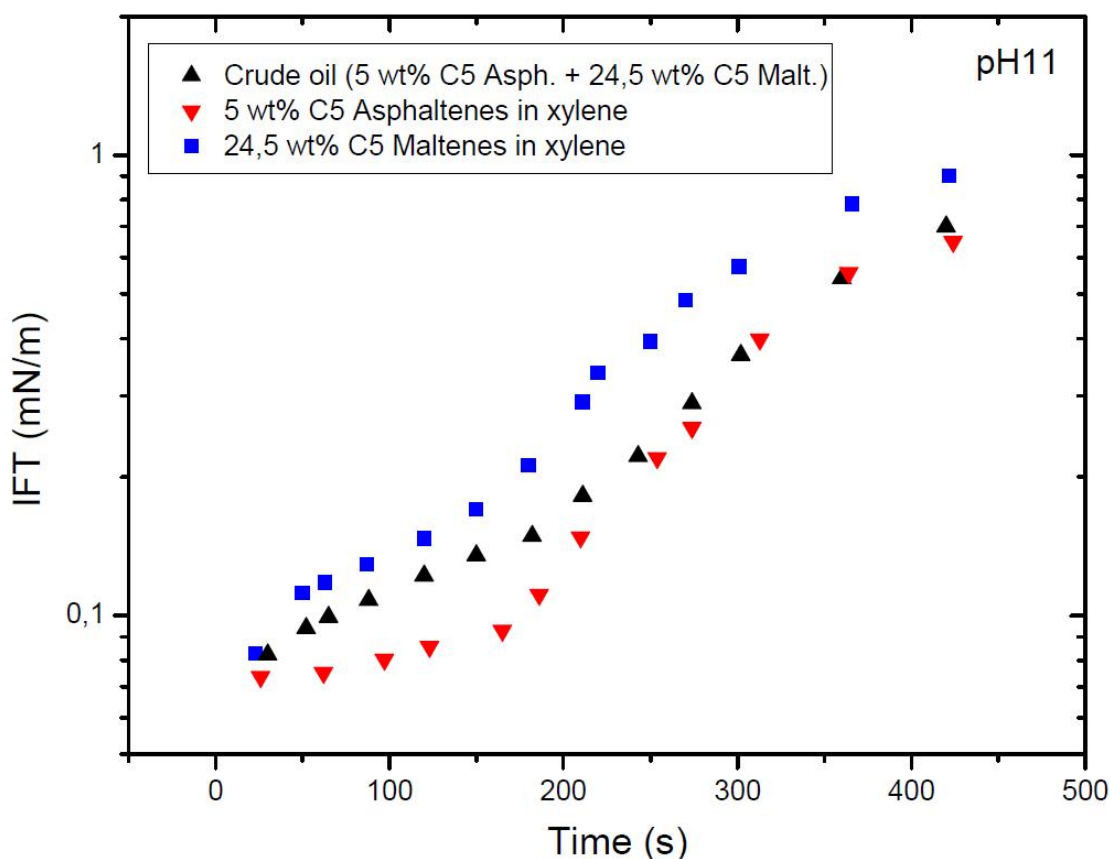


Figure 42 : Évolution de la tension interfaciale en fonction du temps à pH 11 pour le brut, 5 wt% C5 asphaltènes dans le xylène et 24,5 wt% C5 maltènes dans le xylène.

Les tensions interfaciales sont mesurées à l'aide de la goutte tournante car elles sont inférieures à 2 mN/m. L'instant $t=0$ ne correspond pas à la mise en contact des phases huiles avec l'eau car nous observons les mêmes phénomènes que ceux décrits précédemment à la Figure 31. Dans le capillaire de l'appareil à goutte tournante, la goutte se sépare naturellement en plusieurs petites gouttes, cette émulsification spontanée est le résultat de tensions interfaciales très basses dès que les deux phases sont en contact. Après cette fragmentation, les tensions interfaciales des trois systèmes augmentent avec le temps. Au bout de 400 secondes, les tensions interfaciales sont relativement stables. Le brut et les C5 asphaltènes ont des tensions interfaciales proches de l'ordre de 0,7 mN/m tandis que les C5 maltènes ont une tension interfaciale légèrement supérieure, de l'ordre de 1mN/m.

Il devient compliqué de mesurer la tension interfaciale lorsqu'elle atteint la valeur de 1 mN/m car la goutte dans le capillaire s'allonge difficilement et des vitesses de rotation supérieures à 10^4 rpm doivent être appliquées. Ces fortes vitesses de rotation entraînent une forte instabilité de la goutte dans le capillaire, l'usure rapide des joints de palier de l'appareil mais également l'apparition de bulles d'air qui viennent se coller aux gouttes d'huile ce qui impacte la mesure de la tension interfaciale. L'incertitude sur la mesure de tension interfaciale à partir de 1mN/m dans la goutte tournante est donc grande. De plus, la mesure ne peut s'effectuer à l'aide de la goutte montante car il est difficile de descendre en dessous de 3 mN/m, la goutte se détachant systématiquement du capillaire au bout d'un temps relativement court. Nous ne pouvons donc que proposer une valeur approchée de la tension interfaciale lorsqu'elle est située entre 1 et 3 mN/m. Dans le cas de nos trois systèmes la tension interfaciale peut continuer à augmenter au-delà de 1mN/m mais ne nous pourrions pas en donner de valeur. Nous avons donc décidé d'arrêter la mesure de tension interfaciale lorsqu'elle atteint cette valeur limite afin d'avoir une bonne comparaison de l'évolution de la tension interfaciale aux temps courts.

Nous pouvons conclure de l'observation de la Figure 42 que les asphaltènes et les maltènes ont un comportement interfacial très proche de celui du brut à pH11. Observons maintenant comment évolue la tension interfaciale en présence de SDBS à pH11 pour les trois systèmes précédemment étudiés (Figure 43). En présence de SDBS, la tension interfaciale a la même dynamique pour les trois systèmes, elle diminue au cours du temps. Au bout de 500 secondes, la tension interfaciale est de l'ordre de $4 \cdot 10^{-4}$ mN/m pour le brut, 10^{-3} mN/m pour les C5 asphaltènes et $3 \cdot 10^{-3}$ mN/m pour les C5 maltènes. Il y a donc un ordre de grandeur de différence entre la tension interfaciale du brut et celle des C5 maltènes, ce qui signifie bien

que les acides naphthéniques contenus dans les maltènes ne sont pas les seules espèces responsables de la réduction de la tension interfaciale. Nous ne pouvons négliger la contribution des asphaltènes anioniques à la tension interfaciale. Dans le cas du brut, c'est l'équilibre à l'interface des naphthénates et des asphaltènes avec le SDBS qui va permettre d'obtenir des tensions interfaciales beaucoup plus basses que celles mesurées pour les huiles modèles où les différents composants du brut sont pris séparément.

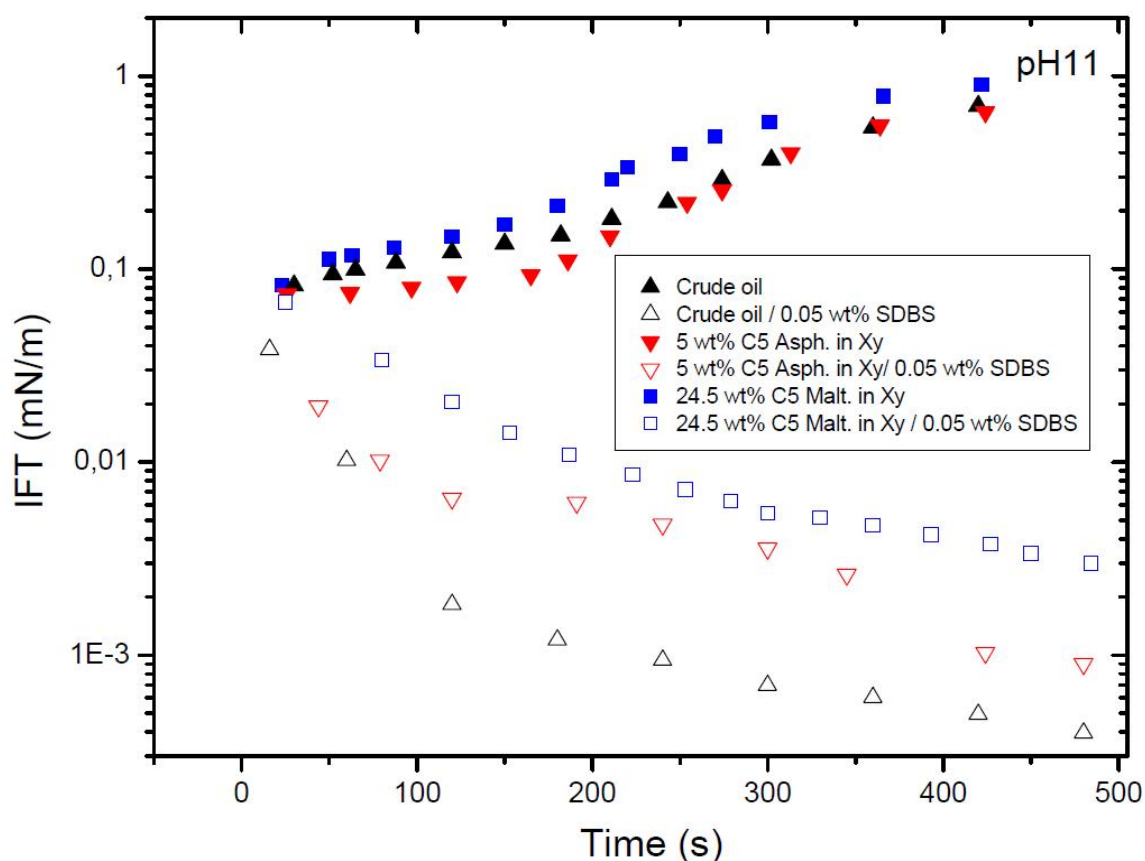


Figure 43 : Évolution de la tension interfaciale en fonction du temps à pH 11 en présence de SDBS pour le brut, 5 wt% C5 asphaltènes dans le xylène et 24,5 wt% C5 maltènes dans le xylène.

Nous avons également observé que l'évolution de la tension interfaciale entre les huiles (brut ou asphaltènes/maltènes dans le xylène) et l'eau (avec ou sans SDBS) est accompagnée d'une coloration de la phase aqueuse à pH11. Ceci est une indication de transferts de masse de l'huile vers l'eau pour les acides naphthéniques et aussi pour les asphaltènes. Nous tenterons d'éclaircir ce point dans le chapitre suivant en étudiant les transferts de masse pour les maltènes et les asphaltènes.

Pour connaître l'influence des asphaltènes sur la tension interfaciale en présence de 0,1 wt% SDBS à pH11, nous avons fait varier la concentration en asphaltènes dans l'huile modèle ainsi que dans le cas du brut en augmentant le facteur de dilution du brut dans le toluène (Figure 44). La tension interfaciale mesurée pour le brut est toujours plus faible que celle des asphaltènes modèles. Nous observons que plus la concentration en asphaltènes diminue et plus l'écart de tension interfaciale mesuré entre le brut et les asphaltènes modèles est grand. Pour une concentration inférieure ou égale à 1 wt% en asphaltènes, les asphaltènes seuls ne suffisent pas à expliquer le comportement de la tension interfaciale dans le cas du brut. L'importante différence des valeurs de tensions interfaciales montre que le rôle des acides contenus dans les maltènes ne peut être négligé.

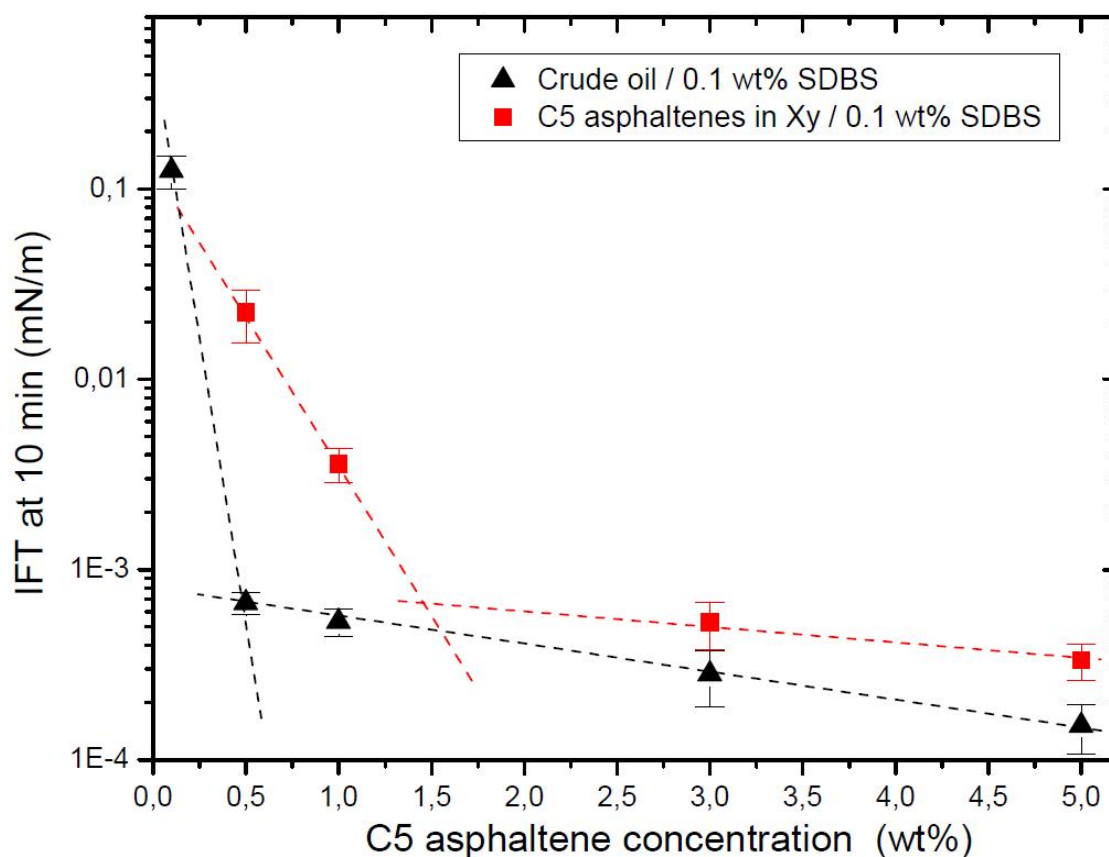


Figure 44 : Tension interfaciale à l'équilibre en fonction de la concentration en asphaltènes pour le brut dilué et une huile modèle de C5 asphaltènes dissouts dans le toluène en présence de SDBS à pH11.

Au-delà d'une concentration de 1,5 wt% en asphaltènes, les tensions interfaciales du brut et des asphaltènes modèles sont très proches et varient très peu avec l'augmentation de la concentration en asphaltènes. En présence d'une concentration en SDBS de 0,1 wt% (au-delà de la cmc) à pH11, il semble que la cmc des C5 asphaltènes soit de 1,5 wt% tandis qu'elle est

de 0,5 wt% pour le brut [94, 95]. Au-delà de 1,5 wt% d'asphaltènes, une huile ne contenant que des asphaltènes permet de modéliser le comportement du brut.

En résumé, le brut lourd qui contient 5 wt% d'asphaltènes peut être modélisé par un mélange d'acides et d'asphaltènes pour des $\text{pH} < 10$ et par les asphaltènes seuls pour $\text{pH} > 10$. Cela équivaut à avoir des espèces avec des pK_a variables ou des espèces amphotères.

4 Étude des transferts de masse entre le brut et l'eau

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence d'alcalins et de tensioactif anionique synthétique change le comportement de la tension interfaciale et donc les équilibres qui se font entre l'eau et le brut à l'interface mais aussi les transferts de masse entre les espèces du brut qui migrent vers l'eau. Les bruts lourds contiennent une grande quantité d'espèces acido-basiques qui en contact d'une phase aqueuse vont se partager entre le brut et l'eau. Le pH initial de l'eau (pH_i) va évoluer en fonction de la quantité d'acides gras qui va se transférer entre les deux phases. Le pH final (pH_f) de l'eau en contact avec le brut sera donc différent du pH initial de l'eau. L'évolution du pH de la phase aqueuse permet donc de quantifier les échanges entre le brut et l'eau. Nous verrons dans cette partie de la thèse comment le pH de la phase aqueuse influence le transfert des espèces acido-basiques du brut.

4.1 Évolution du pH du système avec le temps

Pour déterminer expérimentalement l'évolution du pH du système, nous avons mélangé un volume de brut V_o avec un volume V_w d'eau de pH_i fixé soit par dissolution d'acide chlorhydrique HCl ou de soude NaOH dans l'eau. Puis à l'aide d'une électrode de pH nous avons mesuré la valeur du pH à différents temps du système en le laissant sous agitation mécanique. L'électrode est retirée de l'émulsion entre chaque mesure afin de la nettoyer et éviter qu'elle s'encrasse faussant ainsi les valeurs de pH obtenus.

Dans la figure suivante, nous pouvons observer l'évolution du pH du système au cours du temps pour deux pH initiaux 9 et 11 à deux fractions volumiques en brut différentes 5% et 50% en présence ou non de SDBS (Figure 45). Une faible quantité de brut dilué ($\phi_{oil} = 5\%$) dans le système n'a qu'une faible influence sur l'évolution du pH quand le pH initial est fortement alcalin. On remarque une nette diminution du pH au cours du temps lorsque le pH initial est de 9. Pour le système contenant beaucoup plus de brut dilué ($\phi_{oil} = 50\%$), nous observons une diminution du pH de 2,5 unité pour un $pH_i=11$ et une diminution de 3 unités pour un $pH_i=9$. Il y a donc un effet des espèces qui sont transférées depuis le brut vers l'eau sur le pH final. La diminution du pH traduit que les espèces acides du brut s'ionisent dans l'eau pour donner des carboxylates et des ions H_3O^+ . Plus il y a de brut dans le système et plus il y a d'espèces acides qui peuvent être transférées et ainsi abaisser le pH en s'ionisant. Le brut se comporte donc comme un mélange d'acides organiques qui peuvent partiellement être solubles dans l'eau.

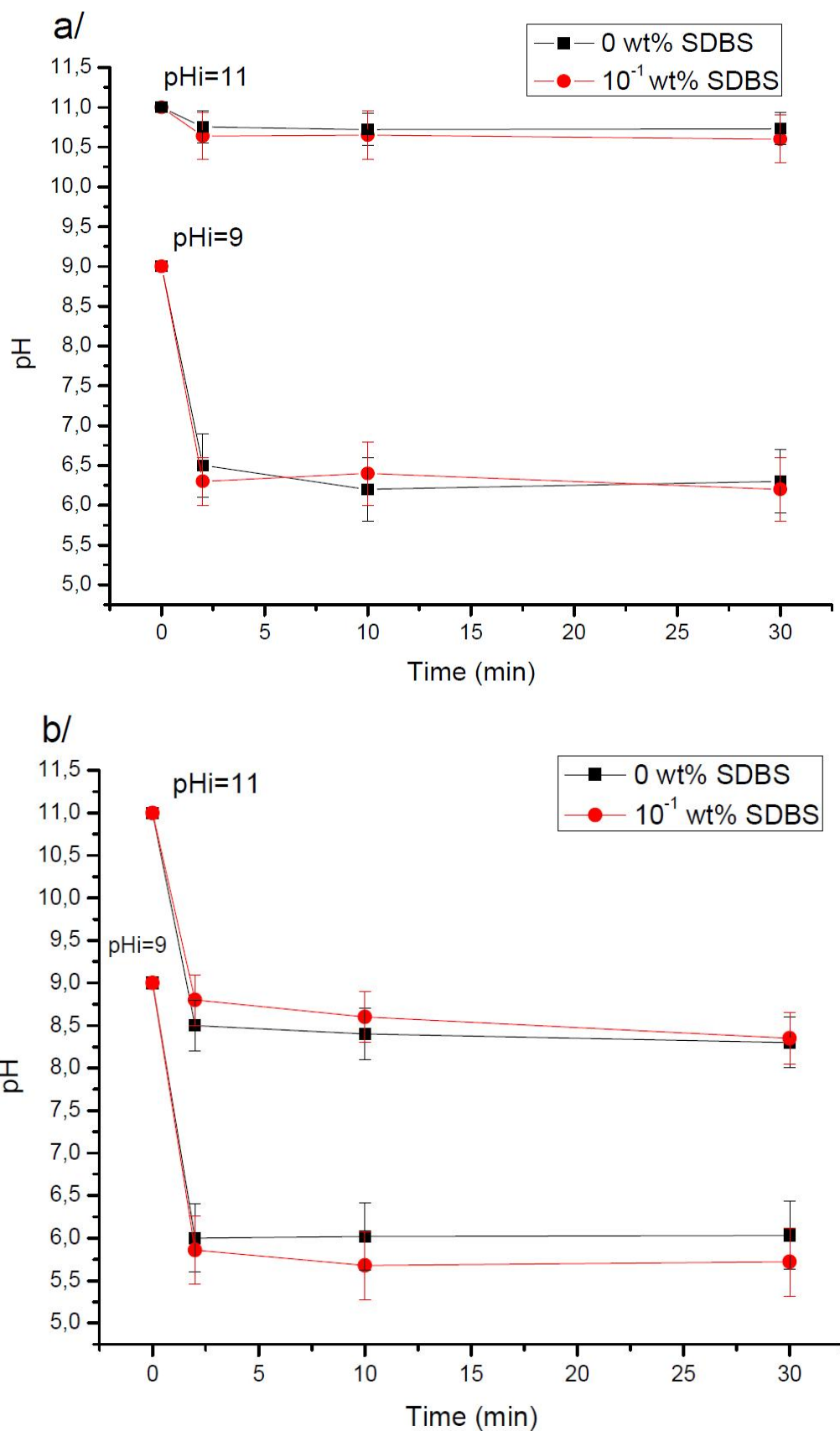


Figure 45 : Évolution du pH de la phase aqueuse du système eau/brut en fonction du temps avec et sans SDBS pour deux teneurs en brut différentes a) $\varphi_{oil} = 5\%$ et b) $\varphi_{oil} = 50\%$.

La présence de SDBS ne semble pas avoir d'influence, ni sur la cinétique d'évolution du pH ni sur la valeur d'équilibre final du pH obtenu. Au bout de 30 minutes le pH s'est stabilisé dans tous les cas. Qu'il y ait peu d'espèces transférables ($\phi_{\text{oil}} = 5\%$) ou beaucoup ($\phi_{\text{oil}} = 50\%$) les cinétiques de transfert sont rapides. Afin d'être sûrs que tous les systèmes que nous allons étudier soient à l'équilibre, nous attendrons 1 heure avant de mesurer la valeur de pH, que nous nommerons pH final (pH_f) car il correspondra à la valeur d'équilibre.

Nous travaillerons dans la suite avec des fractions volumiques en brut inférieures à 50% car les systèmes très concentrés en brut provoquent des erreurs sur la précision des mesures de pH à cause d'une trop grande quantité de matières organiques qui se déposent sur les parois de l'électrode. Les résultats expérimentaux obtenus correspondent à la valeur moyenne d'au moins 2 essais effectués sur des échantillons différents. L'incertitude est plus grande pour des mesures de pH dans des systèmes contenant du brut ou de l'huile, la mesure de pH ayant plus de difficultés à se stabiliser. Il faut donc répéter les mesures pour s'assurer d'une bonne reproductibilité des valeurs obtenues.

4.2 Évolution du pH_f du brut dilué

Pour quantifier l'influence du transfert des espèces du brut vers l'eau, nous avons fait varier la fraction volumique en brut dans l'émulsion pour des pH_i compris entre 3 et 11 (Figure 46). Pour $\text{pH}_i < 5$, nous avons $\text{pH}_i = \text{pH}_f$, le pH est imposé par la concentration en ions H_3O^+ initialement introduits dans l'eau. Il n'y a aucun effet de la présence du brut sur le pH du système ce qui implique que peu d'espèces acido-basiques ont été transférées du brut vers l'eau.

A partir de $\text{pH}_i > 5$, nous observons une diminution du pH_f par rapport au pH_i . Pour $5 < \text{pH}_i < 9$ nous avons un pallier où le $\text{pH}_f < \text{pH}_i$ reste pratiquement constant, correspondant à une zone tampon de pH. Dans cette zone les espèces du brut qui ont été transférées vers l'eau vont s'ioniser et tamponner le pH.

De nombreux auteurs ont montré que les bruts lourds acides se comportent comme une huile contenant un mélange d'acides gras de tailles et de pK_a différents. L'ensemble de ces acides sont appelés acides naphthéniques. Ces acides naphthéniques, notés RCOOH , ont un pK_a autour de 5 et peuvent se partager entre l'huile et l'eau.

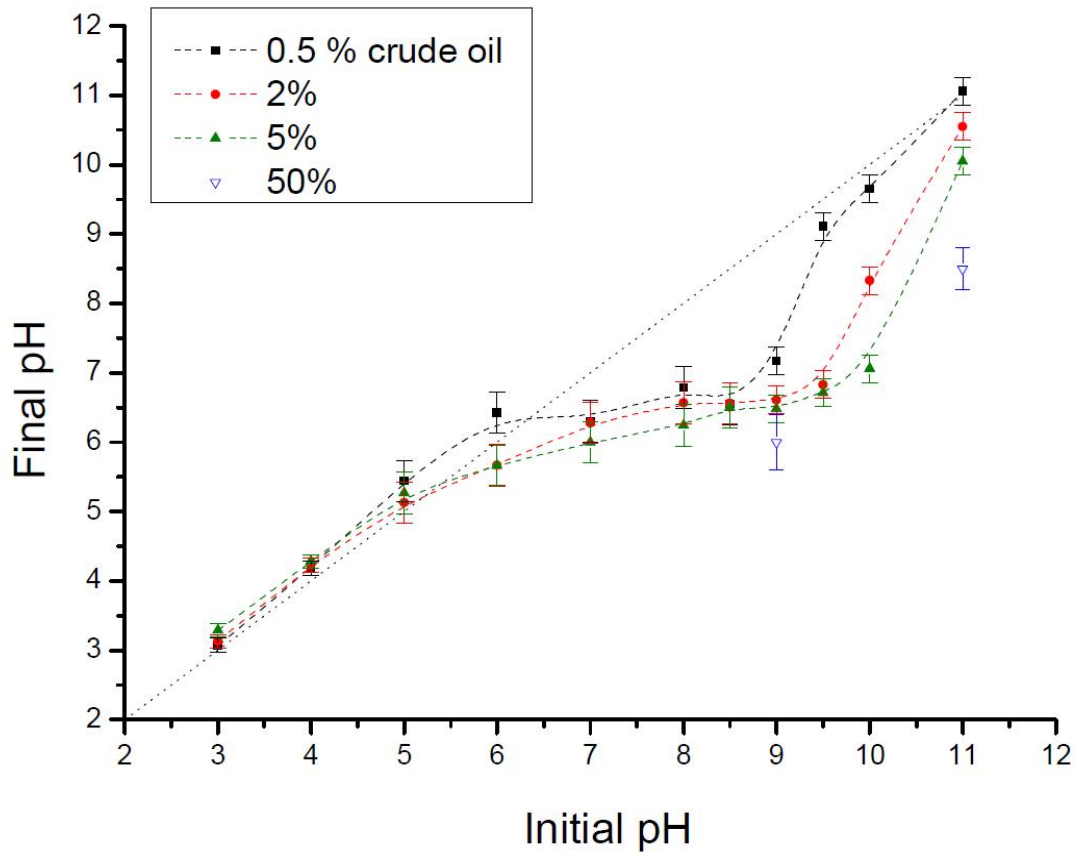


Figure 46 : Évolution du pHf en fonction du pHi pour différentes fractions volumiques en brut dilué

Lorsque le brut est en contact avec une phase aqueuse, une partie des acides naphténiques du brut va se solubiliser dans l'eau (voir modèle détaillé plus loin). Les acides naphténiques dissouts dans l'eau vont ensuite se dissocier dans l'eau, leur concentration dépend du pH de la solution aqueuse (Figure 47). Lorsque le pH de l'eau est inférieur au pK_{a-1} , les acides non ionisés $RCOOH_w$ prédominent et pour des pH supérieurs au pK_{a+1} ce sont les carboxylates $RCOO^-_w$ qui prédominent. Entre $pK_{a-1} < pH < pK_{a+1}$, les deux espèces sont dans des concentrations proches.

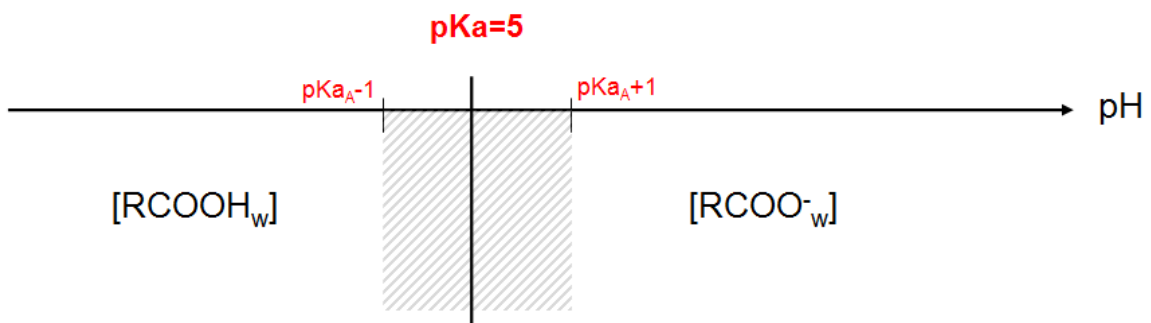
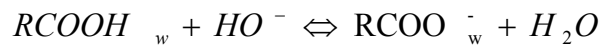


Figure 47 : Diagramme de prédominance des acides naphténiques

En milieu basique ($pH_i > 7$), les $RCOOH_w$ vont fortement réagir avec les ions HO^- pour donner une plus grande quantité de carboxylates suivant l'équation :



Le pH final diminue à cause de la diminution de la concentration en ions HO^- . La diminution de la concentration en $RCOOH_w$ dans l'eau provoque un nouveau transfert d'acides du brut vers l'eau pour rétablir les équilibres de partage. Le brut joue le rôle d'un réservoir d'acides vis à vis de l'eau.

Pour $9 < pH_i < 11.5$, le pHf augmente progressivement. Les acides sont neutralisés par les ions hydroxyde HO^- . Tous les acides qui pouvaient être transférés du brut vers l'eau ont été consommés et transformés en carboxylates.

En faisant varier la fraction volumique en brut dilué dans l'émulsion entre 0,5 et 50%, on remarque qu'il n'y a aucun effet sur le pHf pour la zone pH_i acide tandis que pour $pH_i > 7$, plus la fraction volumique en brut augmente et plus le pHf diminue. Ceci s'explique par le fait que plus d'espèces acides sont transférées du brut vers l'eau et abaissent le pHf du système.

Lorsque l'on rajoute une concentration de 0,1% SDBS dans l'eau (Figure 48), le comportement du pHf est changé aussi dans la partie $pH_i < 7$. Le pHf est cette fois supérieur au pH_i . Plus la fraction volumique en brut augmente et plus le pHf est grand. Dès $pH_i = 5$, on se retrouve à un plateau où le pHf varie très peu. Les valeurs de plateau sont plus importantes que précédemment, autour de 7, au lieu de 6 en absence de SDBS. Pour qu'il y ait une telle augmentation du pHf, il faut que suffisamment d'espèces avec des pKa bien supérieurs à 5 aient été transférées pour faire diminuer la quantité en ions H_3O^+ . Nous observons ici un effet du transfert d'espèces basiques en provenance du brut dilué qui sont favorisés par la présence de SDBS. Ces espèces basiques peuvent être des bases conjuguées des acides naphthéniques qui sont sous formes complexées $RCOO^-, Na^+$ dans le brut mais aussi des fonctionnalités basiques se trouvant sur les asphaltènes qui sont des espèces amphotères avec des pKa beaucoup plus grands.

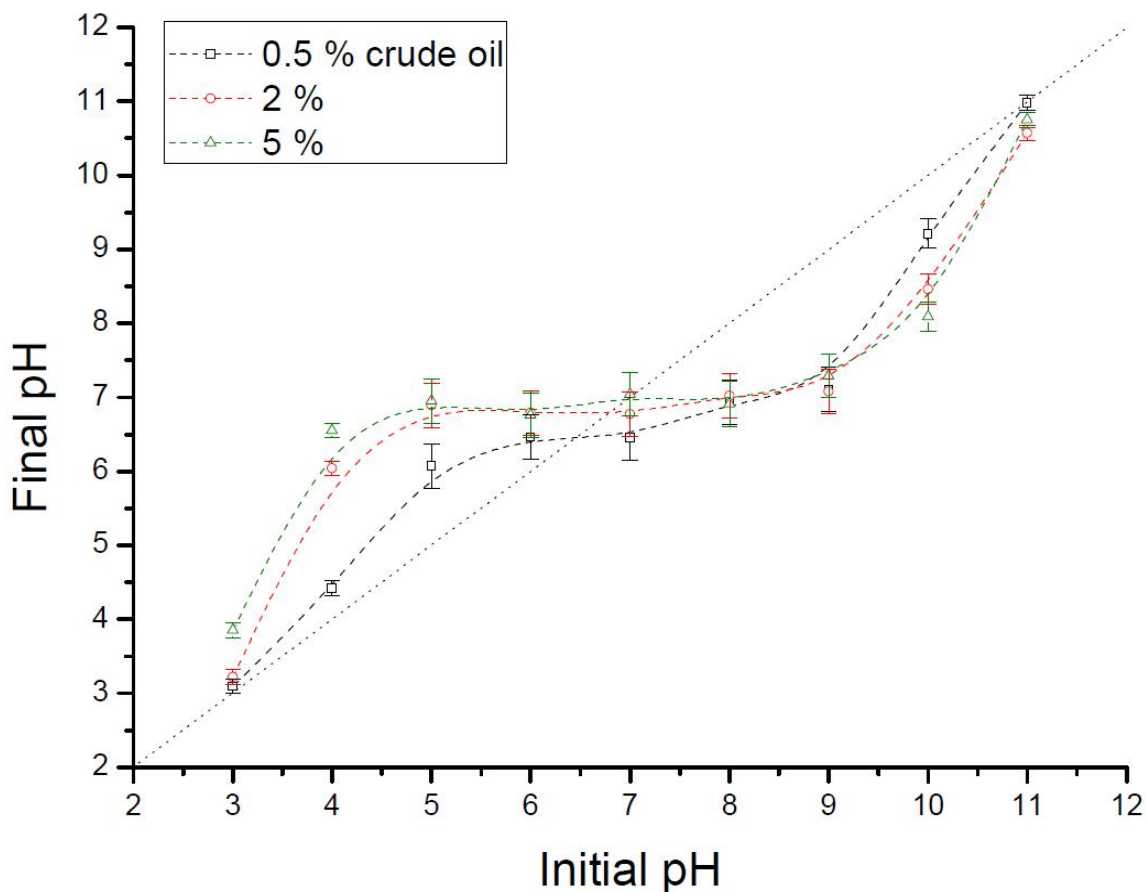


Figure 48 : Évolution du pHf en fonction du pHi pour différentes fractions volumiques en brut dilué en présence de 0,1 wt% SDBS.

Le SDBS est un tensioactif anionique, il peut donc avoir une interaction électrostatique avec des bases cationiques qui ont été transférées du brut vers l'eau. La présence d'un cycle aromatique sur la chaîne carbonée du SDBS peut également favoriser des interactions de type π - π avec les noyaux aromatiques des espèces du brut. Ces différentes interactions ont pour effet de changer les équilibres et les constantes d'équilibres des réactions possibles dans ce système et pourraient donc expliquer l'augmentation du pHf.

Cet effet d'augmentation du pHf a été observé pour une concentration en SDBS de 0,1 wt%, bien au-delà de la cmc, avec une forte quantité de micelles présente dans le système. Cependant, nous ne savons pas si cet effet de transfert de bases est lié aux micelles de SDBS car une seule concentration en tensioactif a été étudiée. Pour éclaircir ce point, nous avons donc étudié l'évolution du pHf en faisant varier la concentration en SDBS en fixant la fraction volumique de brut dilué à 5% (Figure 49).

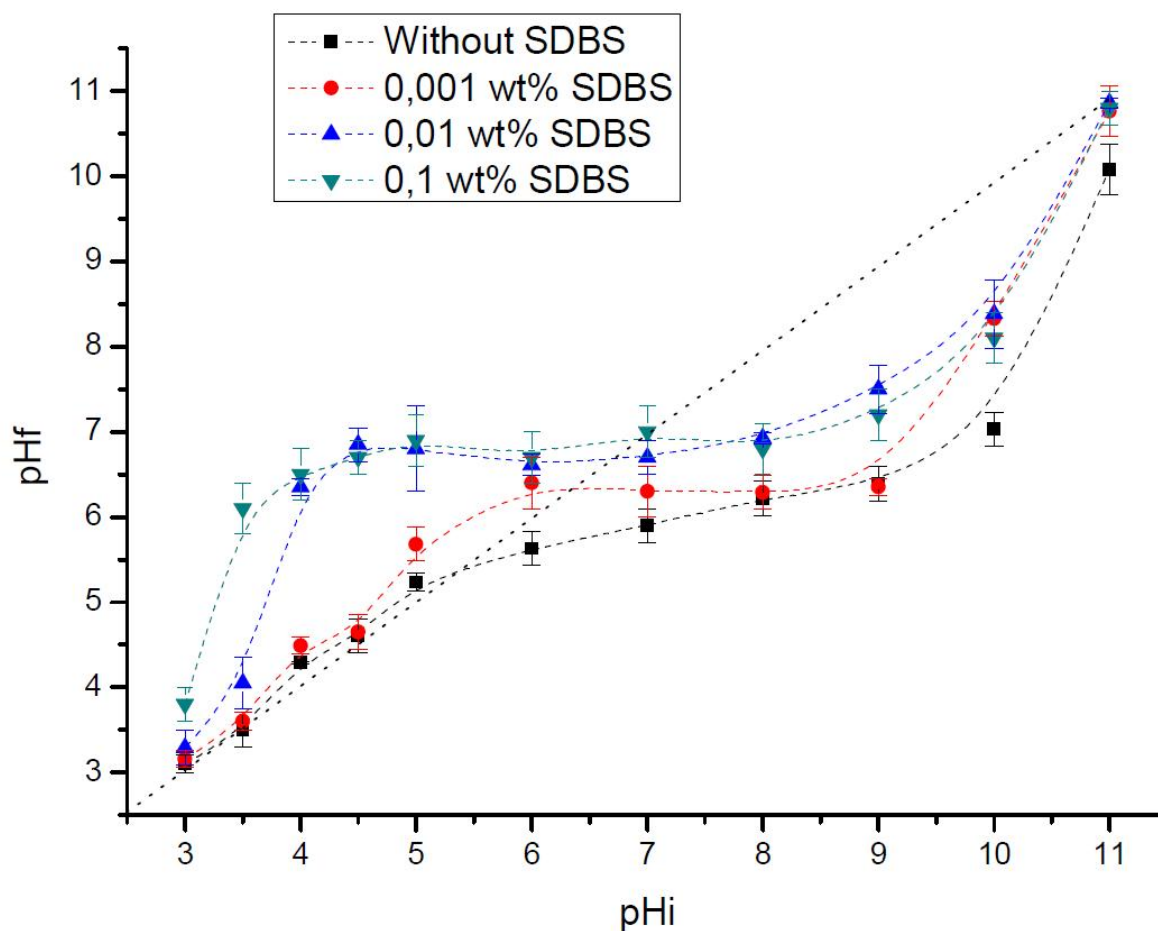


Figure 49 : Évolution du pH_f en fonction du pH_i pour différentes concentrations en SDBS pour le brut dilué

En dessous de la cmc, $\sim 0,005$ wt% SDBS, il n'y a qu'un faible effet du transfert de bases du brut sur le pH_f . Lorsque l'on augmente la concentration en SDBS au-delà de la cmc, nous avons une augmentation importante du pH_f dès $pH_i=3,5$. A $pH_i=4$, nous avons une augmentation du pH_f de plus de 2 unités par rapport à la droite $pH_i=pH_f$. Le transfert des bases du brut vers l'eau semble lié à la concentration en SDBS mais surtout à la présence de micelles au-delà de la cmc. La formation de micelles mixtes pourrait donc aussi favoriser les phénomènes de transfert en permettant de solubiliser plus facilement les espèces du brut.

Une observation de l'évolution de la coloration de la phase aqueuse en contact avec le brut en fonction du pH et de la concentration en SDBS nous permet d'en apprendre plus sur les transferts (Figure 50).

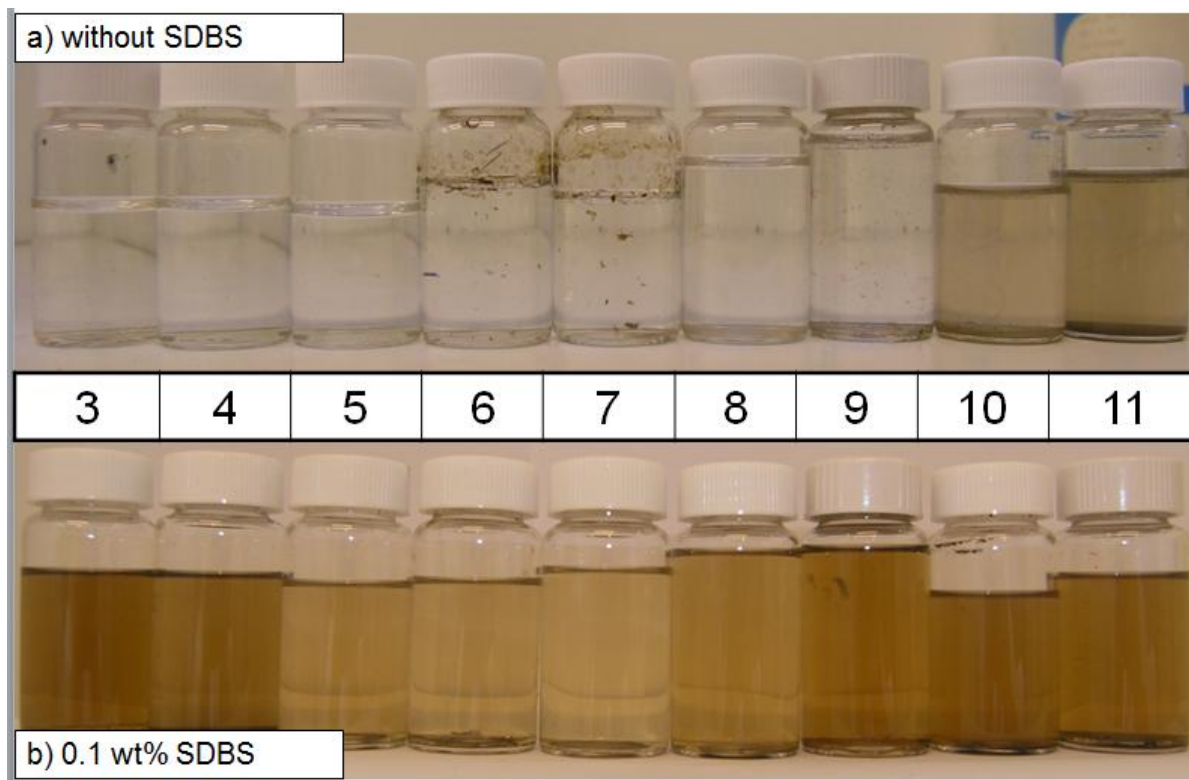


Figure 50 : Photos des solutions aqueuses à différents pH initiaux a) sans SDBS et b) avec 0,1 wt% SDBS mis en contact pendant 12 heures avec le brut

En absence de SDBS (a), le transfert entre le brut et l'eau est remarqué par une légère coloration marron de l'eau à $\text{pH} \geq 10$. L'eau reste claire pour tous les autres pH, on ne peut donc identifier de transfert des bases du brut vers l'eau pour les pH acides par cette méthode. En présence d'une concentration de 0,1 wt% SDBS (b), les transferts sont importants à pH acide et pH basique, l'eau devient plus trouble et marron quand on va vers les pH extrêmes (3 et 11). On observe bien des transferts importants à pH 3, le transfert des bases du brut a été favorisé par le SDBS. Nous avons effectivement mesuré un effet sur la tension interfaciale dans la première partie pour ces pH en présence de SDBS.

On ne peut donc négliger le transfert des bases pour expliquer le comportement d'un brut lourd en présence d'un tensioactif anionique. Pour s'assurer de l'effet des bases provenant du brut, nous allons prendre le cas d'acides naphténiques dissouts dans du xylène afin de simuler le comportement d'une huile uniquement acide en absence de bases. Nous prenons la même concentration en acide que celle du brut lourd, $\text{TAN} = 1,25 \text{ mgKOH/g}$, avec une fraction volumique de brut de 5% pour différentes concentrations en SDBS (Figure 51).

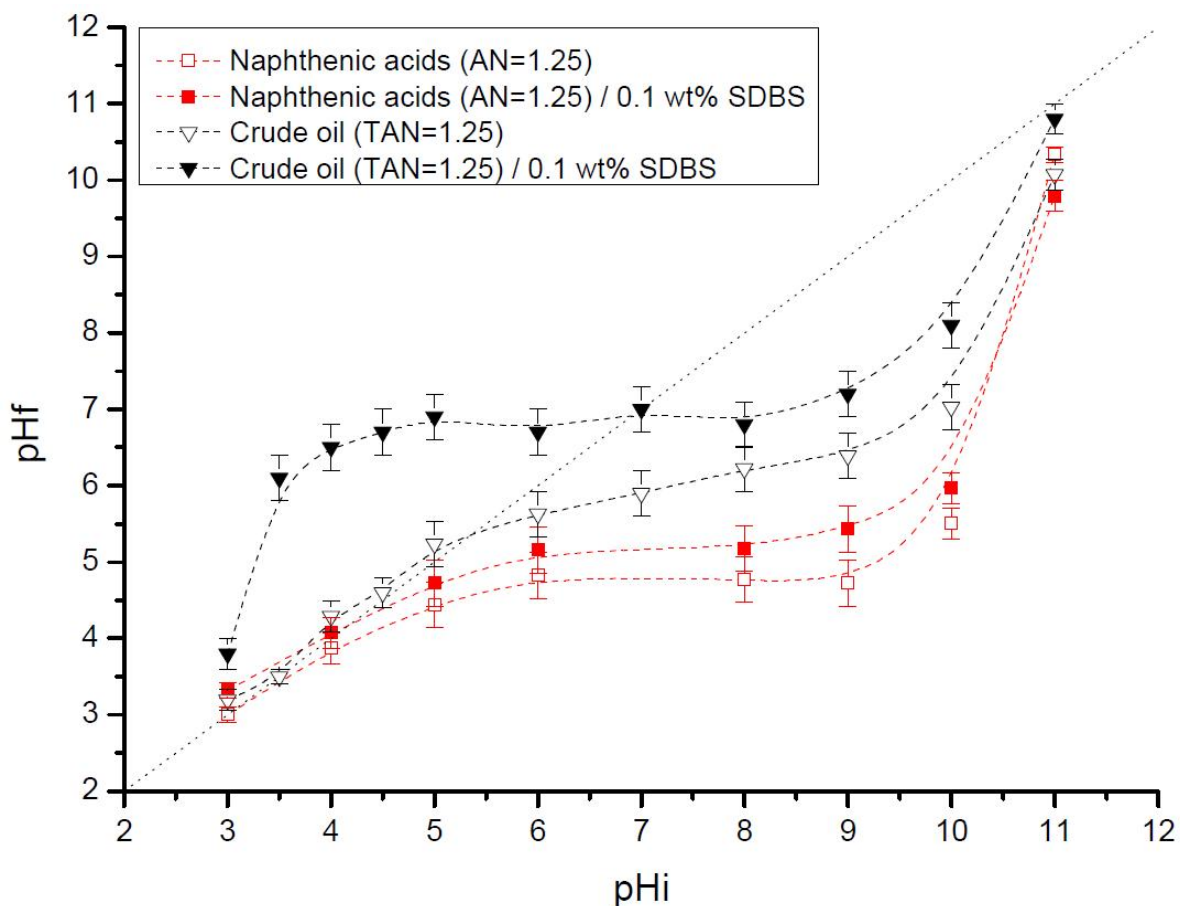


Figure 51 : Évolution du pH_f en fonction du pH_i pour différentes concentrations en SDBS pour le brut dilué et une huile modèle contenant des acides naphthéniques dissouts dans le xylène.

Les courbes obtenues pour les acides naphthéniques dissouts dans le xylène (en rouge sur la figure précédente) sont bien caractéristiques du comportement d'acides qui se transfèrent du brut vers l'eau avec un $pH_f < pH_i$. Nous observons une légère différence de valeurs des courbes avec ou sans SDBS dû principalement aux erreurs de mesures sur les valeurs de pH_f mais le pH_f n'augmente pas en présence de SDBS comme nous avons pu l'observer avec le brut dilué. En comparant courbe à courbe, le brut dilué et l'huile modèle acide sans ajout de SDBS, nous constatons une différence de la valeur du plateau de pH_f . Il est d'environ 4,5 pour les acides naphthéniques tandis qu'il est d'environ 5,5 pour le brut dilué. Cette différence d'une unité de pH au niveau du plateau, nous montre qu'on ne peut réduire le comportement global du brut dilué seulement à celui d'un mélange d'acides naphthéniques. Il y a d'autres espèces qui ont des pK_a bien plus élevés que ceux des acides naphthéniques qui sont à prendre en compte dans les transferts de masse entre le brut et l'eau.

4.3 Modélisation du transfert de masse entre l'huile réactive et l'eau

Pour modéliser les transferts de masse entre le brut dilué et l'eau, nous allons considérer le cas d'une huile qui échange des acides et des bases avec une phase aqueuse. Ce modèle nous permettra d'identifier les grandeurs thermodynamiques responsables de ces échanges et de mieux caractériser le comportement du brut.

4.3.1 Équations et données du modèle

4.3.1.1 Théorie

Généralement, la description du comportement d'un brut lourd acide en contact avec une phase aqueuse de pH variable revient à étudier l'évolution du transfert d'une espèce acide entre une phase huile et une phase eau [34, 38-40, 46]. Ces études ont montré que ce sont les acides gras dits naphéniques qui sont les espèces qui vont être principalement transférées de la phase huile à la phase aqueuse. A pH alcalin, ils s'ionisent pour donner un savon hydrophile appelé carboxylate ou savon. Cependant, nous savons que le brut lourd est également composé d'espèces basiques et ces espèces peuvent également se comporter comme des espèces tensioactives et influencer sur la valeur du pH. A pH acide, ils peuvent s'ioniser, capter un proton et donner par exemple un sel d'alkyl ammonium hydrophile également. En fonction du pH de la phase aqueuse, nous pouvons avoir à faire à des systèmes plus ou moins complexes comprenant plusieurs équilibres différents.

Afin d'avoir un modèle simple (Figure 52) et le plus représentatif de ce comportement plusieurs hypothèses ont été faites :

- on considère que les seules espèces acido-basiques présentes dans l'huile sont représentées par 2 couples acides-bases, un acide gras K_{aA} et une base grasse K_{aB} (amine);
- l'interface est considérée comme neutre;

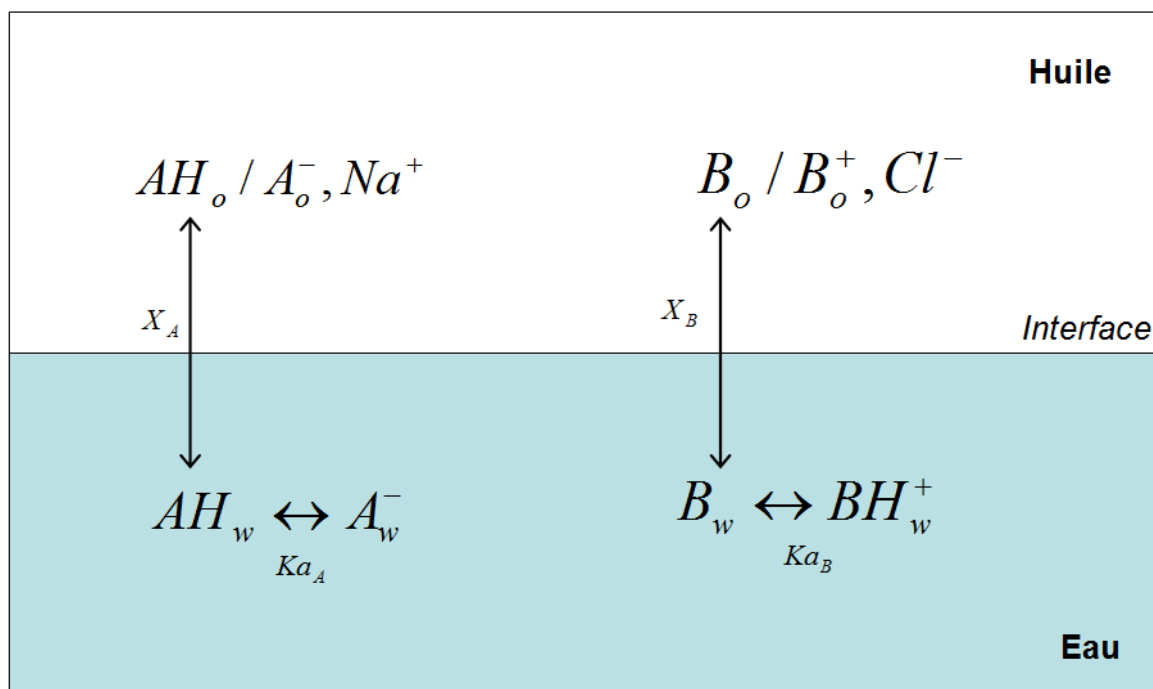


Figure 52 : Système simplifié des échanges acido-basiques entre huile et eau. Transfert d'un acide gras et d'une base grasse.

Le modèle est établi sur le partage d'un acide gras et d'une base grasse entre l'huile et l'eau
 Les constantes, notations et unités sont définies comme :

C_A, C_B : Concentrations initiales en acide et en bases dans l'huile (*mol/L*)

C_{AO}, C_{BO} : Concentrations en acide et en bases dans l'huile à l'équilibre (*mol/L*)

C_{AW}, C_{BW} : Concentrations en acide et en bases dans l'eau à l'équilibre (*mol/L*)

X_A, X_B : Coefficient de partage entre l'huile et l'eau pour l'acide (C_{AO}/C_{AW}) et pour la base (C_{BO}/C_{BW})

V : Volume total du système (*L*)

V_o, V_w : Volume en huile et en eau du système (*L*)

X_o, X_w : Fraction volumique en huile (V_o/V) et en eau (V_w/V)

n_A et n_B : quantité de matière d'acide et de base (*mol*)

Les exposants "i" et "f" font références à l'état initial et final du système.

On considère que $[AH_o] \gg [BH_o^+, Cl^-]$ et $[Na^+, A_o^-] \ll [B_o]$ pour l'état initial et final. Ce qui revient à considérer que l'acidité (TAN) et la basicité (TBN) de l'huile sont apportées

respectivement par les acides AH_o et les bases B_o . Les acides et bases conjuguées des 2 couples sont considérés comme négligeables.

Nous pouvons donc décrire comme tel l'état initial et final du système :

$$\begin{aligned} \text{État initial : } C^i_{AO} &= [AH_o]^i + [BH_o^+, Cl^-]^i \approx [AH_o]^i \\ C^i_{BO} &= [Na^+, A_o^-]^i + [B_o]^i \approx [B_o]^i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{État final : } C^f_{AO} &\approx [AH_o]^f \\ C^f_{BO} &\approx [B_o]^f \\ C^f_{AW} &= [AH_w]^f + [A_w^-]^f \\ C^f_{BW} &= [B_w]^f + [BH_w^+]^f \end{aligned}$$

Les équations considèrent le partage des espèces entre les 2 phases et leur dissociation dans la phase aqueuse :

- Bilans de matière sur les 2 couples acide-base :

$$n^i = n^f \Rightarrow n_A^i + n_B^i = n_A^f + n_B^f$$

$$V_o \cdot C^i_{AO} + V_w \cdot C^i_{AW} = V_o \cdot C^f_{AO} + V_w \cdot C^f_{AW}$$

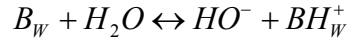
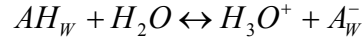
$$V_o \cdot C^i_{BO} + V_w \cdot C^i_{BW} = V_o \cdot C^f_{BO} + V_w \cdot C^f_{BW}$$

$$\text{D'où } V(1 - X_w) \cdot [AH_o]^i = V(1 - X_w) \cdot [AH_o]^f + V \cdot X_w \cdot ([AH_w]^f + [A_w^-]^f) \quad (1)$$

$$V(1 - X_w) \cdot [B_o]^i = V(1 - X_w) \cdot [B_o]^f + V \cdot X_w \cdot ([B_w]^f + [BH_w^+]^f) \quad (2)$$

avec $1 = X_w + X_o$.

- Réactions acide-base dans l'eau pour les 2 couples :



$$K_{aA} = \frac{[A_w^-]^f \cdot [H_3O^+]^f}{[AH_w]^f} \text{ et } K_{bB} = \frac{[BH_w^+]^f \cdot [HO^-]^f}{[B_w]^f} \text{ d'où}$$

$$[A_w^-]^f = [AH_w]^f \cdot 10^{pH^f - pKaA} \quad (3)$$

$$[BH_w^+]^f = [B_w]^f \cdot 10^{pKaB - pH^f} \quad (4)$$

D'après (3)→(1) et (4)→(2) on a :

$$[AH_w]^f = \frac{(1 - X_w) \cdot C_{AO}^i}{(1 - X_w) \cdot X_a + X_w (1 + 10^{pH^f - pKaA})} \quad (5)$$

$$[B_w]^f = \frac{(1 - X_w) \cdot C_{BO}^i}{(1 - X_w) \cdot X_b + X_w (1 + 10^{pKaB - pH^f})} \quad (6)$$

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

$$nNa_w^{+f} + nBH_w^{+f} + nH_w^{+f} = nCl_w^{-f} + nA_w^{-f} + nHO_w^{-f}$$

$$\Rightarrow [Na_w^+]^f + [BH_w^+]^f + [H_w^+]^f = [Cl_w^-]^f + [A_w^-]^f + [HO_w^-]^f$$

D'après (3) et (4), on a :

$$[OH_w^-]^i + [B_w]^f \cdot 10^{pKaB - pH^f} + [H_3O^+]^f = [H_3O^+]^i + [AH_w]^f \cdot 10^{pH^f - pKaA} + [OH_w^-]^f$$

D'où d'après (5) et (6), on obtient :

$$10^{pHi-14} + [B_w]^f \cdot 10^{pKaB-pHf} + 10^{-pHf} = 10^{-pHi} + [AH_w]^f \cdot 10^{pHf-pKaA} + 10^{pHf-14} \quad (7)$$

$$\Rightarrow 10^{2pHi-14} - 1 = 10^{pHi} \cdot (10^{pHf-14} - 10^{-pHf} + [AH_w]^f \cdot 10^{pHf-pKaA} - [B_w]^f \cdot 10^{pKaB-pHf})$$

En posant $F = 10^{pHi}$, on obtient l'équation du second degré : $F^2 + b.F + c = 0$;

$$\text{avec : } b = \frac{[B_w]^f \cdot 10^{pKaB-pHf} + 10^{-pHf} - 10^{pHf-14} - [AH_w]^f \cdot 10^{pHf-pKaA}}{10^{-14}} \text{ et } c = -10^{14}$$

En résolvant cette équation on obtient le pHi en fonction du pHf.

4.3.1.2 Confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux

Dans ce modèle, nous avons 5 paramètres d'entrées : pKa_A , C_A , pKa_B , C_B , X_w et 2 paramètres variables X_a et X_b .

Les paramètres d'entrées sont liés aux grandeurs physiques à prendre en compte en fonction du type d'émulsion et des propriétés de l'huile choisie.

Les pKa_A et pKa_B dépendent respectivement du type d'acide et de base présents dans la phase huile. Ces valeurs sont tabulées ou mesurées expérimentalement. Lorsqu'un mélange d'acides (ou de bases) est présent dans la phase huile on considère un pKa_A (ou pKa_B) moyen.

Les concentrations initiales en acide C_A et en base C_B dans l'huile sont directement reliées aux valeurs de TAN et de TBN. Ces valeurs sont caractéristiques des propriétés acides et basiques du brut ou des huiles modèles. Ils sont mesurés par les méthodes de Fan et Buckley [96] pour le TAN et Dubey et Doe [97] pour le TBN. Nous utiliserons désormais directement les valeurs de TAN et TBN pour le modèle au lieu des concentrations exprimées en mol/L. La conversion d'unité de l'acidité ou la basicité du brut en concentration molaire en acide ou en base en mol/L se fait par les équations décrites dans la partie matériel et méthodes.

Les coefficients de partage des acides X_a et des bases X_b dépendent à la fois du soluté présent dans l'huile mais aussi de la nature des deux solvants mis en contact. Ils ne dépendent pas du volume des phases en contact. Il est plus difficile de trouver des valeurs tabulées ou

expérimentales des coefficients de partage à cause de la grande diversité des solvants et des solutés possibles. Voilà pourquoi ils seront des paramètres ajustables dans le modèle.

Pour confronter le modèle aux résultats expérimentaux, nous allons mesurer l'évolution du pH pour un acide gras seul dilué dans le xylène d'une part et une base grasse seule diluée également dans le xylène d'autre part.

4.3.1.2.1 Les acides gras

Afin de vérifier le fonctionnement du modèle, nous prenons le cas simple d'un acide gras, acide laurique ou dodécanoïque ($pK_a=5,5$), dissout dans du xylène. Ceci permet de simuler le comportement d'une huile acide en contact avec une solution aqueuse à différents pH (Figure 53). Nous avons choisi une concentration en acide proche de celle du brut précédemment mentionné $AN=1,25$ mg KOH/g ($\sim 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et mesuré l'évolution du pHf.

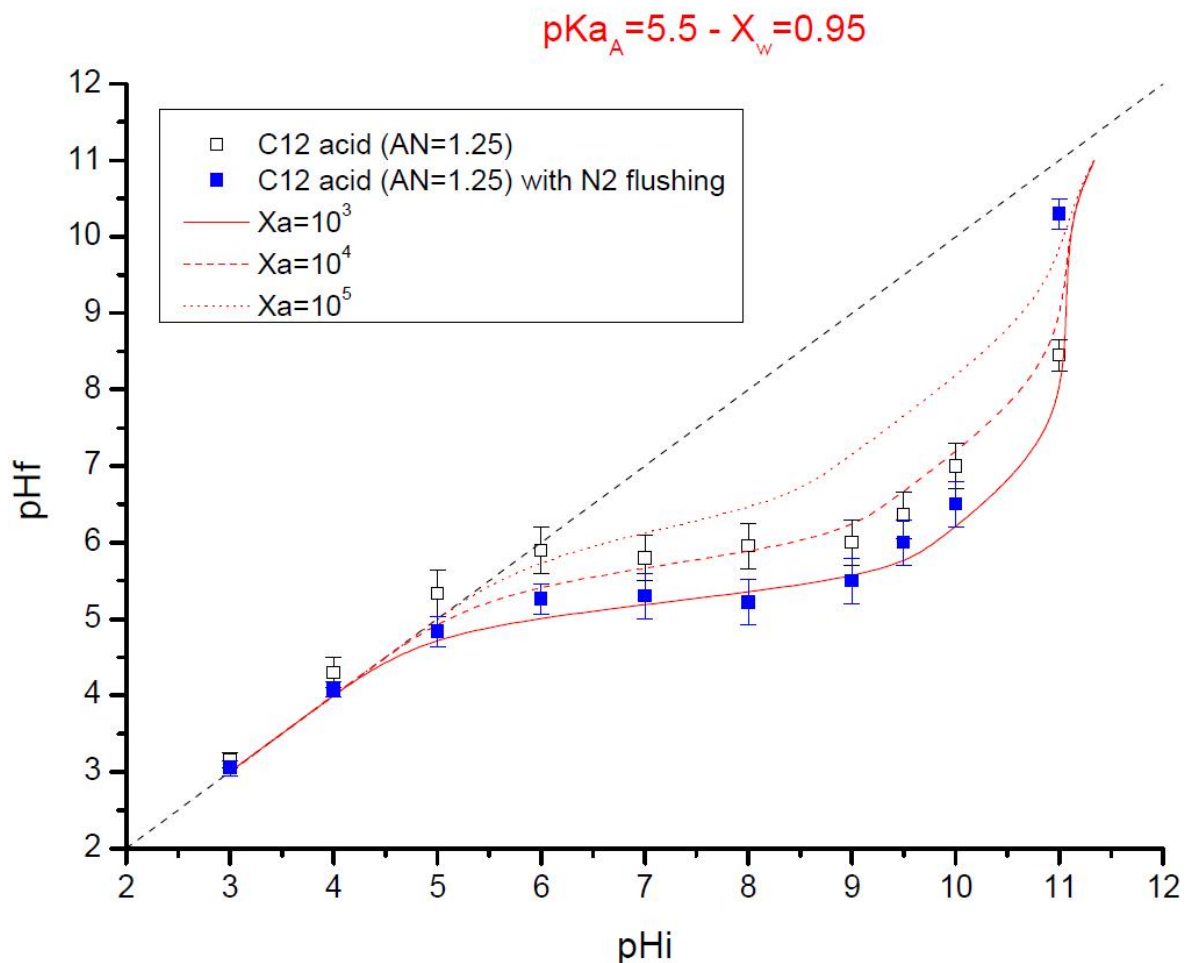


Figure 53 : Évolution du pH final en fonction du pH initial pour une huile acide
($pK_{aA}=5,5 - TAN =1,25 - pK_{aB}=0 - TBN =0 - X_w=0.95 - X_b=0$)

Nous retrouvons expérimentalement le même type de comportement que celui observé Figure 49 : une courbe de pH_f inférieur au pH_i avec un plateau aux alentours de 5,5. Côté modélisation, le pK_a et la concentration initiale d'acides étant connue, nous avons fait varier le coefficient de partage de l'acide laurique pour trouver la courbe de modélisation (en rouge) qui se rapproche le plus des points expérimentaux (carrés noirs vides). Un coefficient de partage de 10^4 permet d'avoir une bonne modélisation du système étudié, cependant nous remarquons que pour des pH_i compris entre 4 et 6 le pH_f mesuré est légèrement plus élevé que le pH_f théorique obtenu avec modèle. Ceci n'est pas physique car l'ajout d'un acide faible ne peut faire augmenter le pH du système. Cette différence pourrait venir de la dissolution du CO_2 dans l'eau pendant la période d'équilibre entre les 2 phases. L'acide carbonique a un pK_a d'une valeur de 6,4 ce qui a pour effet d'augmenter le pH de l'eau par rapport au pK_a de l'acide laurique qui est plus faible. Pour vérifier si le CO_2 dissout est bien responsable de cette augmentation de pH, nous avons mesuré l'évolution du pH_f avec un ciel d'azote continu pendant toute la durée de l'expérience (carrés bleus de la Figure 53). Nous remarquons que les valeurs de pH_f sont plus faibles dans le cas du balayage par le ciel d'azote. Les valeurs de pH_f sont cette fois toujours égales ou inférieures au pH_i , ce qui est attendu. En présence de ciel d'azote, la valeur du plateau de pH_f légèrement plus faible et peut-être modélisée avec coefficient de partage X_a de l'ordre de 10^3 au lieu de 10^4 .

La présence d'acide carbonique induit une erreur d'un ordre de grandeur sur l'estimation du coefficient de partage de l'acide X_a . Ce paramètre du coefficient de partage est donc assez sensible et nous en déterminerons plus un ordre de grandeur qu'une valeur exacte au vu des différentes approximations que nous avons fait pour le modèle.

Pour la suite des expériences nous n'utiliserons plus la méthode du balayage par ciel d'azote car la circulation d'un ciel d'azote fait également s'évaporer le solvant changeant alors la composition du système.

Notons que les résultats expérimentaux et le modèle théorique sont bien en accord pour décrire le comportement d'un acide gras dans l'huile.

4.3.1.2.2 Les bases grasses

Le brut est composé de nombreuses espèces différentes portant des fonctionnalités basiques contenant de l'azote [98]. Spido et al.[99] ont montré que ces espèces complexes ont un

comportement similaire à celui des amines grasses à l'interface lorsque l'on fait varier le pH de la solution aqueuse. Les amines grasses sont donc un bon compromis pour modéliser le comportement du brut en étudiant leur influence sur le pH de la phase eau.

Une amine présente un doublet non liant au niveau de l'atome d'azote ce qui lui confère son caractère basique. Lorsque sa chaîne carbonée fait plus de 5 atomes, elle est considérée comme grasse et très peu soluble dans l'eau. Les amines linéaires ont un pKa minimum de 10,4 (C₅-C₁₀) qui augmente très peu avec la longueur de la chaîne carbonée (C₁₀-C₁₈~10,6) tandis que les amines aromatiques ont un pKa~6 plus faible car la délocalisation du doublet non liant de l'azote vers le noyau aromatique rend les amines aromatiques moins basiques.

Dans le cas d'une amine grasse en C18, octadécylamine (pKa~10.5), avec une concentration de $2 \cdot 10^{-3}$ mol/L dans le xylène, nous obtenons le graphe ci-contre (Figure 54).

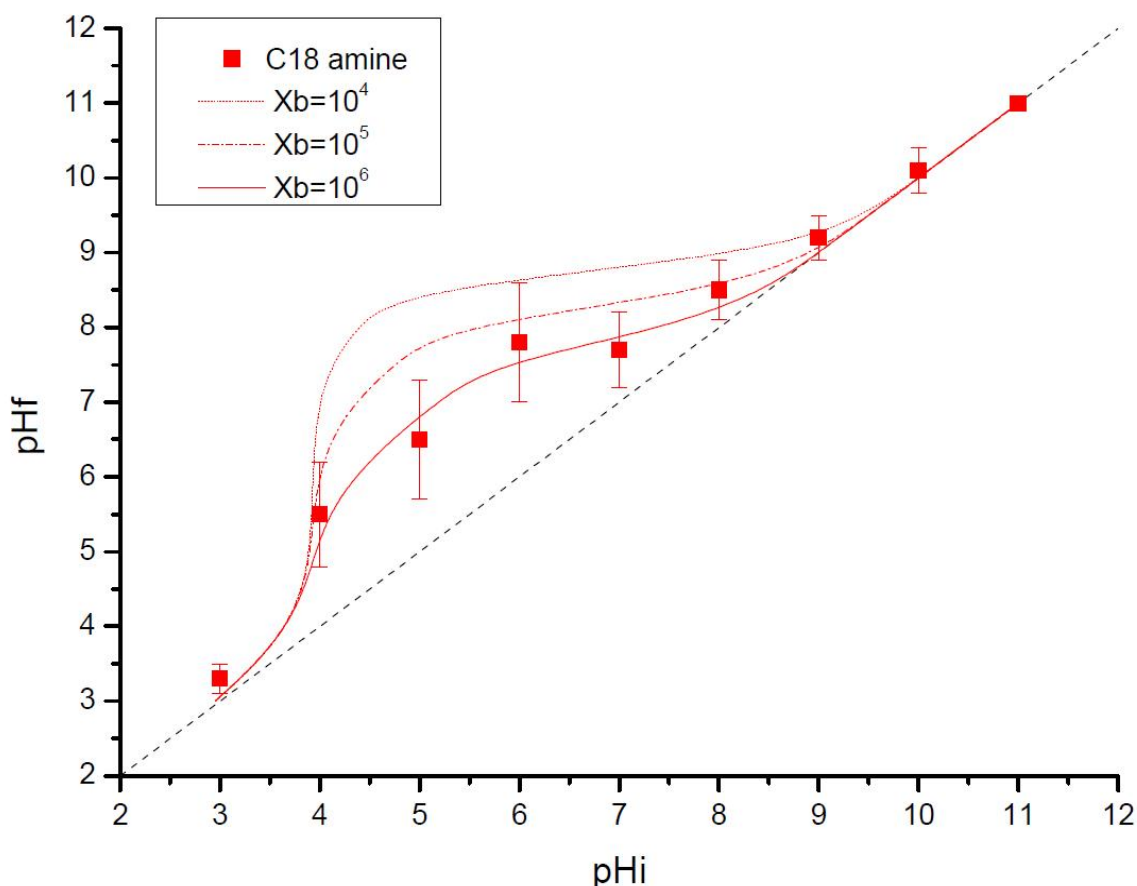


Figure 54 : Évolution du pH final en fonction du pH initial pour une huile basique (pKa_B=10,5 – TBN =0,125 – pKa_A=0 – TAN =0 – X_w=0.95 – X_a=0)

Nous observons un comportement opposé à celui d'un acide gras dans l'huile :

- $pH_i < 5$: le caractère basique est caractérisé par $pH_f > pH_i$. Les ions H_3O^+ sont consommés par l'ionisation des bases transférées. ce qui provoque une augmentation du pH_f ;
- $5 < pH_i < 9$: zone plateau autour d'un pH_f de 8,5, cette zone tampon est dominée par l'équilibre de la base faible dans l'eau;
- $pH_i > 9$: nous avons $pH_i \sim pH_f$ imposé par la base forte OH^- en plus grande concentration.

Il est à noter que la mesure des pH de systèmes eau-huile qui contiennent des amines est très délicate, probablement à cause de problèmes de mouillabilité de l'électrode de verre. L'indication du pH-mètre est très fluctuante ce qui explique les barres d'erreurs importantes obtenues à la Figure 54.

La variation du coefficient de partage de la base grasse X_b nous permet de trouver une courbe en adéquation avec les données expérimentales pour ce système. Le modèle nous permet d'approximer la valeur de X_b autour de 10^6 .

Le modèle permet également de modéliser le comportement d'une base grasse dans l'huile. Nous allons donc maintenant nous intéresser à la sensibilité de ce modèle par rapport aux différents paramètres d'entrée.

4.3.2 Étude de Sensibilité du modèle

Pour étudier la sensibilité de notre modèle nous avons fait varier plusieurs paramètres dans les cas d'un acide seul, d'une base seule et d'un mélange des deux dans l'huile. Le rapport volumique X_w de 95% entre huile et eau a été gardé constant.

4.3.2.1 Cas d'un acide seul dans l'huile :

4.3.2.1.1 Influence du pK_a , du TAN et de X_a

Pour un brut acide ayant un TAN de l'ordre de 1, nous avons fait varier le pK_a de l'acide dissout dans l'huile entre 1 et 7 en fixant la valeur du coefficient de partage de l'acide à 1000 (Figure 55).

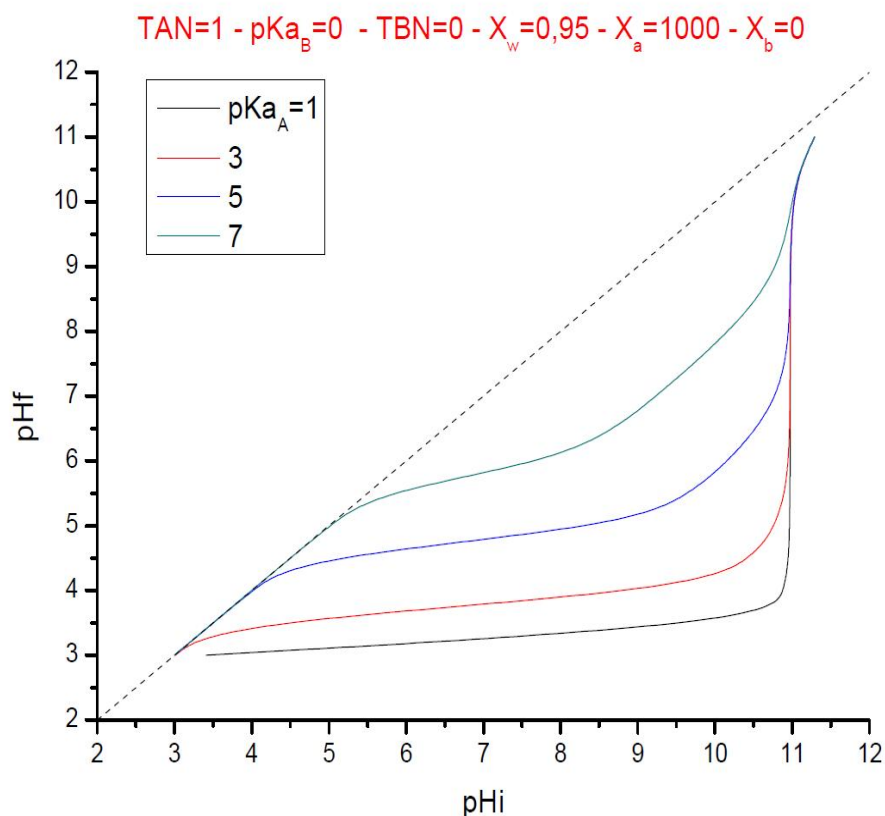


Figure 55 : Influence du pK_{aA} sur les courbes de $pH_f=f(pH_i)$

Le pK_a influence directement les courbes de pH_f en faisant varier la hauteur de la zone plateau. Plus le pK_a augmente (plus l'acide est faible), plus le plateau de pH_f est élevé. Pour des acides plus forts (pK_a faibles : 1-3), la valeur du plateau de pH_f est d'environ 3 et reste constante pour $pH_i < 10,5$. La fin du plateau se caractérise par une forte augmentation du pH_f semblable au titrage d'un acide fort par HO^- .

Pour un pK_a fixé à 5, la variation de la concentration en acide dans l'huile (TAN) entraîne une variation moins forte sur le plateau de pH_f (Figure 56). Pour une différence d'ordre de grandeur de 2 décades au niveau du TAN, il n'y a qu'une unité de différence de pH sur le plateau. Par contre la remontée vers la courbe $pH_i=pH_f$ se passe à pH_i plus élevé quand le TAN augmente.

Le coefficient de partage de l'acide entre l'huile et l'eau joue également sur la valeur du plateau de pH_f (Figure 57). Plus X_a est grand, moins il y a d'acides qui sont transférés de l'huile vers l'eau, et plus le plateau est élevé.

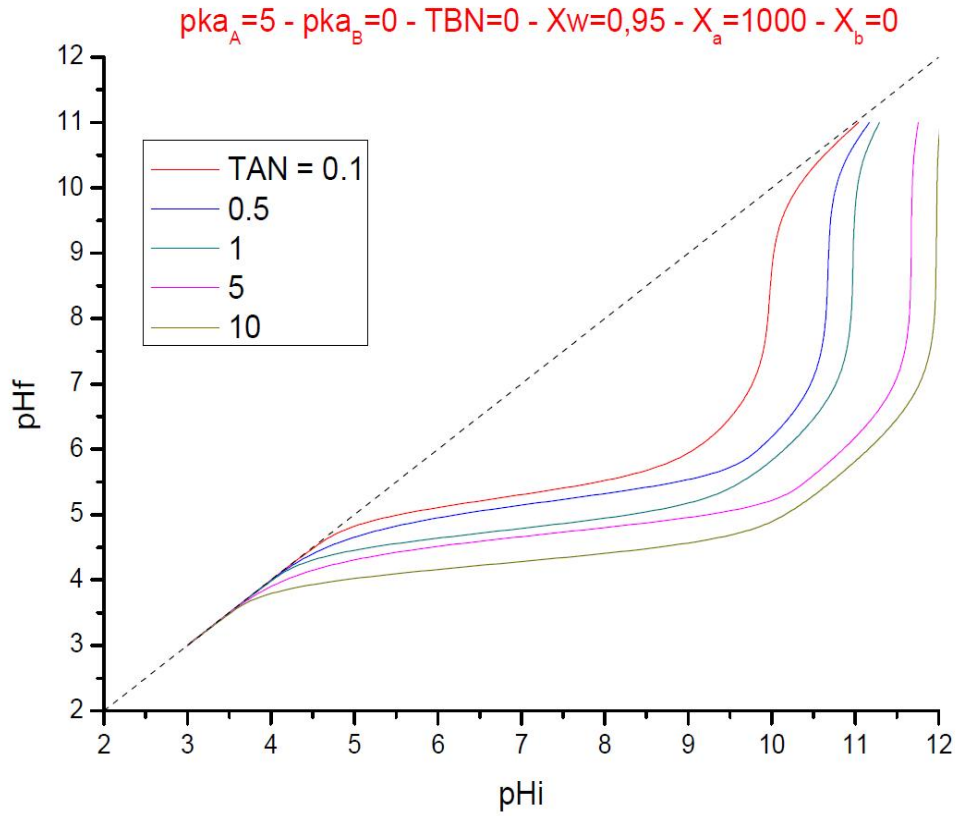


Figure 56 : Influence du TAN sur les courbes de $pH_f=f(pH_i)$

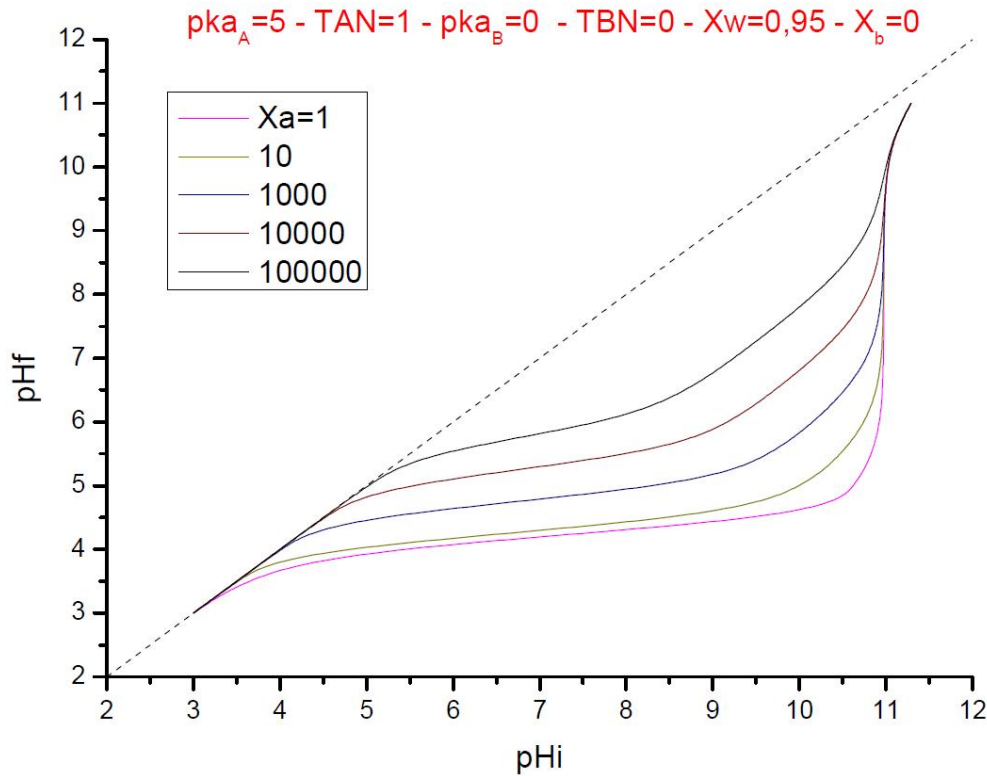


Figure 57 : Influence du X_a sur les courbes de $pH_f=f(pH_i)$

4.3.2.1.2 Sensibilité des paramètres du modèle

Pour quantifier l'influence de ces 3 paramètres sur l'évolution du pHf, nous allons étudier l'influence de la sensibilité [100] de ces paramètres d'entrées en calculant l'indice de sensibilité qui est obtenu d'après la formule suivante :

$$IS = \frac{\frac{S_2 - S_1}{S_{moy}}}{\frac{E_2 - E_1}{E_{moy}}}$$

où IS est l'indice de sensibilité de la sortie du modèle, E_1 le paramètre d'entrée de base, E_2 la valeur d'entrée testée, E_{moy} la moyenne entre E_1 et E_2 , S_1 et S_2 sont respectivement les sorties correspondant à E_1 et E_2 et S_{moy} est la moyenne entre S_1 et S_2 .

Cet indice permet de quantifier la sensibilité de la sortie par rapport aux variables d'entrées. Un indice de sensibilité de 1 indique que le taux de variation d'un paramètre entraîne le même taux de variation de la sortie; une valeur négative indique que l'entrée et la sortie varient en sens inverse et plus grand est l'indice en valeur absolue et plus grand est son impact sur la sortie.

Les entrées étudiées dans ce cas sont pK_{aA} , TAN et Xa. Nous prenons comme sortie la valeur du pHf quand le pHi est égal à 7 car comme nous avons pu le voir précédemment c'est la hauteur du plateau qui détermine dans la plupart des cas le comportement de la courbe. Nous représentons ci-contre (Figure 58) IS pour les 3 entrées :

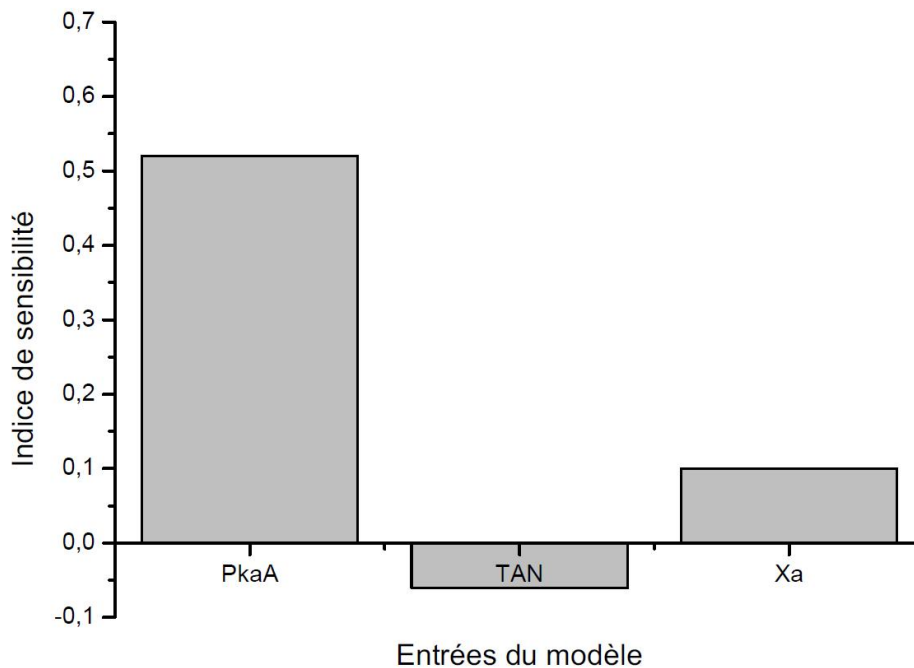


Figure 58 : Indice de sensibilité du pHf par rapport au pK_{aA} , TAN et X_a

Le pK_{aA} et X_a ont le même effet sur le pHf, une augmentation de ces 2 paramètres entraîne une augmentation de la valeur moyenne du pHf pour le plateau tandis qu'une augmentation du TAN entraîne une diminution du pHf à cause d'une plus grande quantité d'acides qui peut se transférer de l'huile vers l'eau.

Des 3 grandeurs que nous venons d'étudier le pK_{aA} est celle qui a la plus grande influence sur les valeurs de pHf au niveau du plateau. Une erreur sur l'estimation du pKa a donc plus d'influence sur la modélisation de nos systèmes. Le pKa dépend du type d'acide qui se trouve dans l'huile, or les valeurs des pKa des acides gras dans le brut varient entre 5 et 6; ce qui peut entraîner une erreur maximale d'une demie unité sur la valeur du pHf. La concentration en acide, TAN, est aussi un paramètre que l'on maîtrise bien et qui a une faible influence sur la variation des valeurs de pHf. Les valeurs de coefficients de partage des acides X_a sont par contre plus difficiles à connaître et à maîtriser pour nos systèmes, ce sera donc le paramètre que nous ferons le plus varier afin d'obtenir les courbes obtenues à l'aide du modèle les plus proches des résultats expérimentaux.

4.3.2.2 Cas d'une base seule dans l'huile

4.3.2.2.1 Influence du pK_{aB} , du TBN et de X_b

Dans le cas d'une base seule présente dans l'huile, en prenant pK_{aA} , TAN et X_a nuls et en fixant la quantité d'eau du milieu à $X_w=0,95$, nous avons étudié l'influence des paramètres d'entrée pK_{aB} , TBN et X_b .

Pour une concentration en base grasse dans l'huile, une augmentation du pK_{aB} (Figure 59) va aller vers l'augmentation de la valeur de pH_f du plateau. Car plus le pK_{aB} est grand et plus la base est forte ce qui provoque une augmentation du pH du plateau. Pour un pK_{aB} donné, une augmentation de la concentration en base dans l'huile (TBN) entraîne une augmentation du plateau également (Figure 60) car il y aura plus d'espèces basiques qui pourront être transférées de l'huile vers l'eau et donc augmenter le pH_f .

De même une augmentation du coefficient de partage X_b (Figure 61) de la base entre l'huile et l'eau entraîne une diminution de la hauteur du plateau car moins de bases vont se transférer vers l'eau et donc le pH_f sera plus faible.

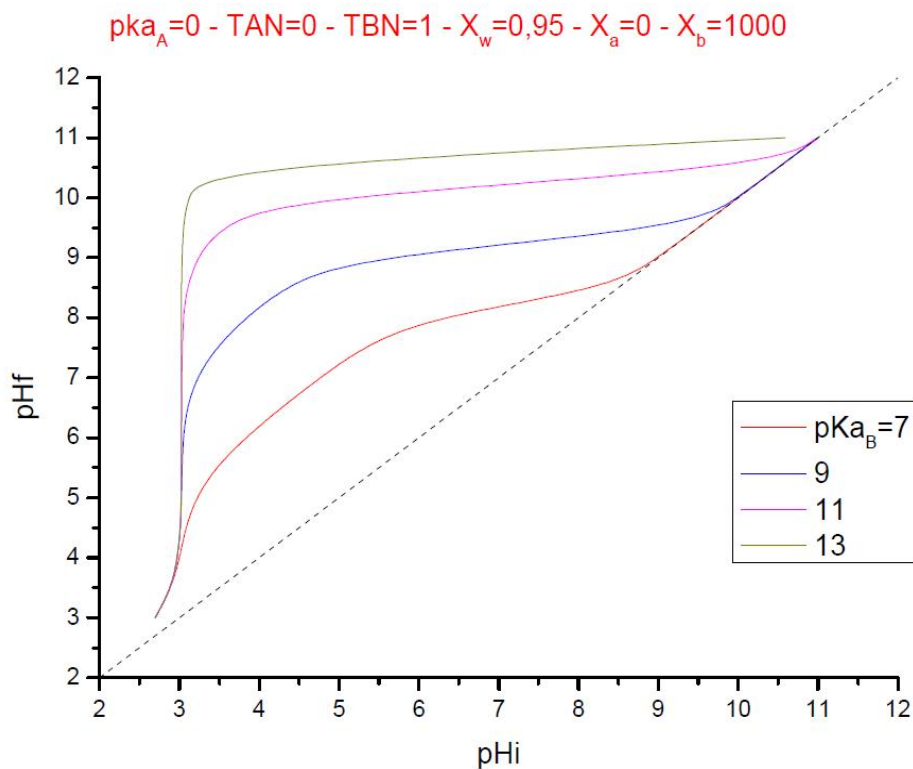


Figure 59 : Influence du pK_{aB} sur les courbes de $pH_f=f(pH_i)$

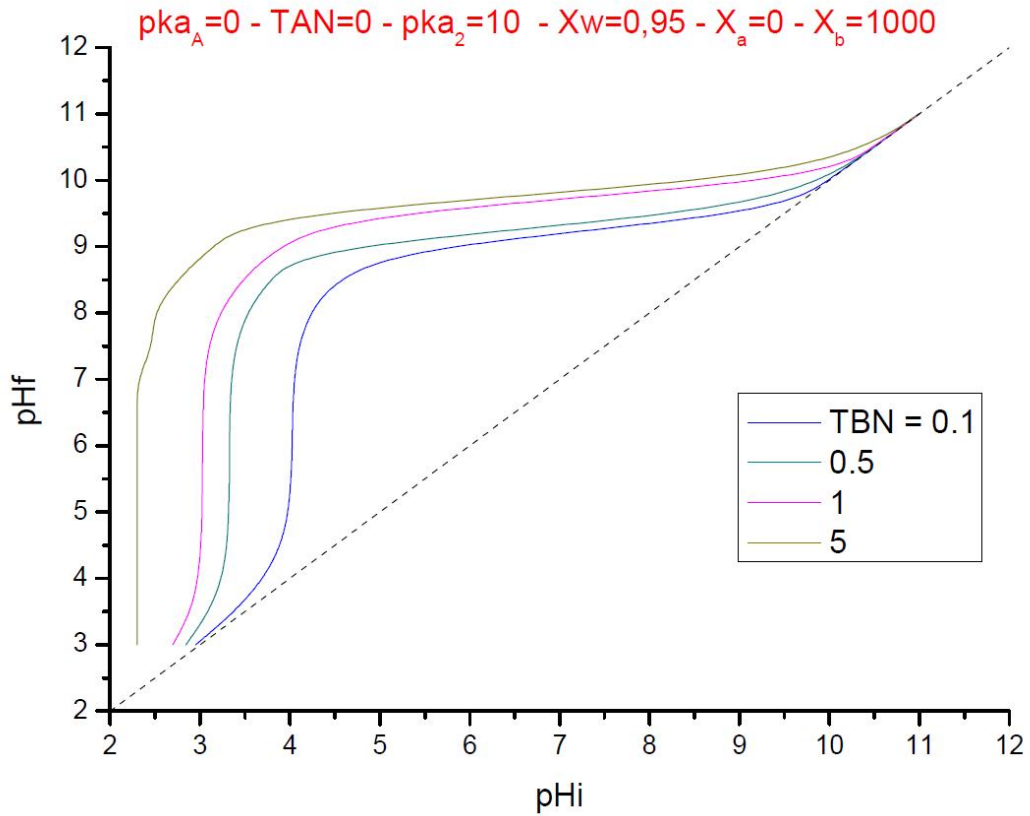


Figure 60 : Influence du TBN sur les courbes de $pH_f=f(pH_i)$

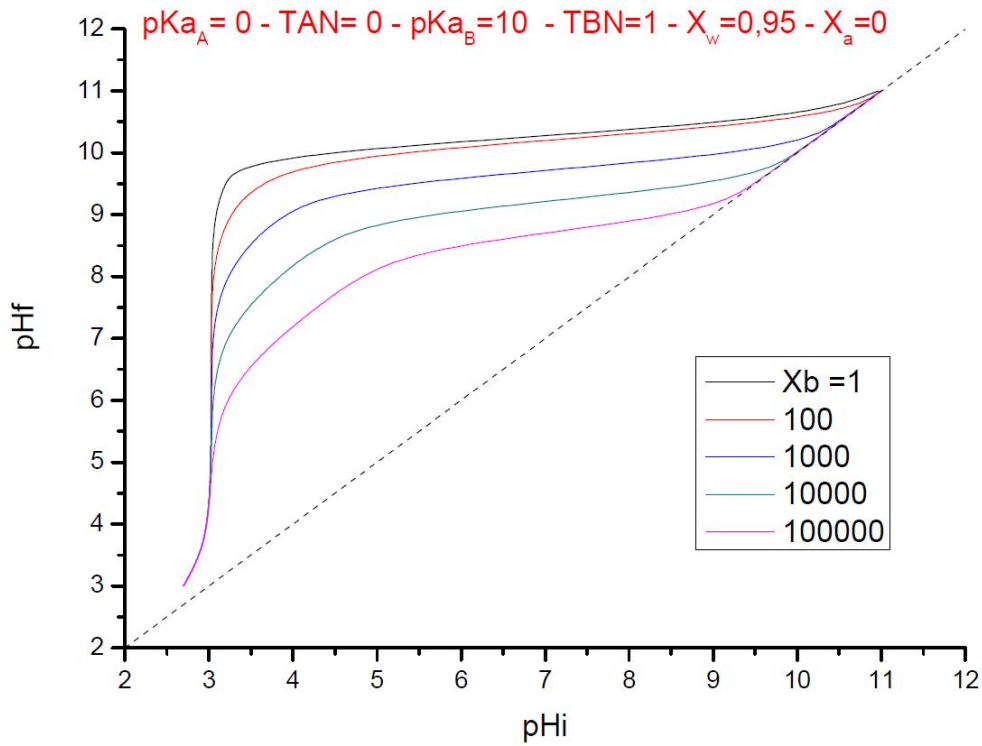


Figure 61 : Influence du X_b sur les courbes de $pH_f=f(pH_i)$

4.3.2.2 Sensibilité des paramètres du modèle

L'étude de l'indice de sensibilité du pH_f par rapport aux 3 paramètres d'entrée pK_{aB}, TBN et X_b (Figure 62) nous permet de quantifier l'impact des paramètres d'entrée sur le pH_f.

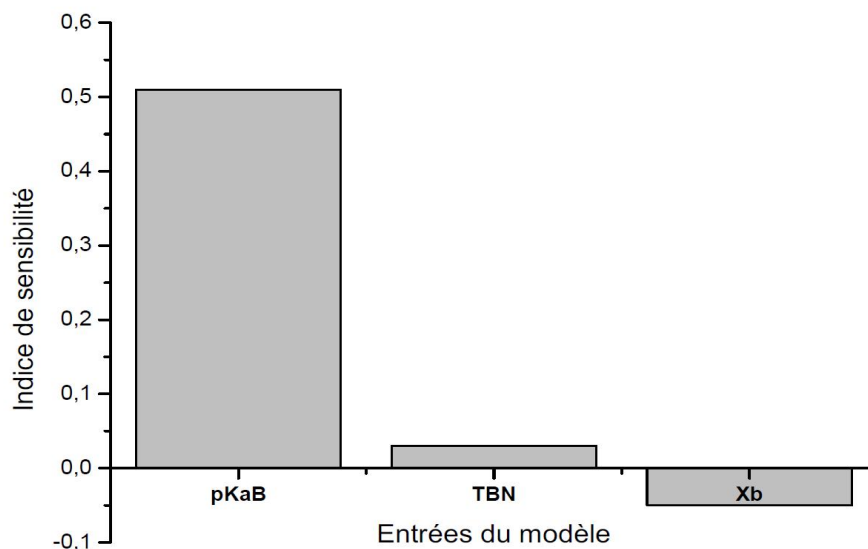


Figure 62 : Indice de sensibilité du pH_f par rapport au pK_{aB}, TBN et X_b

L'augmentation du pK_{aB} et du TBN entraîne une augmentation du pH_f tandis que l'augmentation du coefficient de partage de la base X_b provoque une diminution du pH_f. Le pK_{aB} est le paramètre qui influence le plus le pH_f; son impact est du même ordre de grandeur que celui du pK_{aA} dans le cas d'un acide seul dans l'huile. Le TBN et le coefficient de partage X_b ont une faible influence sur les valeurs du pH_f (IS < 0,1). Les valeurs de pK_{aB} et de TBN étant assez bien connues pour notre système, c'est donc la variation du coefficient de partage X_b qui sera notre paramètre d'ajustement pour la modélisation dans le cas d'une base seule dans l'huile.

4.3.2.3 Cas d'un mélange d'un acide et d'une base dans l'huile

Précédemment nous avons vu qu'une augmentation du pH provoque l'augmentation de l'ionisation du couple acide/carboxylate et la diminution du couple amine/sel d'alkylammonium. Le cas d'un mélange d'un acide et d'une base dans l'huile est plus compliqué à appréhender car il va y avoir des effets combinés en fonction du pH (Figure 63).

Selon le pH, mais aussi les proportions d'acides et d'amines, le système peut être composé d'un mélange d'espèces lipophiles (acide et amine non ionisés) et d'espèces hydrophiles (carboxylate et alkylammonium).

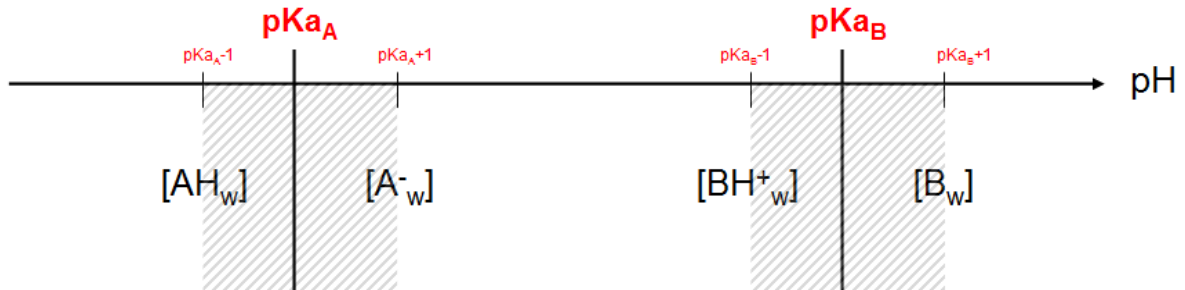


Figure 63 : Diagramme de prédominance des couples acide/base en fonction du pH

En fixant $pK_{aA}=5$ et $pK_{aB}=10$ et en prenant des concentrations en acide et en base égales ($TAN=TBN=1$) dans l'huile, nous pouvons observer comment les courbes évoluent en fonction des coefficients de partage de chaque espèce (Figure 64).

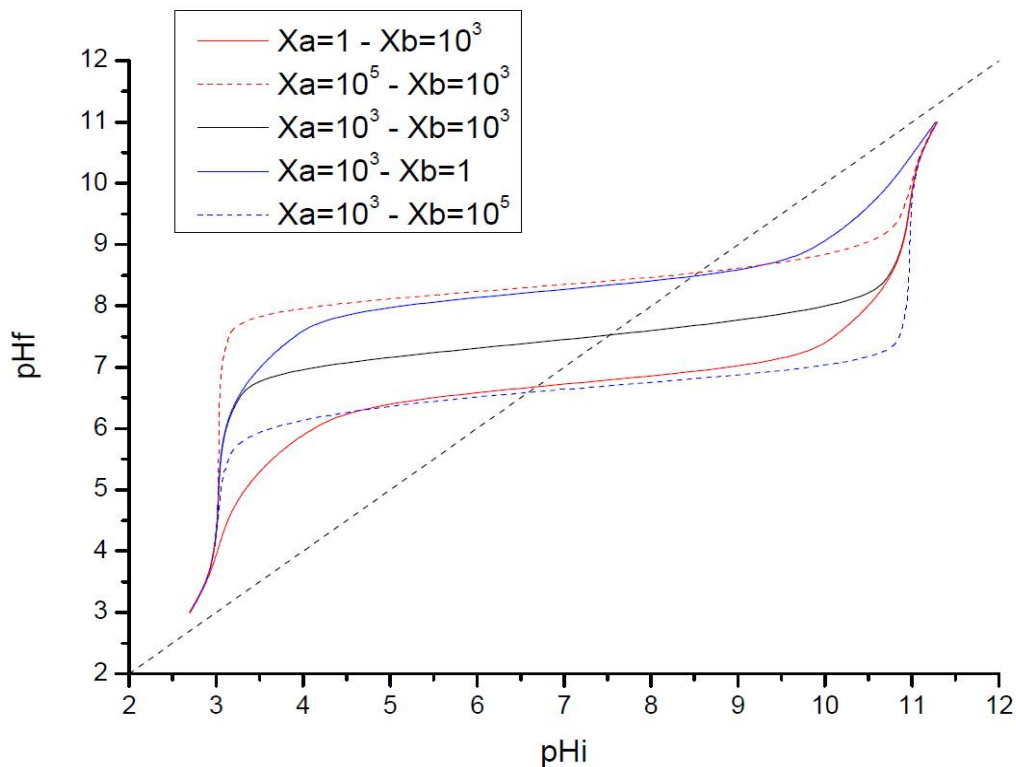


Figure 64 : Influence du X_a et X_b sur les courbes de $pH_f=f(pH_i)$ avec $pK_{aA}=5$ – $TAN=1$ - $pK_{aB}=10$ – $TBN=1$

Lorsque les deux coefficients de partage sont égaux à 10^3 , on retrouve un comportement similaire à ceux observés précédemment avec une zone plateau où le pH_f varie peu ainsi qu'un comportement basique ($pH_f > pH_i$) pour $pH_i < 7$ et un comportement acide ($pH_f < pH_i$) pour $pH_i > 7$. L'amine ionisée (alkylammonium) va dominer à pH acides et le carboxylate va dominer à pH alcalins.

Quand on fait varier X_a (ou X_b) en gardant X_b (ou X_a) constant, la valeur du plateau se déplace dans le sens de la facilité des acides ou des bases à se transférer dans l'eau. Il est intéressant de noter que la courbe $pH_f = f(pH_i)$ avoir une allure quasi similaire dans des cas où les coefficients de partage sont très différents : la courbe pleine en rouge et la courbe en pointillés bleu ont les mêmes valeurs de pH_f pour le plateau alors que leur coefficient de partage est différent. Il ne faudra donc pas faire varier ces deux paramètres en même temps mais en fixer au moins un des deux en s'aidant des résultats obtenus avec les modélisations des cas simples avec un acide ou une base seule dans l'huile.

4.4 Comparaison du modèle avec les résultats expérimentaux

Nous allons utiliser le modèle afin de quantifier l'influence des acides et bases grasses du brut réactif dans les transferts de masse. Nous tenterons de comparer le comportement du brut au comportement d'huiles contenant des acides et des bases grasses connues dissouts dans le xylène.

4.4.1 Cas d'un mélange d'acides : Acides naphténiques

Les acides naphténiques font partie des espèces les plus représentatives du comportement des bruts acides, comme cela a été montré par de nombreuses études [34, 39, 40] Nous allons donc étudier leur influence sur le pH du système afin de le comparer ensuite à celui du brut réactif. Concernant les acides naphténiques (linéaire, aromatique et cycles saturés), l'influence de la chaîne hydrocarbonée sur l'acidité de la tête polaire COOH est faible et le pKa reste constant au-delà de 4 atomes de carbone (voir Figure 65). Le pKa des acides de plus de dix carbones n'est pas donné dans la littérature car ces acides sont très peu solubles dans l'eau (solubilité < 0.05g/L) et donc leur pKa est difficilement mesurable. Havre et al.[42] ont mesuré des valeurs de pKa autour de 5 à 25°C pour des acides naphténiques C₁₀-C₁₆ avec un, deux ou trois noyaux. Nous pouvons donc considérer pour notre modèle un pKa_A moyen de 5 pour les acides du brut.

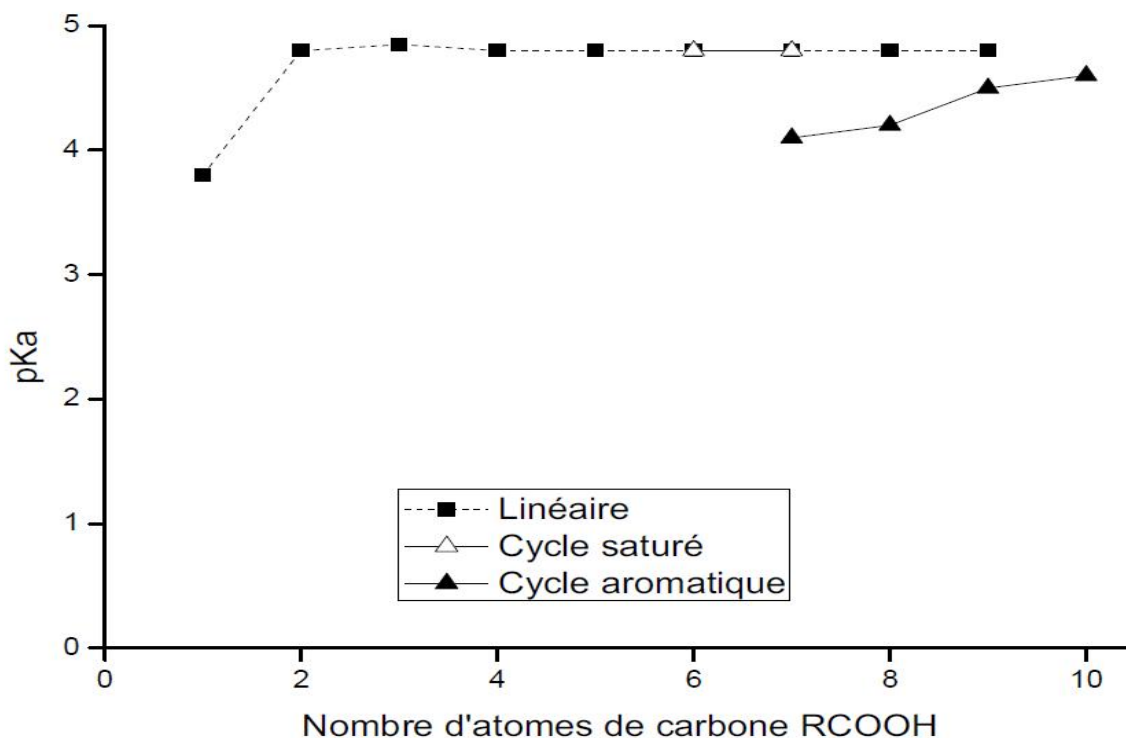


Figure 65 : Constante d'acidité pKa d'acides naphéniques modèles dans l'eau [34]

Mukerjee [101] a déterminé les constantes de partage de plusieurs acides gras linéaires (C_8 à C_{18}) dans un mélange eau/heptane. Pour un solvant organique donné, le coefficient de partage de l'acide dépend du nombre d'atomes de carbone et donc de sa masse molaire. Les acides de plus de 16 atomes de carbone ont un coefficient de partage X_a constant autour de 10^6 et sont donc très peu solubles dans l'eau (Figure 66). Pour des longueurs de chaîne comprise entre 8 et 16 atomes de carbone le coefficient de partage augmente de façon logarithmique entre 10^1 et 10^6 .

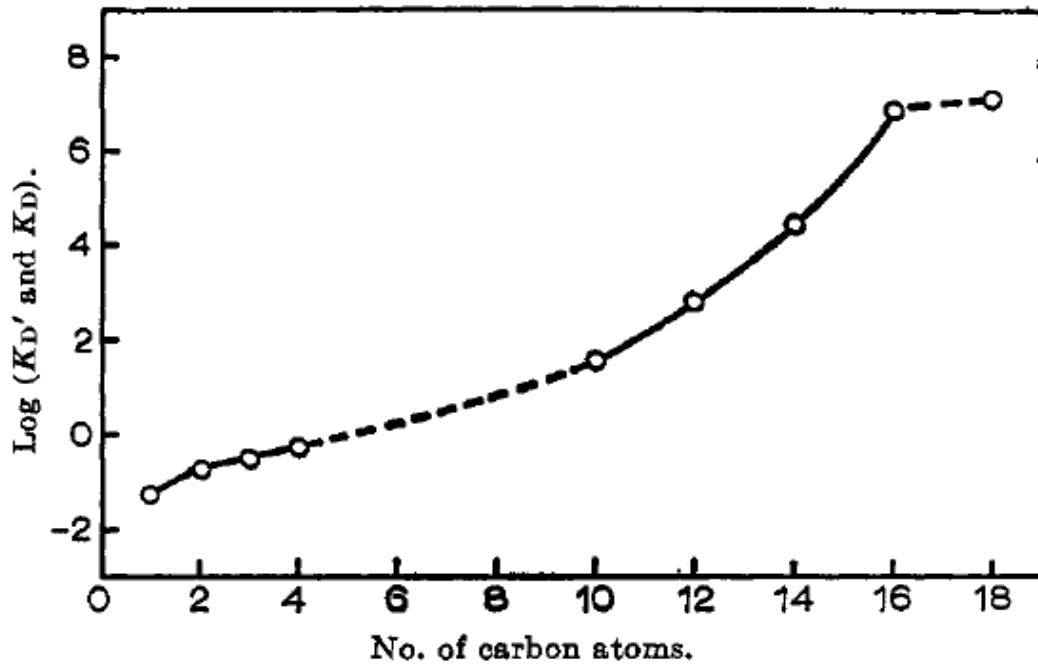


Figure 66 : Logarithme du coefficient de partage des acides gras linéaires dans le mélange eau/heptane en fonction du nombre d'atomes de carbones dans le mélange eau/heptane [101]

Dans le cas du brut et des acides naphthéniques, les longueurs de chaînes des acides sont supérieures à 12 atomes de carbones. Pour notre modèle, nous prendrons donc des coefficients de partage des acides compris entre 10^3 et 10^6 .

Afin de comparer ultérieurement le comportement du brut à celui des huiles, nous avons dilué dans le xylène un mélange d'acides naphthéniques pour obtenir une concentration en acide proche de celle du brut ($AN=1,25$) et comparé les résultats expérimentaux à ceux obtenus précédemment avec l'acide laurique (Figure 67).

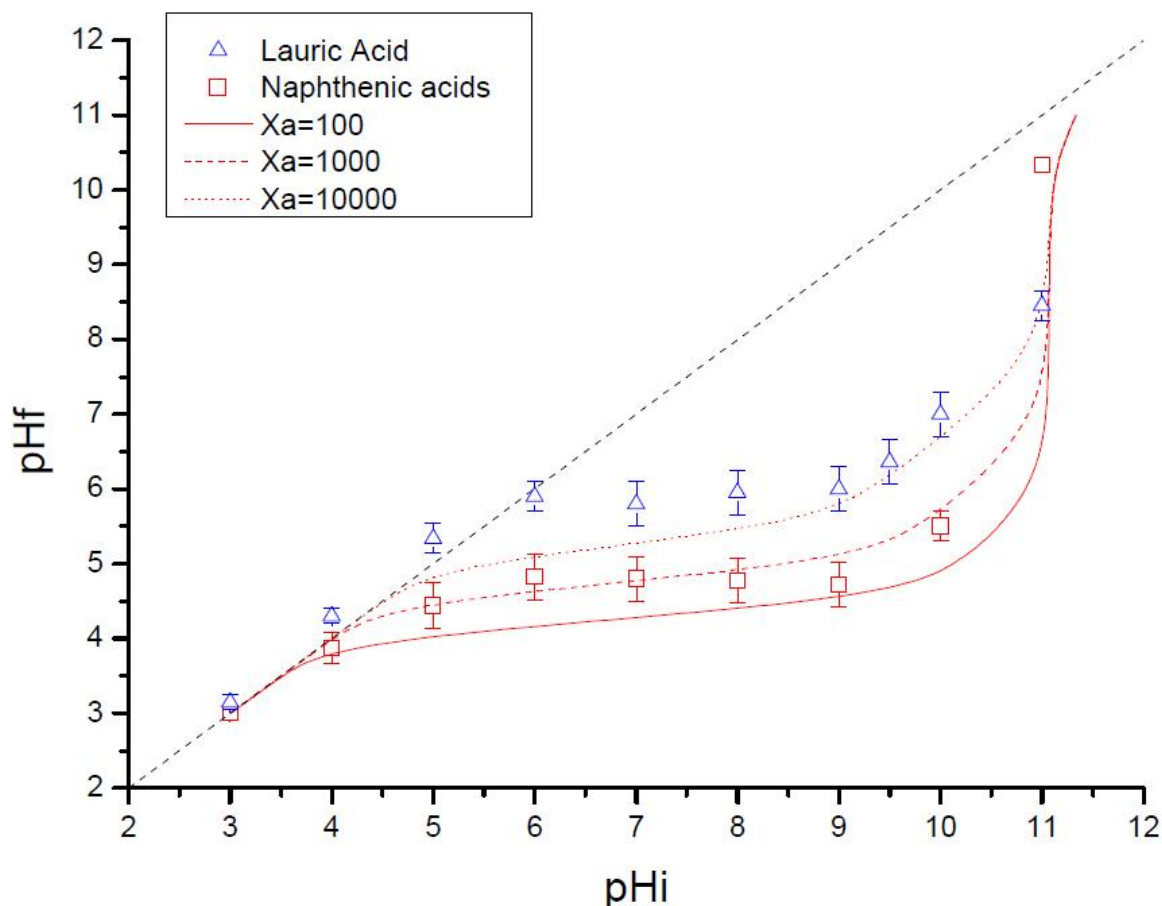


Figure 67: Évolution expérimentale du pH final en fonction du pH initial pour deux huiles acides : acide laurique dans le xylène (triangles bleus) et acides naphthéniques dans le xylène (carrés rouges) avec une concentration initiale en acide AN=1,25. Modélisation des acides naphthéniques avec $pK_{aA}=5$ – TAN=1.25- $pK_{aB}=0$ – TBN=0 – $X_w=0.95$ – $X_b=0$ (courbes en rouges) pour différentes valeurs de X_a

Nous observons le même comportement pour les deux huiles acides (carrés rouges et triangles bleus). Le plateau est plus bas dans le cas des acides naphthéniques que pour l'acide laurique ce qui s'explique par une valeur de pK_a plus faible pour les acides naphthéniques. Dans le modèle nous considérons un seul pK_a pour tracer l'évolution du pH dans le cas d'un mélange d'acides, cette approximation s'avère correct car les résultats expérimentaux nous montrent qu'un mélange d'acides dans un solvant se comporte donc bien comme un acide gras. En prenant un coefficient de partage X_a de 1000 pour les acides naphthéniques, nous obtenons une modélisation du comportement des acides naphthéniques pour une acidité initiale de 1,25 mgKOH/g.

4.4.2 Cas du brut

Si nous faisons l'hypothèse, comme dans la plupart des études [34, 39, 42], que le brut se comporte comme une huile acide ($pK_{aB}=0$, $TBN=0$, $X_b=0$) contenant un acide de $pK_{aA}=5$ et de concentration initiale $TAN=1,25$, nous pouvons tracer le comportement du brut en faisant varier les valeurs de X_a (Figure 68). Nous ajustons le coefficient de partage de l'acide X_a de façon à ce que la courbe théorique passe au mieux par l'ensemble des points expérimentaux. Il faut donc imposer un coefficient de partage des acides de l'ordre de 10^5 pour avoir un ajustement grossier. Ce coefficient de partage déterminé avec le modèle est en accord avec les données expérimentales relevées dans la littérature [101].

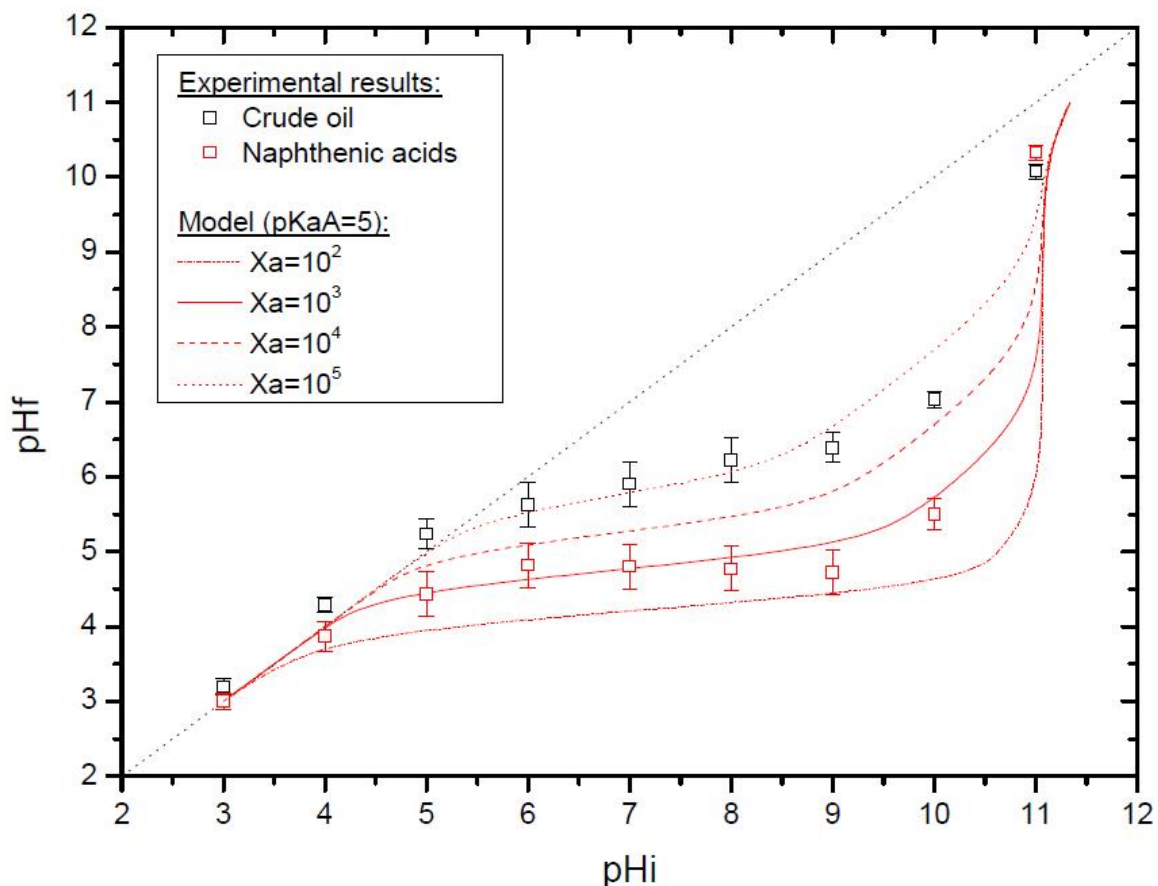


Figure 68 : Évolution expérimentale du pH final en fonction du pH initial pour deux huiles acides : brut (carrés noirs) et acides naphthéniques dans le xylène (carrés rouges) avec une concentration initiale en acide AN=1,25. Modélisation des acides naphthéniques avec $pK_{aA}=5$ – $TAN=1,25$ – $pK_{aB}=0$ – $TBN=0$ – $X_w=0,95$ – $X_b=0$ (courbes en rouges) pour différentes valeurs de X_a

A partir du modèle, on pourrait considérer en première approche que le brut se comporte comme un mélange d'acides faibles qui se transfèrent difficilement dans l'eau. Ceci dit, les points expérimentaux du brut et des acides naphthéniques ne se superposent pas alors que la

concentration en acide dans les deux cas est la même. Cette différence vient du fait qu'il y a d'autres molécules du brut qui peuvent influencer le pHf du système. Rappelons que nous avons affaire à un brut lourd. En ne mettant que des acides naphthéniques dans l'huile, on omet en particulier les asphaltènes ainsi qu'éventuellement des espèces grasses contenues dans le brut, comme le suggère la partie de la courbe où le pHf est légèrement supérieure à pHi. En ne considérant pas les bases dans le modèle précédent, nous pouvons faire une erreur quant à l'interprétation du comportement du brut dans un tel cas.

Regardons donc comment se comporte le modèle quand on lui ajoute la présence d'une base grasse, type amine, de $pK_{aB} = 9$ avec une concentration en base égale à celle du TBN du brut. La basicité du brut, mesurée par la méthode de Dubey et Doe [97], est de 0.8 ± 0.1 mg KOH/g.

En considérant que cette base se transfère très difficilement dans l'eau avec un coefficient de partage supérieur à 10^5 , nous obtenons une bien meilleure modélisation du comportement du brut en fonction du pHi (Figure 69).

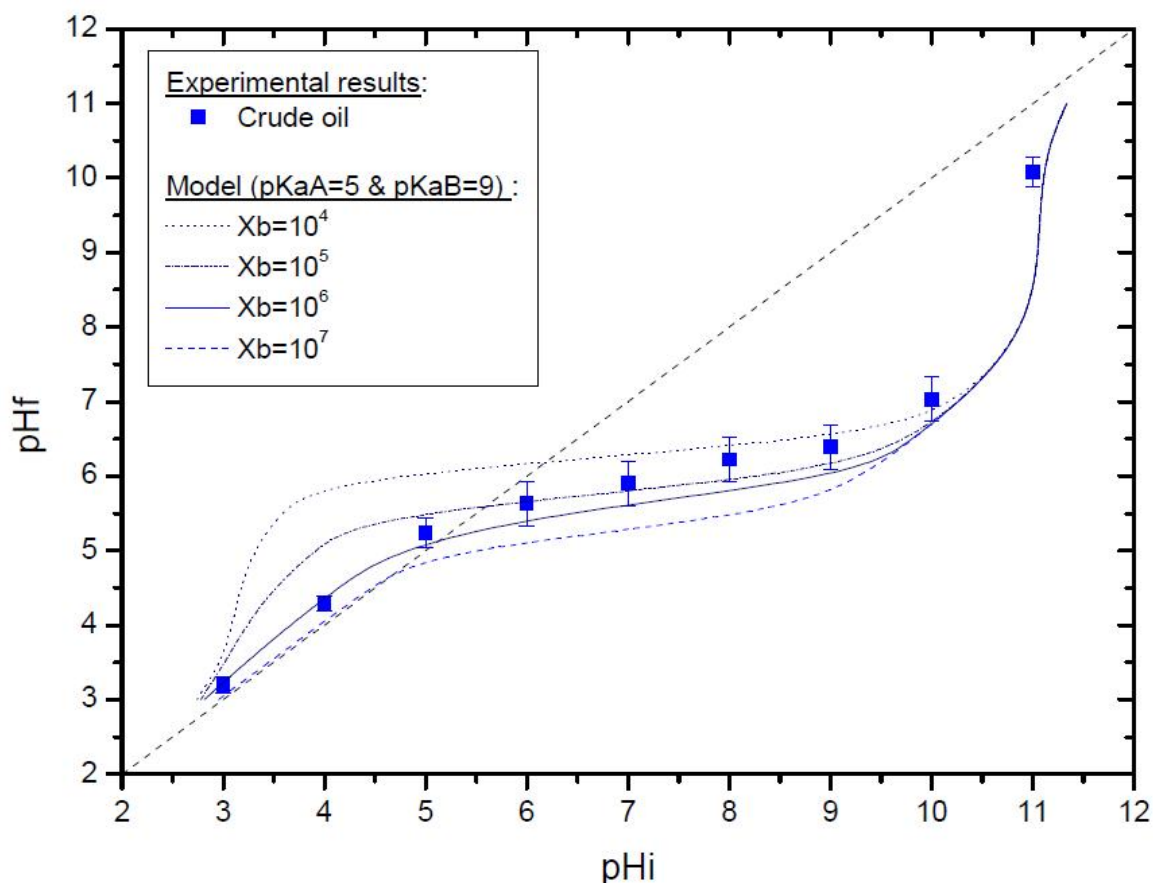


Figure 69 : Évolution expérimentale du pH final en fonction du pH initial pour le brut (carrés noirs). Modélisation du brut par un mélange acide et base : $pK_{aA}=5$ – TAN =1.25 – $X_a=10^4$ – $pK_{aB}=9$ – TBN= 0.8 pour différentes valeurs de X_b

Un coefficient de partage X_b très grand pour la base $\sim 10^7$ et plus faible pour les acides $X_a \sim 10^4$ permet d'avoir une bonne modélisation du comportement du brut en fonction du pH (Figure 69). Il semble déjà qu'à ce stade on ne peut ignorer la présence des bases du brut dans la modélisation et l'interprétation des transferts de masse entre huile et eau. Nous pouvons donc dire que le brut se comporte comme un mélange d'acides naphthéniques de pKa moyen 5 et d'amine grasse de pKa moyen 9.

Nous allons maintenant étudier l'action du tensioactif synthétique sur l'évolution du pHf.

4.4.3 Effet de l'ajout de tensioactif

4.4.3.1 Cas du brut

Étudions maintenant l'influence du SDBS sur les constantes physiques intervenant dans le modèle de pH. La présence de tensioactif synthétique n'a aucun effet sur les pKa et les concentrations initiales en espèces dans le brut. Par contre, nous avons précédemment observé une augmentation du pHf en présence de SDBS, ce qui se traduit par un transfert des espèces basiques du brut favorisé par le SDBS. Le coefficient de partage X_b s'exprime comme le rapport des concentrations des bases dans le brut sur les concentrations des bases dans l'eau :

$$X_b = \frac{[B_o]^f}{[B_w]^f}$$

Une augmentation du transfert des bases de l'huile vers l'eau entraîne une diminution de X_b . Nous avons donc tracé et modélisé le comportement du brut en présence de 0,1% de SDBS en diminuant la valeur de X_b sur la Figure 70.

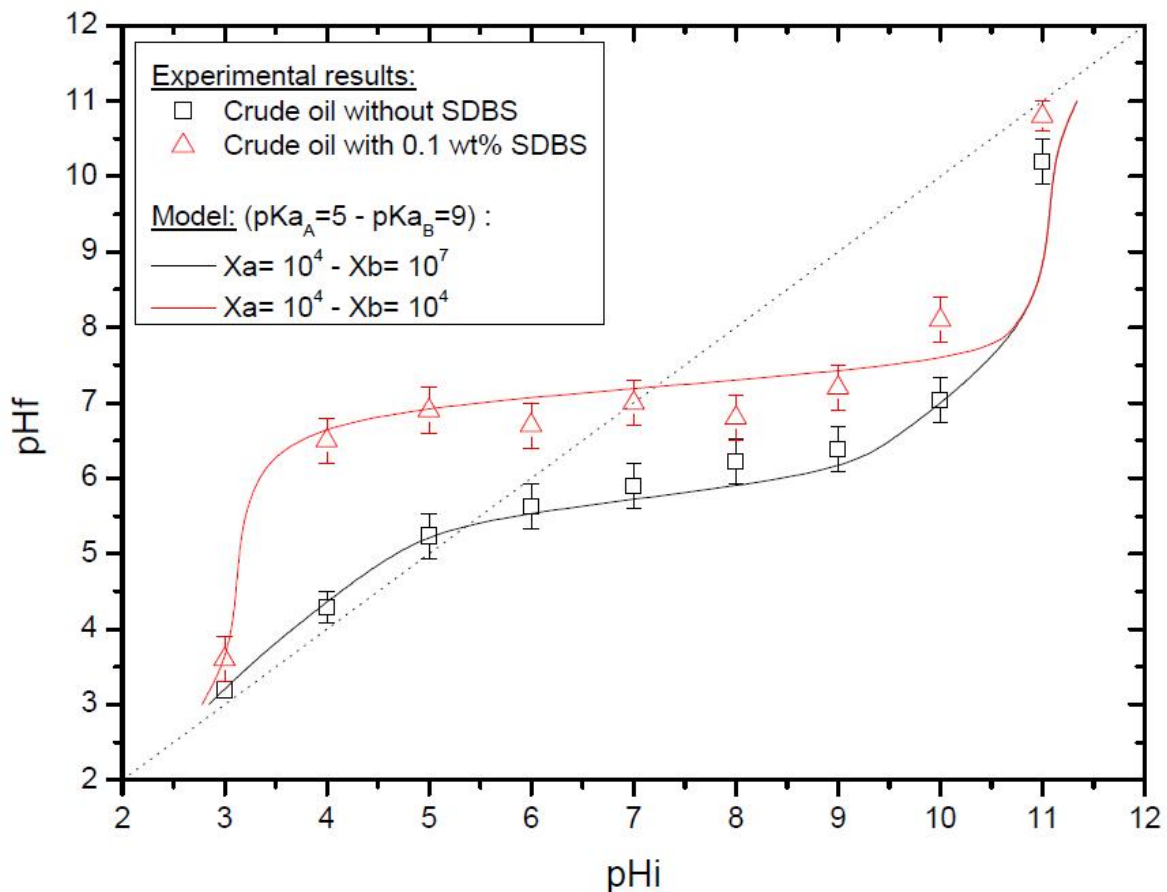


Figure 70 : Évolution expérimentale du pH final en fonction du pH initial pour le brut en absence de SDBS (carrés noirs) et avec 0,1 wt% SDBS (triangles rouges). Modélisation du brut par un mélange acide et base : $pK_{aA}=5$ – $TAN = 1.25$ – $X_a=10^4$ – $pK_{aB}=9$ – $TBN= 0.8$ pour différentes valeurs de X_b .

Comme précédemment le brut est modélisé par un mélange entre un acide gras ($pK_{aA}=5$) et une amine grasse ($pK_{aB}=9$). Dans le cas du brut sans SDBS, nous avons trouvé un coefficient de partage X_b de l'ordre de 10^7 . Quand on rajoute 0,1 wt% SDBS à la phase aqueuse, le modèle permet d'estimer un coefficient de partage de 10^4 pour modéliser le comportement du brut. La présence d'une grande quantité de SDBS (au-delà de la cmc) permet de diminuer X_b de 3 ordres de grandeur.

Afin de comprendre le rôle de l'ajout du SDBS sur les transferts de masse des espèces basiques du brut, nous avons fait varier expérimentalement la concentration en SDBS entre 0 et 0,1 wt% en SDBS (Figure 71). En reprenant les paramètres obtenus pour le modèle à la Figure 70, nous traçons également l'évolution du pHf en faisant varier la valeur du coefficient de partage X_b entre 10^4 et 10^7 (Figure 71). Puis nous comparons les résultats expérimentaux aux courbes obtenues avec le modèle.

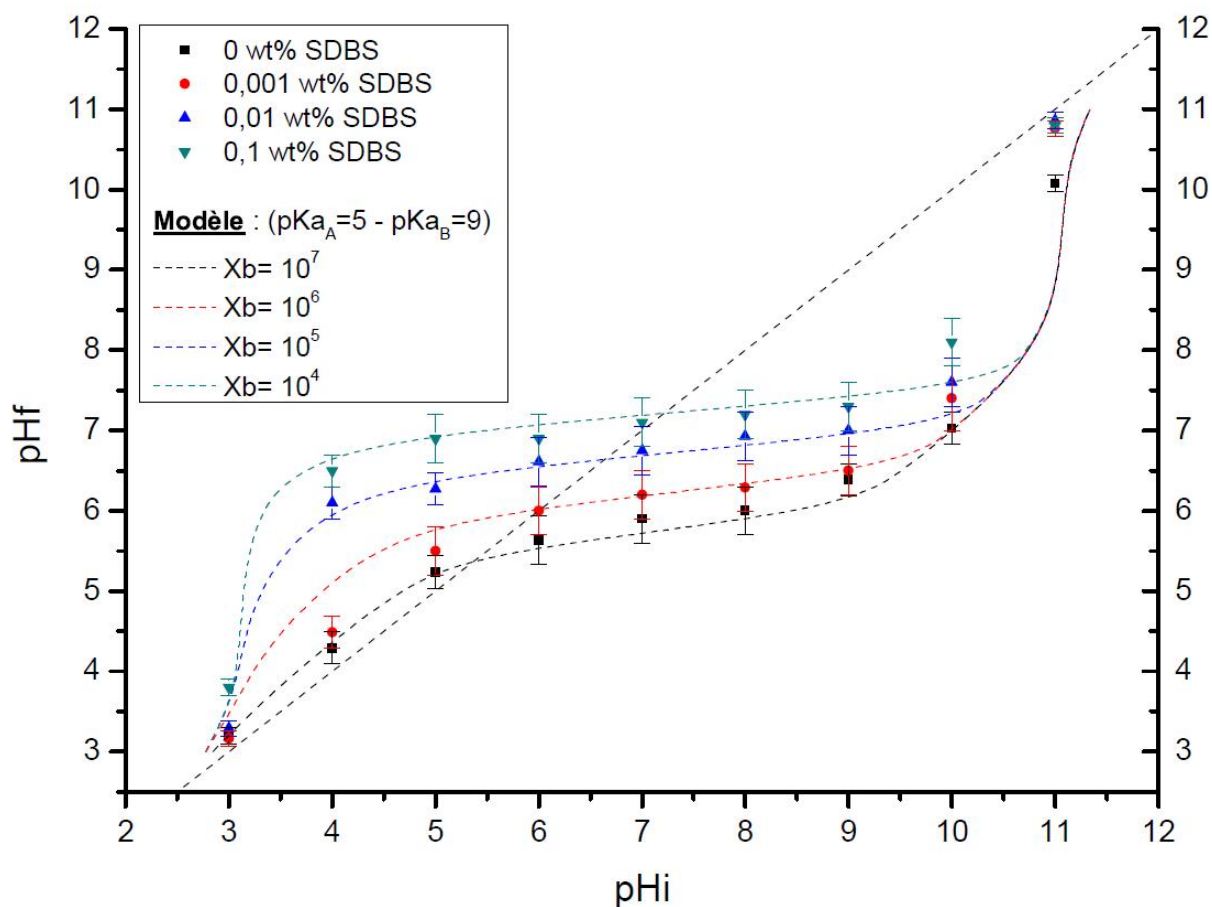


Figure 71 : Évolution expérimentale (points) du pHf en fonction du pHi pour différentes concentrations en SDBS dans le cas du brut et modélisation (courbes) du pHf en fonction du pHi pour différentes valeurs de X_b .

Pour une concentration faible en SDBS (0,001%), nous observons une légère augmentation du pHf, par rapport au système sans SDBS, pour les pHi acides. Cette différence se traduit par une diminution du coefficient X_b d'un ordre de grandeur, 10^6 au lieu de 10^7 . Lorsque la concentration en SDBS augmente au-delà de la cmc ($>5 \cdot 10^{-3}\%$), le pHf augmente de plusieurs unités pour les pHi acides. Les coefficients de partage obtenus sont plus faibles (10^4 - 10^5) et la zone de plateau de pHf est obtenue dès pHi=4. La présence de micelles de SDBS favorise le transfert des bases du brut. Une interaction possible entre les bases du brut et le tensioactif ajouté va changer le comportement du système. Cette interaction peut être de type électrostatique ou de type π - π entre les différents noyaux aromatiques. Nous avons déjà observé un effet de ces interactions entre le SDBS et les molécules du brut pour la mesure de tensions interfaciales dans le premier chapitre. D'après nos observations de la Figure 71 cette interaction favorise le transfert des bases en diminuant le coefficient de partage et donc en

augmentant la concentration en base dans l'eau. Nous pouvons écrire un nouveau coefficient de partage de la manière suivante :

$$X'_b = \frac{B_o}{B'_w}$$

X'_b est une constante de partage qui représente le rapport de concentrations des bases dans l'huile sur les bases dans l'eau (Figure 72).

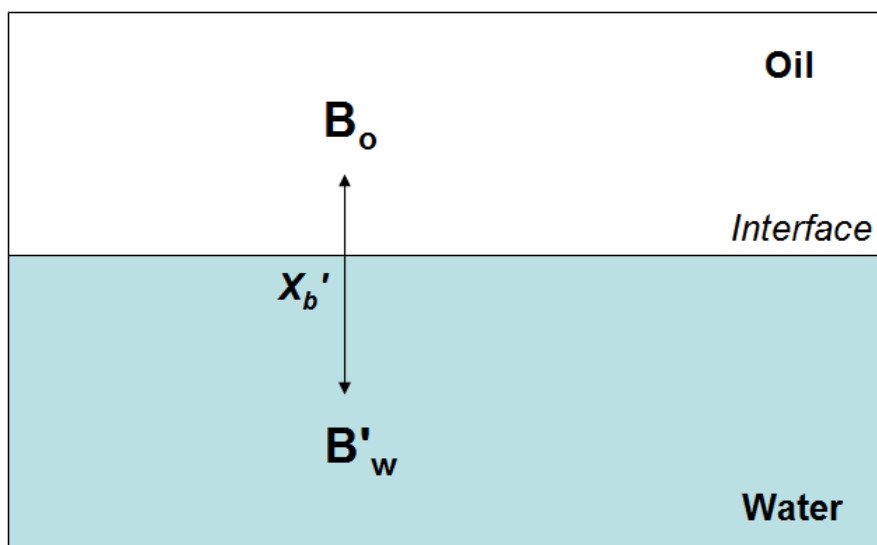


Figure 72 : Schémas du transfert des bases de l'huile en présence de SDBS

B'_w représente la nouvelle concentration de bases dans l'eau. Cette concentration est égale à la concentration en base dans l'eau transférée en absence de SDBS (B_w) additionnée des bases qui ont été transférées par la présence de SDBS ($f(\text{SDBS})$):

$$B'_w = B_w + f(\text{SDBS})$$

La concentration en base dans l'eau augmente quand la concentration en SDBS augmente, on se propose donc d'écrire $f(\text{SDBS})$ sous la forme d'une loi puissance :

$$f(\text{SDBS}) = A \cdot S_i^n$$

avec A une constante, S_i la concentration initiale en SDBS introduite exprimée en wt% et n le nombre de molécules de SDBS qui interagissent avec les bases du brut.

B'_w s'exprime donc sous la forme :

$$B'_w = B_w + A \cdot S_i^n$$

Nous pouvons donc exprimer X_b' en fonction de X_b et de la concentration en SDBS d'après les deux équations précédentes :

$$X_b' = \frac{X_b}{1 + a \cdot S_i^n}$$

avec a une constante à déterminer. Ce modèle est valable également dans le cas où il n'y a pas de SDBS ($S_i=0$) avec $X_b'=X_b$.

La dissociation de B'_w va ensuite dépendre du pH et du pKa (Figure 73). Il n'y a pas de changement pour cet équilibre en présence de SDBS.

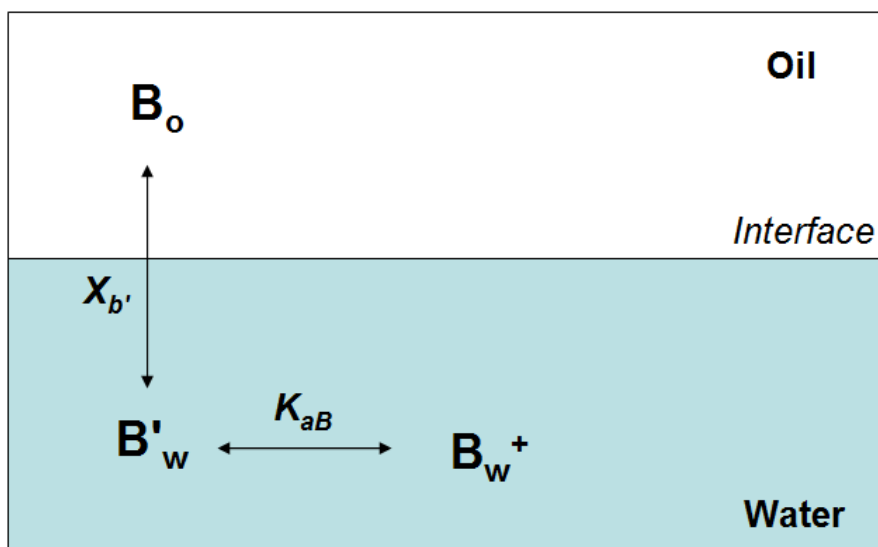


Figure 73 : Schémas du transfert des bases de l'huile vers l'eau et leur dissociation dans l'huile en présence de SDBS

On peut alors construire un nouveau modèle en considérant le partage des espèces acido-basiques, entre la solution aqueuse en présence de SDBS et l'huile, et leur dissociation dans la solution aqueuse à partir du schéma suivant :

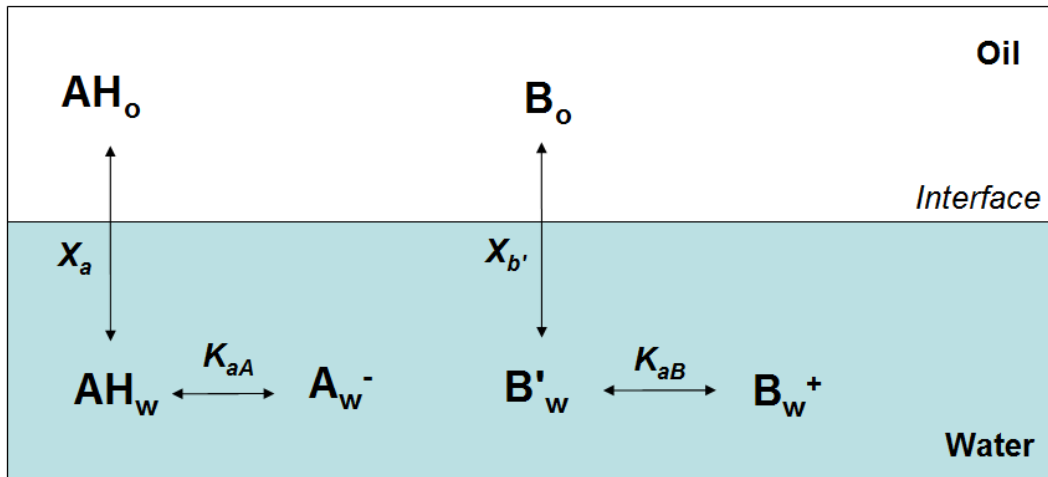


Figure 74 : Schémas des échanges acido-basiques entre l'huile et l'eau en présence de SDBS.

Les différentes équations sont :

- une équation de bilans de matière sur les deux couples acide-base;
- une équation décrivant les réactions acide-base dans l'eau pour les deux couples acide-base;
- une équation décrivant l'électroneutralité de la solution aqueuse alcaline à l'état final.

Dans le cas où l'agent alcalin est NaOH et l'agent acide est HCl dans la phase aqueuse en présence du tensioactif anionique SDBS, les relations à prendre en compte pour les deux couples acides-bases sont les mêmes que pour le modèle précédent où l'on remplace B_w par B'_w et X_b par X_b' :

- $(1 - X_w) \cdot [AH_o]^i = (1 - X_w) \cdot [AH_o]^f + X_w \cdot ([AH_w]^f + [A_w^-]^f)$
- $(1 - X_w) \cdot [B_o]^i = (1 - X_w) \cdot [B_o]^f + X_w \cdot ([B'_w]^f + [B_w^+]^f)$

avec $[AH_o]^f = X_a \cdot [AH_w]^f$ et $[B_o]^f = X_b' \cdot [B'_w]^f$

- $[AH_w]^f = \frac{(1 - X_w) \cdot C_{AO}^i}{(1 - X_w) \cdot X_a + X_w (1 + 10^{pH_f - pK_{aA}})}$
- $[B'_w]^f = \frac{(1 - X_w) \cdot C_{BO}^i}{(1 - X_w) \cdot X_b' + X_w (1 + 10^{pK_{aB} - pH_f})}$

avec $X'_b = \frac{X_b}{1+a \cdot S_i^n}$

- $[OH^-]_w^i + [B'_w]^f \cdot 10^{pKaB - pHf} + [H_3O^+]^f = [H_3O^+]^i + [AH_w]^f \cdot 10^{pHf - pKaA} + [OH^-]_w^f$

d'où en posant $F = 10^{pHi}$, on obtient l'équation du second degré : $F^2 + b.F + c = 0$

Avec : $b = \frac{[B'_w]^f \cdot 10^{pKaB - pHf} + 10^{-pHf} - 10^{pHf - 14} - [AH_w]^f \cdot 10^{pHf - pKaA}}{10^{-14}}$ et $c = -10^{14}$

En fixant les paramètres d'entrées propres au brut et au système étudié : $pKa_A=5$; $TAN=1,25$; $X_a=10^4$; $pKa_B=9$; $TBN=0,8$; $X_b = 10^7$; $X_w=0,95$. Nous traçons l'évolution du pH_f de la phase aqueuse en contact avec le brut pour différentes concentrations en SDBS en fonction du pH_i , les points représentent les résultats expérimentaux et les courbes le modèle (Figure 75).

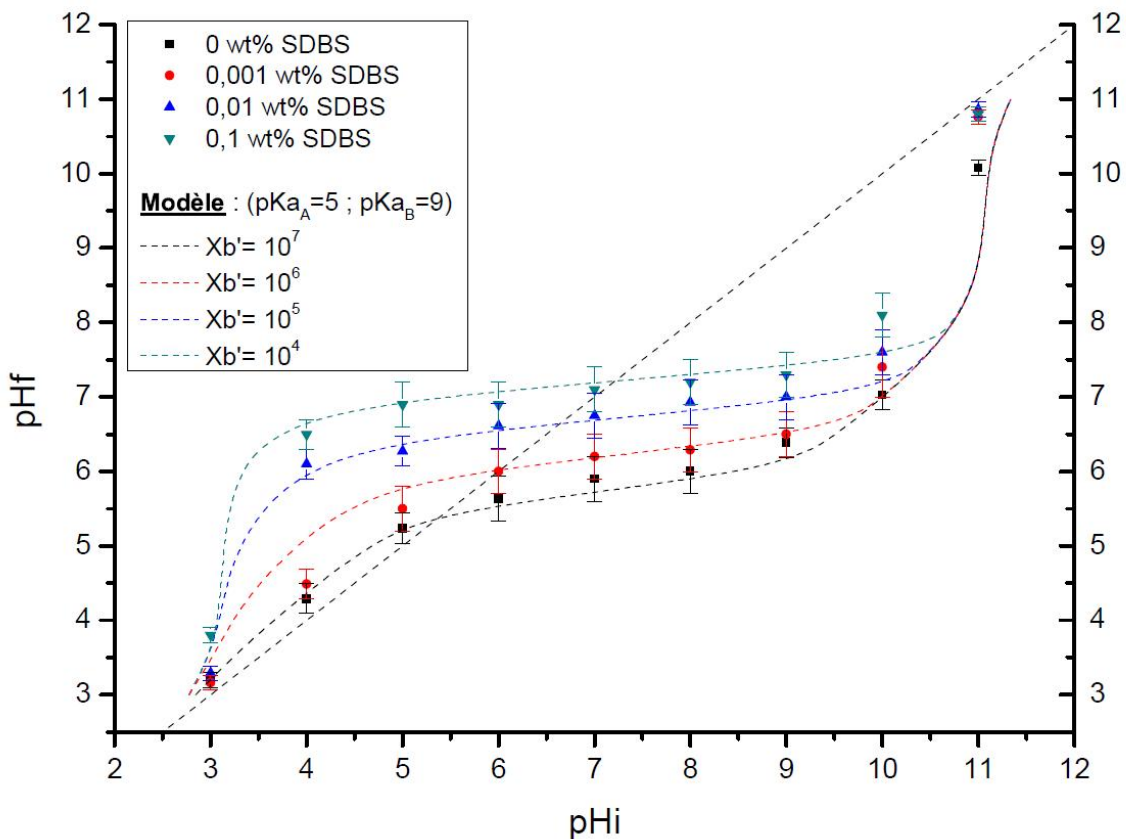


Figure 75 : Évolution expérimentale (points) du pH_f en fonction du pH_i pour différentes concentrations en SDBS dans le cas du brut et modélisation (courbes) du pH_f en fonction du pH_i pour différentes concentrations valeurs de X_b' .

Nous faisons varier la valeur de X_b' , comprise entre 10^4 et 10^7 , pour que les courbes du modèle passent par les points expérimentaux. Nous pouvons ainsi modéliser l'influence du

transfert des bases du brut sur le pHf. Plus la concentration en SDBS augmente et plus le coefficient de partage X_b' diminue, ce qui augmente la concentration en bases transférées du brut vers l'eau.

Dans le cas présent où la concentration en SDBS est nulle ou inférieure à 10^{-4} wt% SDBS, on obtient expérimentalement que :

$$X_b' \approx X_b$$

ce qui montre qu'à ces faibles concentrations en SDBS, ce dernier n'a que très peu d'effet sur le transfert, ce qui correspond au niveau du modèle au cas où :

$$1 \gg a \cdot S_i^n$$

Lorsque qu'on trace l'évolution de X_b' en fonction de la concentration en SDBS, nous obtenons sur la Figure 76 une droite en log-log.

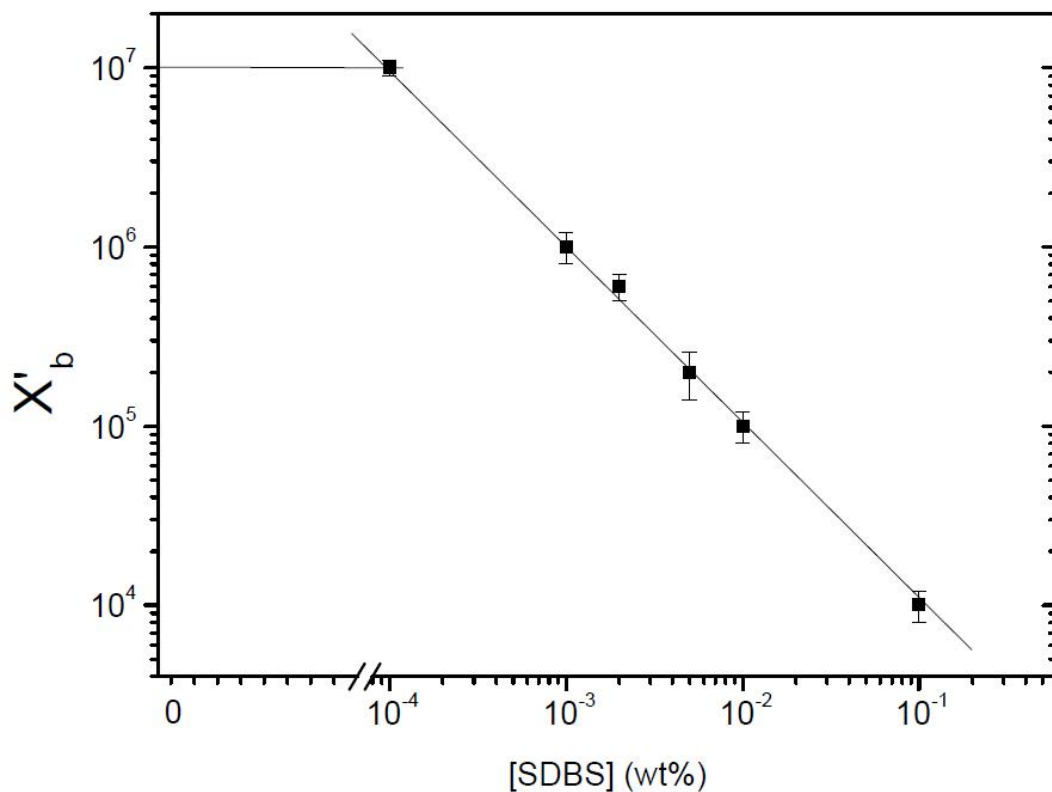


Figure 76 : Évolution du coefficient X_b' en fonction de la concentration en SDBS

Dans le cas où la concentration en SDBS initiale est supérieure à 10^{-4} wt% SDBS (Figure 76), on montre que X_b' varie en fonction de la concentration en SDBS initiale selon la loi de puissance suivante (ici $1 \ll a \cdot S_i^n$) :

$$X_b' \approx C \cdot S_i^b$$

avec $C=10^3$ et $b=-1$, ce qui peut s'écrire :

$$X_b' \approx \frac{10^3}{S_i}$$

D'après l'expression de X_b' obtenue précédemment, on a :

$$X_b' \approx \frac{10^3}{S_i} \approx \frac{X_b}{a \cdot S_i}$$

Par identification entre le modèle et la courbe expérimentale, on obtient dans le cas présent $a=10^4$ (car $X_b=10^7$) et $n=1$ d'où :

$$X_b' = \frac{X_b}{1+10^4 \cdot S_i}$$

L'approche expérimentale valide les expressions utilisées pour le modèle dans le cas où $n=1$. L'équation d'évolution de X_b' prend bien en compte la concentration en tensioactif et la valeur de X_b .

Le nouveau modèle permet d'avoir une bonne estimation de l'influence du SDBS sur le pHf en prenant compte l'influence de la concentration en SDBS.

4.4.3.2 Cas des acides et bases modèles dissouts dans le xylène

Afin de vérifier si le SDBS a un bien un effet sur le transfert des bases du brut, nous avons étudié le comportement d'huiles acides : acide laurique dissouts dans le xylène (Figure 77) et acides naphthéniques dilués dans le xylène (Figure 78) ainsi que pour une huile basique : octadecylamine dissout dans le xylène (Figure 79).

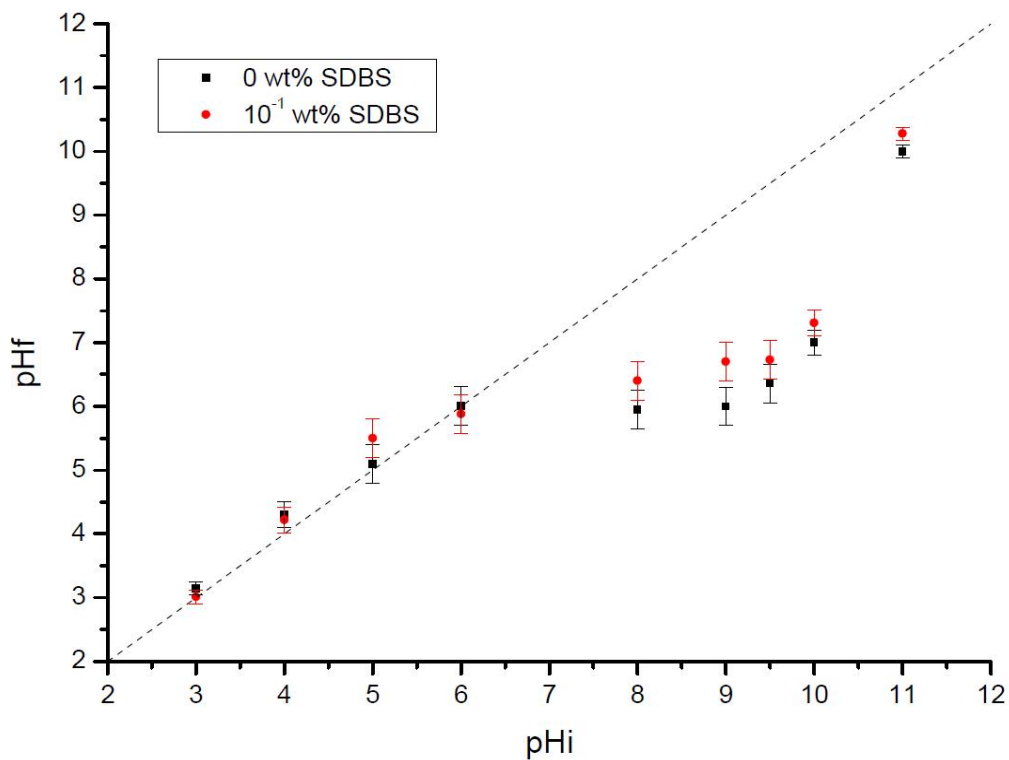


Figure 77 : Influence du SDBS sur le pHf de l'huile acide modèle : Acide dodécanoïque dans le xylène (AN=1,25)

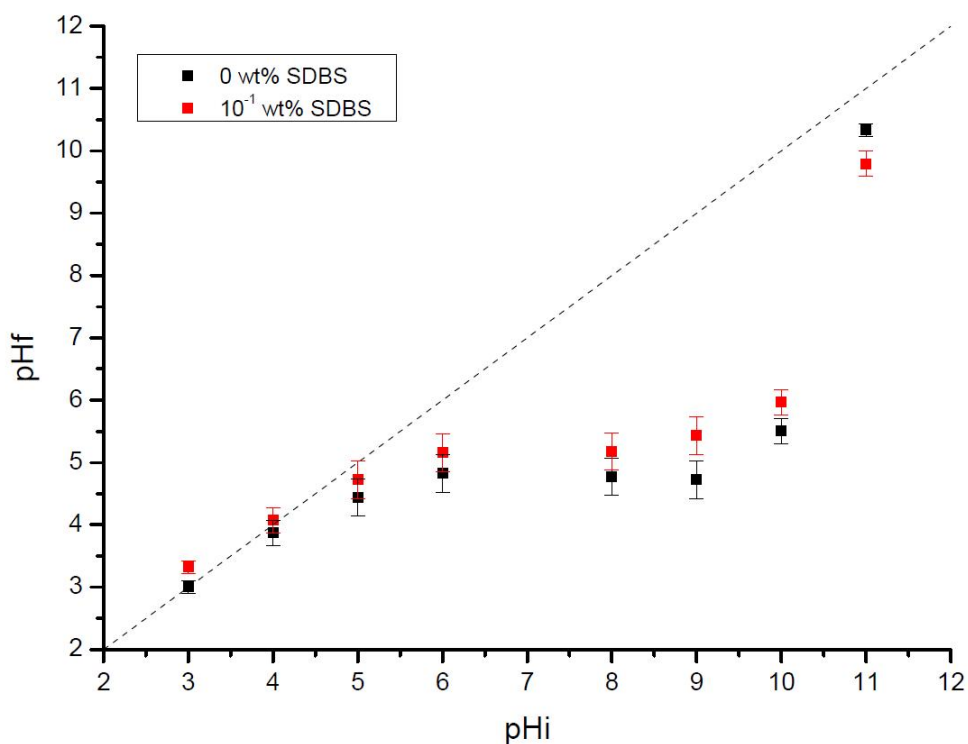


Figure 78 : Influence du SDBS sur le pHf de l'huile acide modèle : Acides naphténiques dans le xylène (AN=1,25)

En prenant des concentrations en acides sensiblement égales à celles du brut pour les huiles modèles, nous n'observons aucune différence dans l'évolution du comportement du pHf en présence ou en absence de SDBS. Il n'y a donc aucune interaction qui favorise le transfert des acides du brut vers l'eau dans le cas d'un acide simple (Figure 77) ou bien dans le cas d'un mélange d'acides (Figure 78).

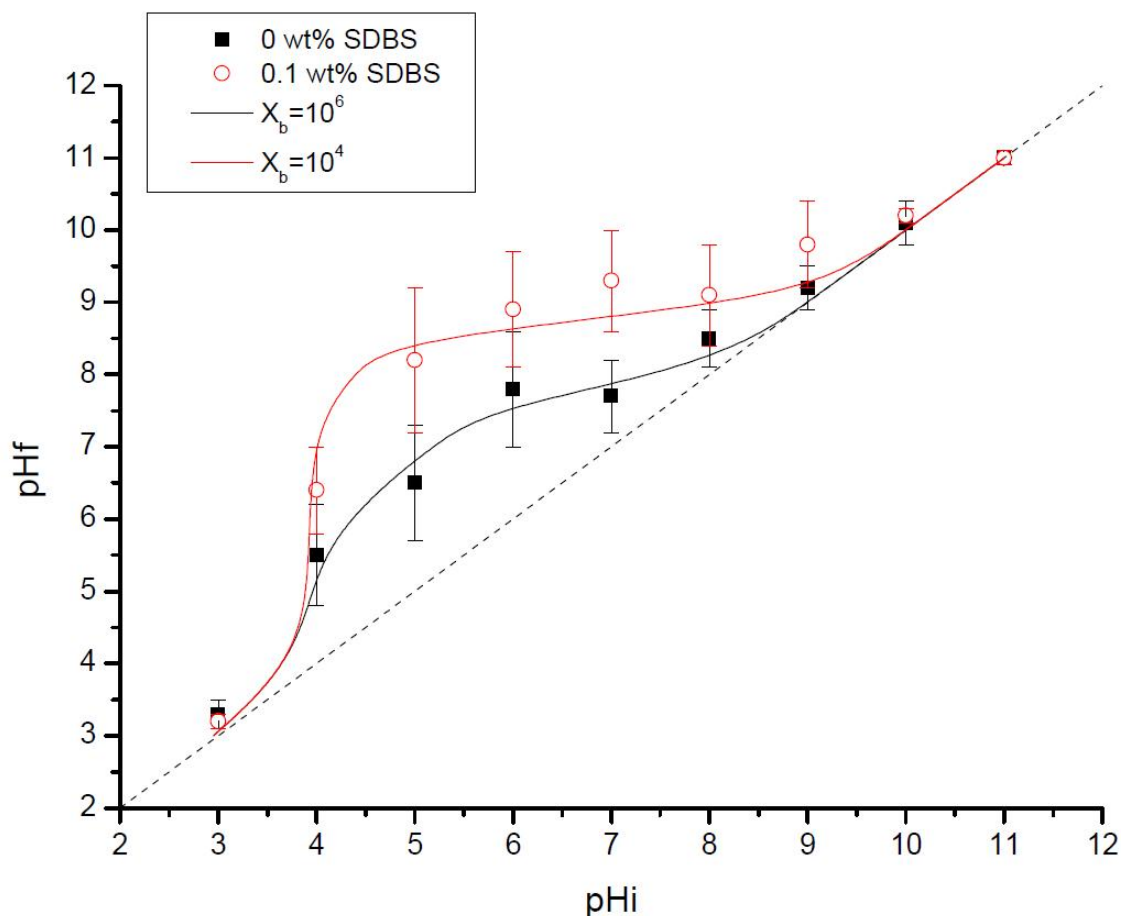


Figure 79 : Influence du SDBS sur le pHf de l'huile basique modèle : octadecylamine dans le xylène (BN=0,125)

Par contre lorsqu'on étudie l'évolution du pHf dans le cas d'une huile modèle basique (Figure 79), on observe une augmentation du pHf en présence de 0,1 wt% SDBS. Cette augmentation du pHf se modélise par une diminution du coefficient de partage des bases entre l'huile et l'eau. En absence de SDBS le coefficient de partage X_b de l'amine C18 est de l'ordre de 10^6 tandis qu'en présence de SDBS, au-delà de la cmc, le coefficient de partage est de l'ordre de 10^4 . Nous sommes donc en présence d'une interaction entre le SDBS et les amines du système qui va favoriser leur transfert à l'interface. Cette interaction serait de type électrostatique entre les amines cationiques B^+ et le SDBS anionique. Cependant ces résultats sont à prendre avec

précaution à cause des incertitudes importantes sur les mesures des valeurs de pH pour des systèmes contenant des amines.

4.4.3.3 Modélisation du brut par un mélange d'acides et de bases grasses

Nous avons montré précédemment que le brut se comporte comme un mélange d'acides gras et de bases grasses. Afin d'avoir un modèle simple du comportement du brut, nous avons étudié l'évolution du pH de mélanges d'acides gras et de bases grasses avec ou sans SDBS afin de les comparer à celui du brut.

Le comportement du mélange d'un acide gras simple, acide dodécanoïque (AN=1,25), et d'une base grasse, octadécylamine (BN=0,125) dans le xylène est représenté sur la Figure 80.

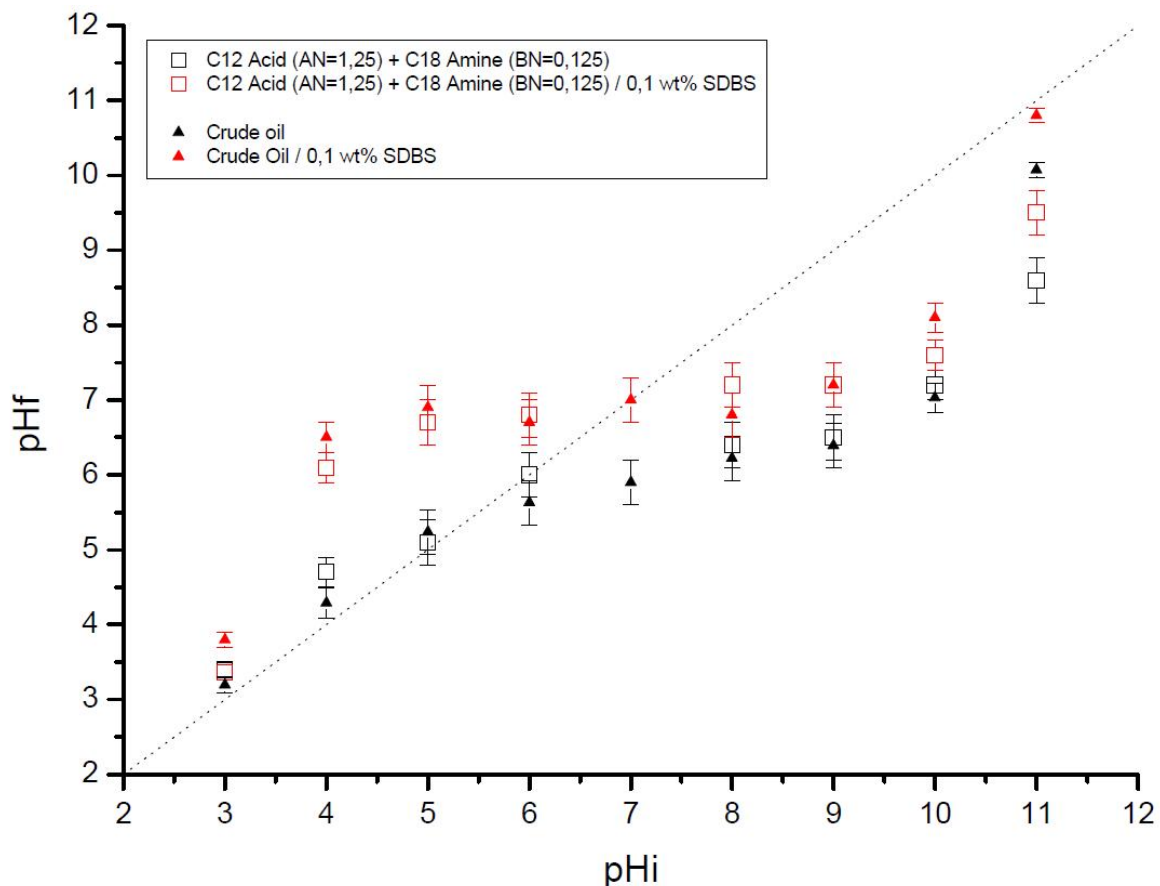


Figure 80 : Évolution expérimentale du pHf pour une huile modèle acido-basique : acide C12 et amine C18 (carrés rouges et noirs) en comparaison du brut (triangles rouges et noirs) avec et sans SDBS.

Nous avons choisi une concentration en acide égale à celle du brut (AN=1,25) et une concentration en base dix fois plus faible (BN=0,125) car le pKa de l'octadécylamine est

d'environ 10 alors que le pKa moyen identifié pour les bases grâce au modèle est de 9 dans le cas du brut. Pour compenser l'augmentation du pHf dû à un pKa plus grand, nous avons diminué la concentration en base dans l'huile modèle. Cette huile modèle acido-basique a un comportement analogue à celui du brut avec ou sans SDBS. Cependant l'acide dodécanoïque se partage plus facilement dans l'eau que les acides du brut car le pHf mesuré pour un pHi de 11 est inférieur à celui mesuré dans le cas du brut. Un acide gras plus long (C14 ou C16) correspondrait mieux pour modéliser le comportement du brut.

Nous venons de voir que le comportement du brut vis à vis des transferts de masse peut être retrouvé en utilisant une base grasse et un acide gras dissouts dans le xylène, ce qui revient donc à avoir deux pKa différents. Nous pouvons utiliser des espèces amphotères dissoutes dans le xylène pour essayer d'avoir le même type de comportement acido-basique. Dans la suite nous étudierons l'influence des asphaltènes (espèces amphotères du brut) sur les transferts de masse

4.4.4 Importances des asphaltènes pour les transferts de masse

Les asphaltènes sont des espèces amphotères qui contiennent des fonctions acides et basiques. Ce sont également des espèces interfacialement très actives comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent sur les tensions interfaciales. Quel est donc leur rôle sur les transferts de masse entre le brut et l'eau et leur effet sur le pH? Contiennent-ils la principale partie des bases qui sont transférées lors de l'ajout du SDBS? Peuvent-ils à eux seuls modéliser les transferts de masse entre le brut et l'eau? Nous tenterons de répondre à ces questions en comparant le comportement du pH de systèmes contenant des asphaltènes dans un solvant modèle.

4.4.4.1 Représentation par les asphaltènes au pentane (C5 asphaltènes)

4.4.4.1.1 Résultats expérimentaux

Nous avons travaillé avec des asphaltènes extraits au pentane (C5 asphaltènes) dissouts dans le xylène afin d'obtenir une huile modèle contenant 5% d'asphaltènes. Nous mesurons l'évolution du pHf en fonction du pHi pour les asphaltènes modèles avec et sans SDBS que nous comparons avec le brut (Figure 81).

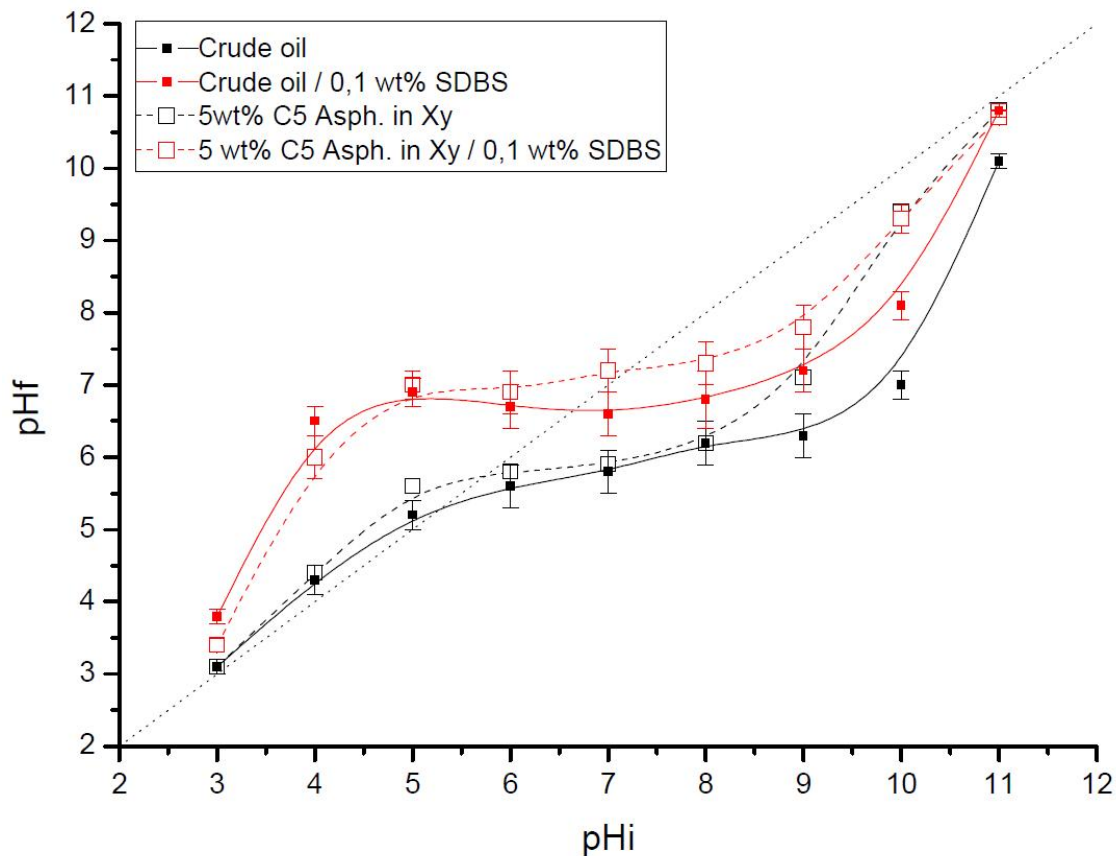


Figure 81 : Évolution expérimentale du pHf en fonction du pHi pour 5 wt% de C5 asphaltènes dissouts dans le xylène et le brut avec et sans SDBS.

Les valeurs expérimentales de pHf mesurées sont très proches entre le brut et les C5 asphaltènes modèles avec et sans SDBS pour des pHi compris entre 3 et 7. On observe bien l'augmentation du pHf en présence de SDBS pour l'huile modèle, donc les bases qui permettent l'augmentation du pHf lorsque l'on introduit le SDBS se situent donc dans les asphaltènes du brut.

Par contre pour les pHi supérieurs à 7, les pHf sont plus grands pour les C5 asphaltènes modèles que pour le brut. Pour comprendre cette différence de comportement au niveau de l'acidité, nous avons comparé le TAN du brut dilué et celui des 5wt% C5 asphaltènes dissouts dans le xylène (Tableau 1).

	5wt% C5 asphaltènes dans le xylène	Brut dilué (5wt% C5 asphaltènes)
TAN (mg/KOH/g)	0,31 ± 0,05	1,24 ± 0,05

Tableau 1 : Mesure du TAN par la méthode de Fan et Buckley pour le brut dilué et 5 WT% C5 asphaltènes dans le xylène

Nous avons mesuré que l'acidité de l'huile contenant 5 wt% de C5 asphaltènes dans le xylène est de $0,31 \pm 0,05$. En comparaison, celle du brut dilué, qui contient également 5wt% de C5 asphaltènes, est de $1,24 \pm 0,05$. L'acidité de l'huile des C5 asphaltènes est 4 fois plus faible que celle du brut ce qui explique la différence de pHf mesuré entre ces deux huiles pour des pHi basiques.

Cependant si nous nous intéressons à l'acidité des asphaltènes par rapport au brut non dilué (Tableau 2), nous constatons que la fraction des asphaltènes est plus acide que celle du brut.

	100wt% C5 asphaltènes	Brut (17wt% C5 asphaltènes)
TAN (mg/KOH/g)	$6,2 \pm 1,0$	$4,2 \pm 0,2$

Tableau 2 : Comparaison du TAN du brut et des C5 asphaltènes

L'acidité des asphaltènes n'est donc pas négligeable par rapport à celle du brut ou des maltènes. Comme nous le montre les résultats expérimentaux obtenus à la Figure 81, les C5 asphaltènes contiennent suffisamment d'acides pour caractériser les transferts de masse entre l'huile et l'eau. Cependant, il faudrait que l'huile 5wt % C5 asphaltènes dans le xylène soit un peu plus acide pour avoir la modélisation complète du comportement du brut sur toute la gamme de pH. Pour faire diminuer le pHf dans la partie basique, nous pouvons également rajouter plus d'asphaltènes dans le xylène et observer dans quel sens le pHf évolue. Nous avons étudié l'évolution du pHf dans le cas de 7 wt% de C5 asphaltènes dissouts dans le xylène (Figure 82).

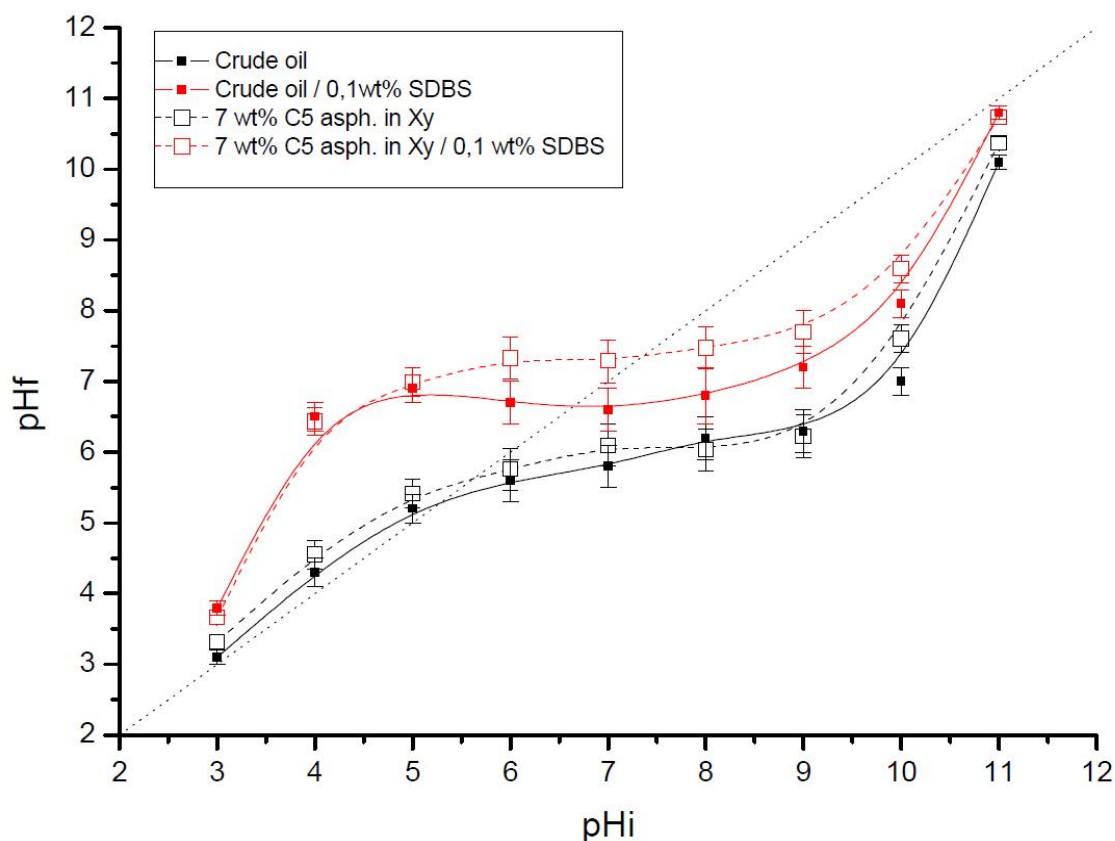


Figure 82 : Évolution expérimentale du pHf pour 7 wt% asphaltènes C5 modèles et le brut avec et sans SDBS

Pour la partie des pH_i acides, il n'y a aucune différence entre les pH_f pour l'huile modèle et le brut. Par contre pour la zone des pH_i basiques, nous observons que le pH_f a légèrement diminué dans le cas des C5 asphaltènes pour se rapprocher des pH_f expérimentaux du brut avec ou sans SDBS. Nous pouvons donc modéliser le brut par 7% de C5 asphaltènes dissouts dans le xylène sans ajout d'autres acides au système. Le fait d'augmenter la concentration en C5 asphaltènes de 2 wt% dans le xylène a pour effet d'augmenter la valeur du TAN de l'huile à environ 0,43 (au lieu de 0,31 pour 5 wt% C5 asphaltènes). Ce qui provoque effectivement une augmentation de la concentration d'acides transférés dans l'eau.

Lorsque nous étudions l'évolution du pH_f pour différentes concentrations en SDBS dans le cas des C5 asphaltènes modèles (Figure 83), nous observons les mêmes tendances que dans le cas du brut.

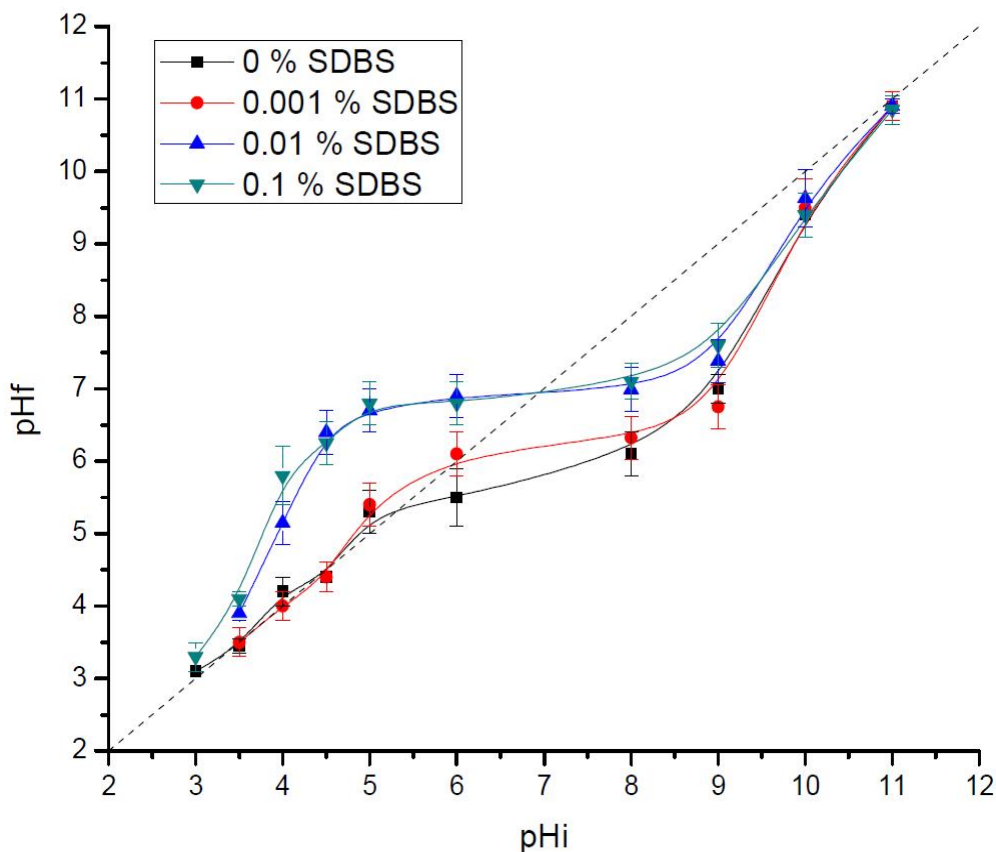


Figure 83 : Évolution expérimentale du pHf pour les 5 wt% C5 asphaltènes dissouts dans le xylène pour différentes concentrations en SDBS

Il n'y a pas d'effet du SDBS en dessous de la cmc sur le transfert des bases, le pHf n'augmente pas dans la zone acide des pH_i. Par contre pour des concentrations en SDBS supérieures à la cmc, le pHf augmente de plusieurs unités. Les résultats expérimentaux pour les concentrations de 0,1 et 0,01 wt% en SDBS, sont très proches. Précédemment, à la Figure 71, le pHf était inférieur pour la concentration de 0,01 wt% jusqu'à pH_i = 6. Ce qui n'est plus le cas avec une huile modèle ne contenant que des C5 asphaltènes. L'interaction entre les fonctions basiques des asphaltènes et le SDBS semble totale à partir d'une concentration de 0,01 wt% en SDBS. Dans le cas du brut, la différence de pHf est due à la présence des acides naphthéniques qui abaissent légèrement le pHf. Pour la zone de pH_i basique, à partir de pH_i=9, les pHf sont quasiment égaux quel que soit la concentration en SDBS. Il n'y a pas d'interaction entre les fonctions acides des asphaltènes et le SDBS.

Nous pouvons donc dire que la fraction en C5 asphaltènes peut expliquer le comportement acido-basique du brut lourd en présence ou non de SDBS. Pour s'assurer que les asphaltènes

sont les molécules principalement responsables de ce comportement, nous allons comparer l'évolution des transferts de masse pour les C5 asphaltènes extraits et les C5 maltènes leurs correspondant dissouts dans le xylène. Les C5 maltènes représentent 83 wt% dans le brut non dilué. Notre facteur de dilution étant de 3,4 pour le brut, nous diluons donc 24,5 wt% de C5 maltènes dans le xylène pour obtenir une huile complémentaire de celle des 5wt % des C5 asphaltènes. Nous avons mesuré l'évolution du pHf pour ces deux huiles en présence ou non de SDBS (Figure 84).

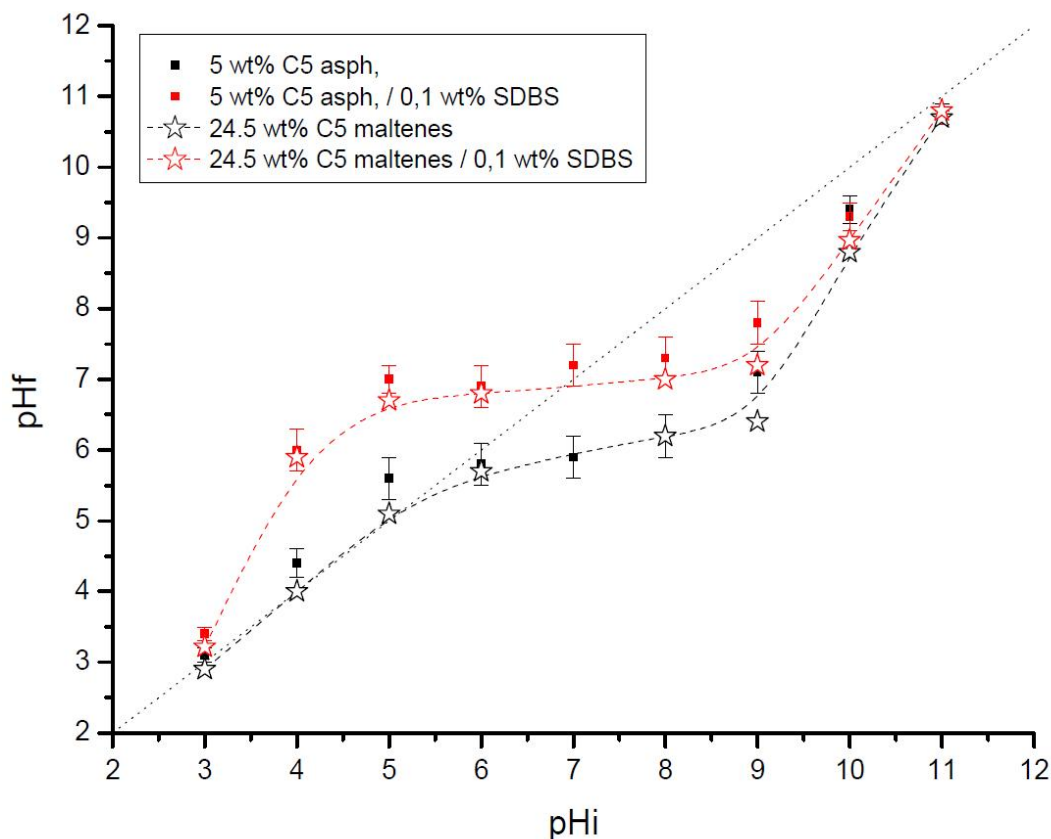


Figure 84 : Comparaison du pHf expérimental entre les 5 wt% de C5 asphaltènes dissouts dans le xylène et 24,5 wt% de C5 maltènes dissouts dans le xylène avec et sans SDBS

Les huiles C5 asphaltènes et C5 maltènes ont globalement le même comportement que les huiles modèles. Ce résultat n'est pas surprenant pour les pHi basiques car c'est la partie acide de ces fractions qui prédomine et impose la valeur de pHf. Le pHf mesuré pour les C5 maltènes est inférieur à celui des C5 asphaltènes pour les pH_i>8. La mesure du TAN de l'huile contenant 24,5 wt% de C5 maltènes est d'environ 1 mgKOH/g (Tableau 3). L'huile des C5 maltènes est donc 3 fois plus acide que celle des C5 asphaltènes ce qui explique cette différence de mesure de pHf pour cette zone de pH_i. Lorsque l'on additionne les TAN des huiles C5 asphaltènes et C5 nous retrouvons bien l'acidité du brut dilué.

	5wt% C5 asph. dans le xylène.	24,5 wt% C5 malt. dans le xylène.	Brut dilué (5wt% C5 asph. + 24,5 wt% C5 malt.)
TAN (mg/KOH/g)	0,31 ± 0,05	0,99 ± 0,02	1,24 ± 0,05

Tableau 3 : Mesure du TAN par la méthode de Fan et Buckley pour le brut dilué, 5 wt% C5 asphaltènes dans le xylène et 24,5 wt% de C maltènes dans le xylène.

Par contre, pour les pHi acides, on observe la même tendance lorsque nous sommes en présence de SDBS pour les deux huiles. Les travaux de Simon et al. [79] ainsi que Barth et al. [80] ont montré que les bases du brut font principalement partie des maltènes du brut et non des asphaltènes. Dans leur cas, 85% des bases sont localisés dans la fraction maltène, ce qui signifie qu'une partie des asphaltènes basiques se retrouvent sont également extraits dans les maltènes. Ils ont obtenu ces résultats en comparant les valeurs de TBN entre les maltènes et les asphaltènes mais aussi en analysant les fractions basiques, les maltènes et les asphaltènes. Lorsque nous comparons les mesures de TBN (avec la même méthode de mesure que Simon et al.) de nos différentes fractions (Tableau 4), nous ne constatons pas la même tendance que Simon et al., car nous mesurons un TBN plus grand pour les C5 asphaltènes par rapport au C5 maltènes.

	5wt% C5 asph. dans le xylène.	24,5 wt% C5 malt. dans le xylène.	Brut dilué (5wt% C5 asph. + 24,5 wt% C5 malt.)
TBN (mg/KOH/g)	0,92 ± 0,05	0,78 ± 0,04	0,79 ± 0,08

Tableau 4 : Mesure du TBN par la méthode de Dubey et Doe pour le brut dilué, 5 wt% C5 asphaltènes dans le xylène et 24,5 wt% de C maltènes dans le xylène.

Il est difficile de conclure sur le comportement des fractions par rapport à leur valeur de TBN au niveau des transferts de masse car le TBN n'est pas le seul paramètre à prendre en compte dans l'évolution des pHi des systèmes que nous avons étudié. Simon et al. supposent que les bases du brut se trouvent dans les résines de la fraction maltène mais il est possible qu'une partie des asphaltènes ne précipitent pas et restent dans la fraction maltène ce qui pourrait expliquer cette forte concentration en base dans les maltènes. La discussion que nous venons

d'avoir sur les propriétés basiques du brut nous montre que la caractérisation SARA pour les bruts n'est certainement pas la bonne pour réussir à bien séparer les différents constituants du brut. Les mesures de transferts de masse pour les bruts et ses différentes fractions ne permettent pas d'identifier clairement quelles sont toutes les espèces responsables des échanges entre l'huile et l'eau. Modéliser le brut par les asphaltènes se révèle plus adéquat que par les maltènes. Une modélisation par les maltènes nécessiterait d'en analyser les différentes sous fractions (saturés, aromatiques et résines) afin d'identifier les molécules responsables de l'évolution du pHf.

4.4.4.1.2 Modélisation des C5 asphaltènes

Nous allons modéliser les C5 asphaltènes par deux pKa différents, un pKa_A pour les groupes fonctionnels acides et un pKa_B pour les groupes fonctionnels basiques. Cette modélisation est identique à celle d'un mélange d'acides et de bases grasses dans l'huile. Nous prenons comme valeurs d'entrées, pour les concentrations initiales en acides (TAN) et en bases (TBN), les valeurs mesurées précédemment pour l'huile contenant 5 wt% C5 asphaltènes : TAN=0,31 et TBN=0,92. Nous faisons varier les coefficients de partage des acides et des bases pour trouver les bons paramètres à la modélisation des C5 asphaltènes avec et sans SDBS (Figure 85). En absence de SDBS, nous trouvons comme coefficients de partage $X_a \sim 10^5$ et $X_b \sim 10^7$. Le coefficient de partage X_b est le même que dans le cas du brut. Les bases se partagent très difficilement entre l'huile et l'eau, nous n'avons qu'un très faible effet des bases à pH_i acides. Par contre X_a est un ordre de grandeur supérieur dans le cas des C5 asphaltènes par rapport au brut ($X_a \sim 10^4$). Les asphaltènes ont une masse moléculaire plus grande que les acides naphthéniques du brut et ont donc plus de difficultés à se partager entre l'huile et l'eau. En présence de 0,1 wt% SDBS, le transfert favorisé des bases se traduit par une diminution du coefficient de partage X_b de 10^7 à 10^5 .

La différence de modélisation entre le brut et les C5 asphaltènes provient principalement d'un transfert des acides qui se fait plus difficilement dans le cas des C5 asphaltènes à cause de leur structure moléculaire. Cette différence pourrait également se traduire par un pKa des fonctions acides plus grand pour les asphaltènes. Nous pouvons donc également modéliser les transferts de masse pour les composés amphotères du brut.

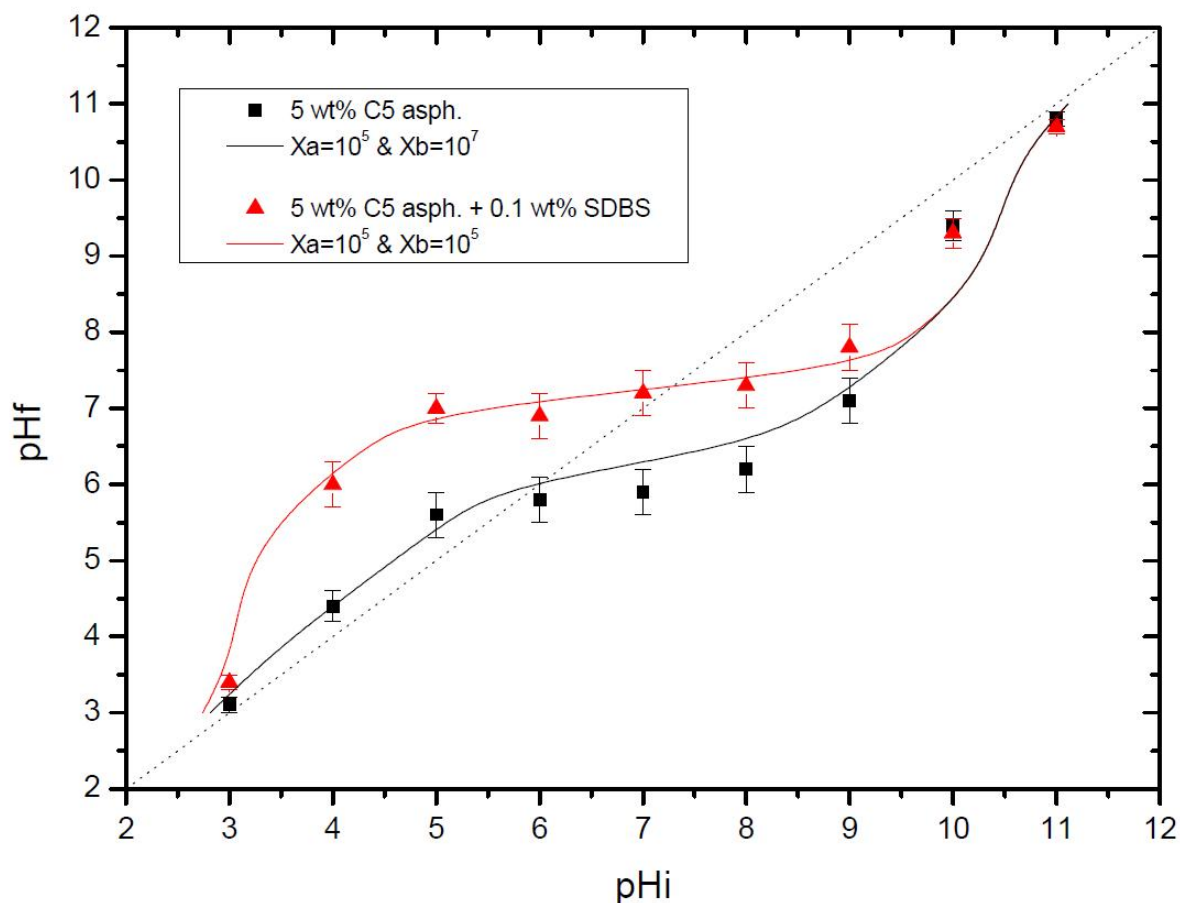


Figure 85 : Évolution expérimentale du pH final en fonction du pH initial pour 5 wt% C5 asphaltènes dans le xylène en absence de SDBS (carrés noirs) et avec 0,1 wt% SDBS (triangles rouges). Modélisation par des groupes fonctionnels acide et base : $pK_{aA}=5$ – $TAN = 0,31$ – $pK_{aB}=9$ – $TBN= 0.92$ pour différentes valeurs de X_a et X_b .

4.4.4.2 Représentation par les asphaltènes à l'heptane (C7 asphaltènes)

La composition des asphaltènes varie en fonction de leur classe d'extraction. Nous avons donc extrait les asphaltènes du brut à l'heptane (C7 asphaltènes) afin d'étudier leur comportement vis-à-vis des transferts de masse. L'extraction à l'heptane des asphaltènes conduit à une masse d'asphaltènes inférieure à celle d'extraction au pentane [102]. La proportion massique du brut en C7 asphaltènes, obtenue par la même méthode que pour les C5 asphaltènes, est d'environ 14%. D'autres paramètres tels que le ratio de solvant précipitant sur le volume de brut, le temps de contact des deux phases et la température à laquelle la précipitation se fait, influencent la composition des asphaltènes extraits du brut [78]. Nous n'avons pas analysé les compositions moléculaires des asphaltènes extraits au C5 et C7, mais nous allons comparer

l'évolution du pH_f pour des huiles contenant 5 wt% d'asphaltènes dissouts dans le xylène (Figure 86).

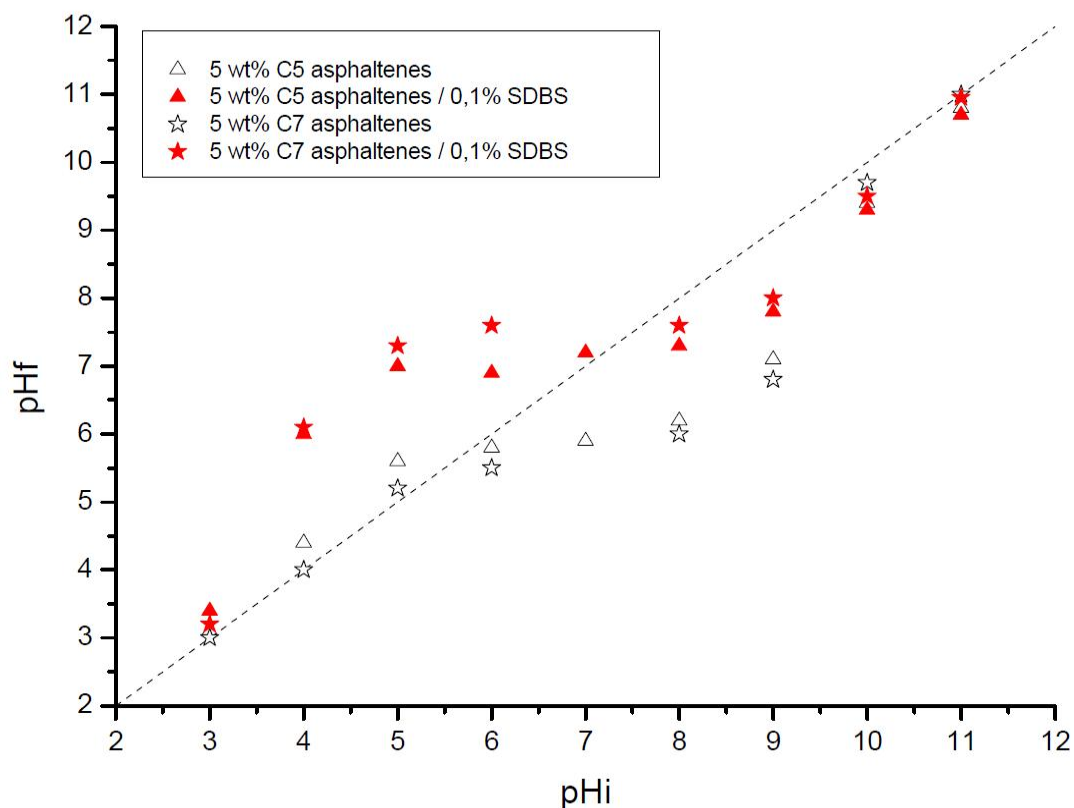


Figure 86 : Comparaison du pH_f expérimental pour 5 wt% de C5 et de C7 asphaltènes dissouts dans le xylène avec et sans SDBS

Pour les deux huiles, les pH_f mesurés sont très proches pour les systèmes avec ou sans SDBS alors que le TBN des C7 asphaltènes (~0,5) est plus faible que celui des C5 asphaltènes (~0,9). En présence d'une concentration en SDBS au-delà de la cmc, il devrait y avoir une différence plus marquée au niveau des mesures de pH_f pour ces deux systèmes. Cependant comme nous l'avons déjà fait remarquer précédemment, la valeur du plateau de pH_f est surtout contrôlée par la valeur de pK_a des bases qui sont transférés. Les C7 asphaltènes ont donc des propriétés acido-basiques identiques à celles des C5 asphaltènes. Dans les deux cas, les transferts sont contrôlés par les coefficients de partage et le pK_a des différents groupes fonctionnels des asphaltènes.

5 Comparaison des phénomènes interfaciaux et des transferts de masse

Dans les deux chapitres précédents, nous avons étudié séparément les phénomènes interfaciaux et les transferts de masse dans le cas d'huiles en contact avec une phase aqueuse contenant des tensioactifs synthétiques à différents pH.

Dans cette dernière partie, nous allons revenir sur les résultats importants obtenus précédemment afin de les comparer et d'avoir un nouveau regard sur les interprétations des phénomènes mis en jeu.

5.1 Cas du brut lourd

Influence du pH

L'étude de l'influence du pH initial de la phase aqueuse sur la tension interfaciale à l'équilibre et le pH final en absence de SDBS (Figure 87), nous montre trois comportements différents.

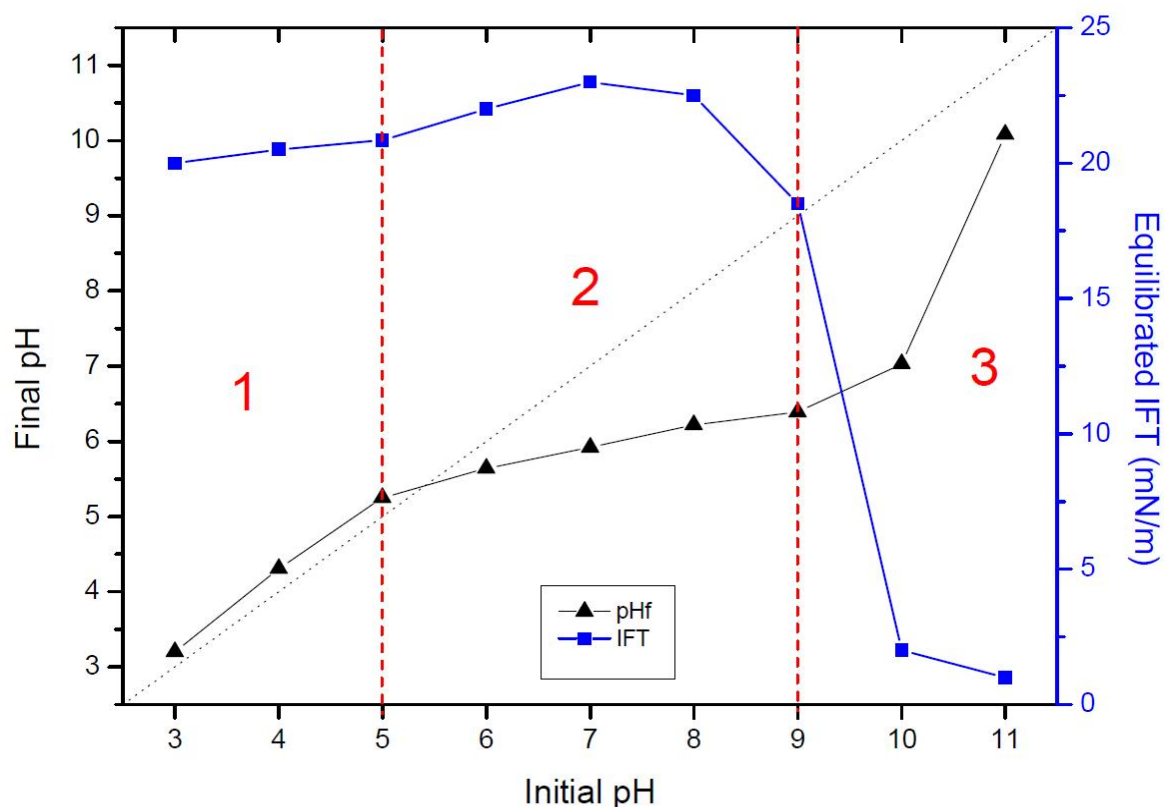


Figure 87 : Évolution de la tension interfaciale équilibrée et du pHf en fonction du pHi dans le cas du brut en contact avec une phase aqueuse sans tensioactif ajouté

Dans la zone 1, pour des $pH_i \leq 5$, la tension interfaciale varie très peu, même si elle augmente légèrement quand le pH_i augmente dans cette zone. Elle est légèrement inférieure aux valeurs mesurées à pH_i neutre à cause de l'ionisation des fonctions basiques des molécules du brut qui

va augmenter l'affinité des bases grasses du brut pour l'eau et donc accroître leur activité interfaciale. Ce comportement est visible au niveau du pH_f qui dans cette zone est légèrement supérieur au pH_i . Dans cette zone de pH_i , ce sont les bases du brut qui vont intervenir principalement dans les interactions avec la phase aqueuse. Dans la zone 2, pour des $5 < pH_i < 9$, nous sommes dans la zone tampon (ou zone plateau) où le pH_f varie peu et la tension interfaciale atteint un maximum. La concentration en espèces ionisées est faible, il y a donc moins de molécules interfacialement actives disponibles pour venir occuper l'interface. Dans la zone 3, pour des $pH_i > 8$, la tension interfaciale chute d'un ordre de grandeur quand le pH_i augmente et le pH_f augmente également de plusieurs unités. Les acides du brut réagissent avec les alcalins pour donner des espèces ionisées qui sont beaucoup plus actives à l'interface que les autres tensioactifs naturels du brut. L'augmentation de la concentration de ces espèces à l'interface entraîne donc une diminution de la tension interfaciale.

Influence du SDBS

Observons et comparons ces comportements en présence d'une concentration en SDBS de 0,1 wt% (Figure 88). Les transferts importants en présence de SDBS ne permettent pas de tracer une courbe d'évolution de la tension interfaciale à l'équilibre en fonction du pH initial. Les dynamiques sont différentes en fonction du pH et donc du comportement des différentes molécules tensioactives à l'interface. Nous étudions 3 courbes pour l'évolution dynamique de la tension interfaciale en fonction de la zone de pH (Figure 88.b). A pH neutre (zone 2), la tension interfaciale est de l'ordre de 0,1 mN/m. Cette valeur de tension interfaciale est 2 ordres de grandeur plus faible que celle obtenue dans le cas du système en absence de SDBS. Cette différence de tension interfaciale peut être expliquée par la présence du SDBS à l'interface mais aussi par la présence des espèces du brut à l'interface. A la Figure 29, nous avons mesuré la tension interfaciale à l'équilibre dans le cas du toluène en contact avec une solution aqueuse à pH_i 7 avec 0,1 wt% SDBS. La tension interfaciale en présence de SDBS est plus faible dans le cas du brut ($\sim 0,2$ mN/m) que pour le toluène ($\sim 0,8$ mN/m). La diminution de la tension interfaciale est donc due pour cet intervalle de pH_i à une interaction à

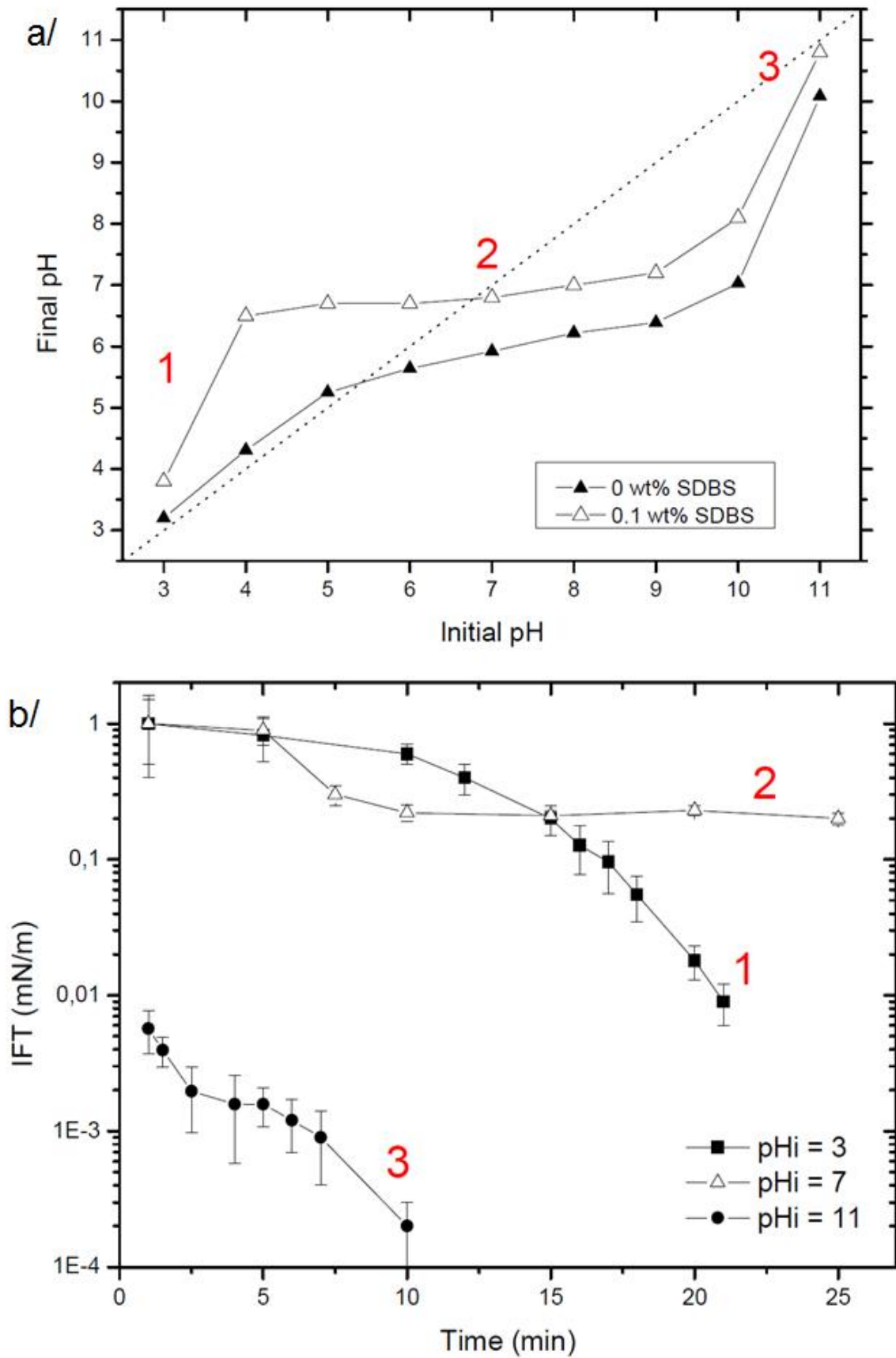


Figure 88 : a) Évolution du pH final en fonction du pH initial sans ou avec 0,1 wt% SDBS b) Évolution de la tension interfaciale en fonction du temps à pH_i=3; 7 et 11 avec 0,1 wt% SDBS

l'interface entre les molécules de SDBS et les molécules ionisées et non ionisées du brut. Cette interprétation est renforcée par la comparaison des courbes de pH_f car l'on observe une valeur du plateau de pH_f plus élevée dans le cas du système comportant le SDBS que sans SDBS. Il y a donc également un effet des bases complexées du brut sur le comportement du système pour ces pH_i . Cette zone de pH_i (zone 2) comprise entre 5 et 8 présente un degré de complexité important car nous sommes en présence d'espèces lipophiles (acides et bases non ionisés), d'espèces hydrophiles (acides et bases ionisés), de possibles espèces pseudo-amphotères (interaction entre acides et bases ionisées) avec des changements d'ionisation en fonction des valeurs de pH.

A pH basique (zone 3), la cinétique de diminution de la tension interfaciale vers des valeurs ultrabasses est rapide alors que nous ne remarquons pas de différence significative de comportement au niveau des transferts de masse pour ces pH_i basiques en présence de SDBS. C'est le caractère acide du brut qui domine à ces pH.

A pH acide (zone 1), sans SDBS il y a peu de bases du brut qui se transfèrent et donc peu de bases ionisées en solution aqueuse. Nous n'observons qu'un faible effet sur le pH_f du système (Figure 88.a). En présence de SDBS, le transfert des bases du brut est favorisé ce qui se traduit par une augmentation importante du pH_f du système. La concentration en bases ionisées dans l'eau augmente ainsi que la quantité d'espèces actives à l'interface. Cette augmentation du transfert des bases en présence de SDBS s'observe au niveau de l'interface par une lente cinétique de décroissance de la tension interfaciale (Figure 88.b). Elle est stable pendant les 10 premières minutes puis elle diminue de plusieurs ordres de grandeur. Cette cinétique pourrait être le résultat d'une réorganisation du matériel interfacial avec le temps suite aux transferts des tensioactifs naturels.

Nous venons d'étudier les transferts et les interactions dans le cas du brut. Les résultats des deux premiers chapitres ont montré un comportement proche des asphaltènes et du brut. Nous allons donc comparer les tensions interfaciales et les transferts de masse pour les asphaltènes dissouts dans le xylène et le brut.

5.2 Cas des asphaltènes

Nous comparons dans cette partie les mesures de pH et de tensions interfaciales pour une huile contenant 5 wt% C5 asphaltènes dissouts dans le xylène (Figure 89). Nous retrouvons les 3 zones de comportement distinctives en fonction du pH_i observées précédemment aux Figure 87 et Figure 88. Le pH final et la tension interfaciale suivent les mêmes tendances pour les C5 asphaltènes que pour le brut en fonction du pH initial. La présence de SDBS favorise le transfert des bases dans la zone 1 (Figure 89.a) ce qui se traduit par une diminution lente de la tension interfaciale à pH 3 en fonction du temps (Figure 89.b). Au bout de 10 minutes la tension interfaciale cesse de décroître pour ensuite croître. La réorganisation à l'interface, entre les asphaltènes et le SDBS, à la fin des transferts s'avère complexe. Dans la zone 2 le pH_f et la tension interfaciale sont relativement stables, il y a peu de transferts dans cette zone. Dans la zone 3, il n'y a pas d'effet du SDBS sur le pH_f du système et la tension interfaciale décroît vers des valeurs ultrabasses comme dans le cas du brut, ce qui traduit le comportement acide des asphaltènes.

En conclusion, les C5 asphaltènes dans le xylène ont un comportement très proche de celui du brut pour les 3 zones de pH en présence ou non de SDBS. Cette similarité de comportement nous montre qu'il est nécessaire de bien connaître la quantité d'asphaltènes présents dans un brut afin de pouvoir caractériser son comportement.

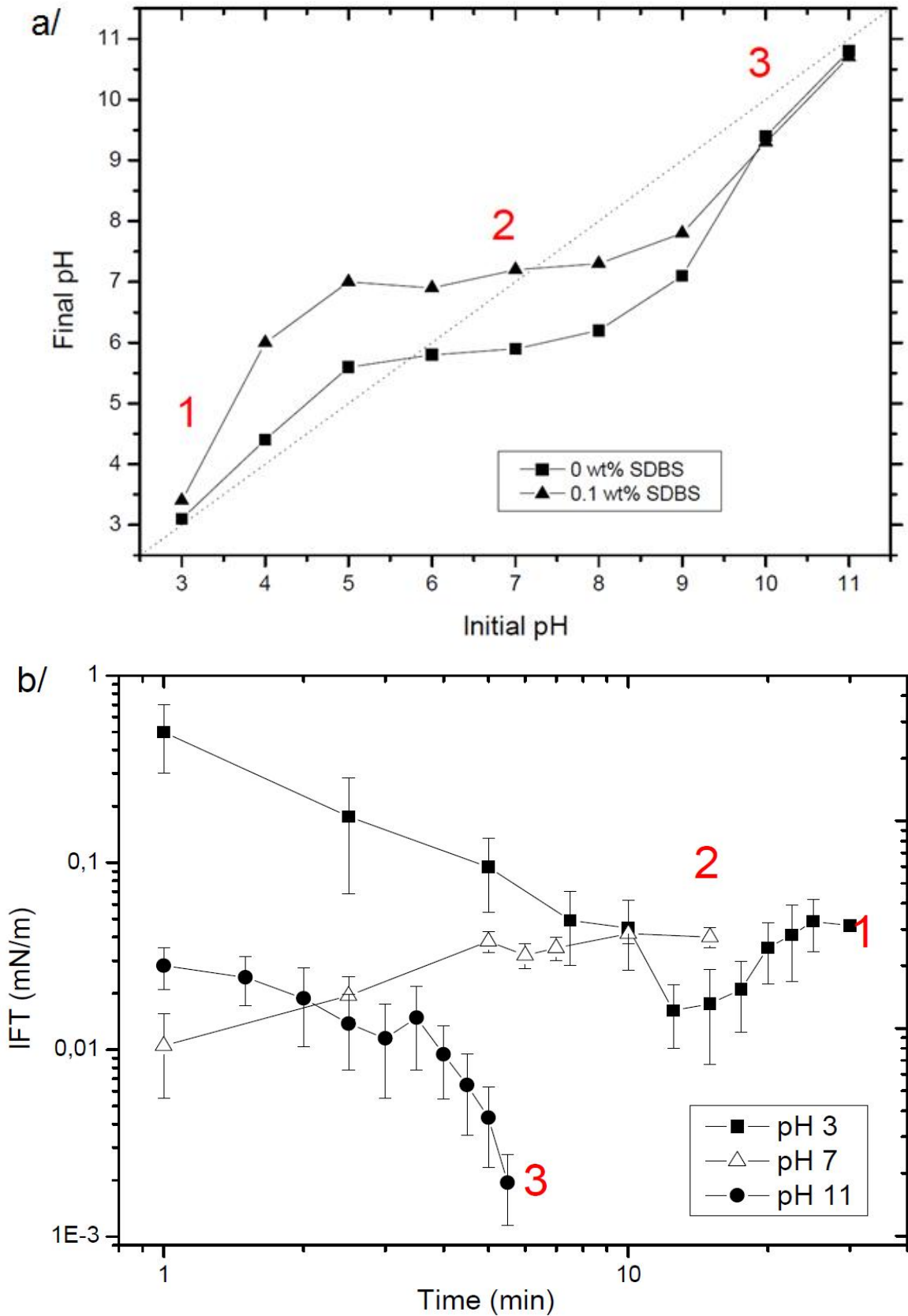


Figure 89 : a) Évolution du pH final en fonction du pH initial sans ou avec 0,1 wt% SDBS pour les C5 asphaltènes b) Évolution de la tension interfaciale en fonction du temps à $pH_i=3; 7$ et 11 avec 0,1 wt% SDBS pour les C5 asphaltènes

Conclusion

Ce travail avait pour objectif de mieux comprendre les interactions entre surfactants naturels et tensioactifs synthétiques utilisés lors d'une opération EOR et identifier les paramètres clefs qui contrôlent ces interactions. Nous avons cherché en particulier à évaluer dans quelles conditions (pH, concentration en tensioactifs) ces interactions sont bénéfiques et comment alors optimiser les synergies, ou au contraire néfastes, et comment alors prédire et minimiser ces oppositions. Un des objectifs était aussi de mieux appréhender les relations entre les propriétés microscopiques des systèmes mixtes (comportement interfacial) et les propriétés macroscopiques du système (transferts de masse).

La première partie de cette étude a donc été consacrée aux propriétés interfaciales entre le brut lourd et l'eau. Nous avons d'abord montré l'influence du pH de la phase aqueuse sur les propriétés interfaciales à l'équilibre. La présence d'un agent alcalin (NaOH ou Na₂CO₃) a pour effet de favoriser l'activation des tensioactifs *in situ* du brut. Les groupements acides présents dans le brut, tels que les asphaltènes et les acides naphthéniques, réagissent avec les alcalins introduits dans l'eau pour produire des molécules ionisées tensioactives. Ces molécules s'accumulent facilement à l'interface brut/eau et réduisent la tension interfaciale jusqu'à obtenir des tensions proches de 1mN/m. Nous avons ensuite étudié l'effet d'un ajout de tensioactif synthétique sur le système. L'ajout d'un tensioactif non-ionique (Triton X405) n'a aucun effet sur la tension interfaciale pour les pH alcalins. L'ajout de tensioactifs anioniques (SDS ou SDBS) a montré qu'il existe une forte interaction entre les tensioactifs naturels du brut et du SDBS alors que ce n'est pas le cas pour le SDS. Ce phénomène est probablement dû à deux paramètres : le SDBS est plus hydrophobe que le SDS et la présence de cycles aromatiques le long de la chaîne carbonée du SDBS permet une interaction de type π - π avec les nombreuses structures aromatiques présentes dans les molécules du brut. Pour une concentration en SDBS de seulement 0,05 wt%, nous obtenons des tensions interfaciales ultrabasses inférieures à $5 \cdot 10^{-4}$ mN/m. Le SDBS est un bon exemple de tensioactif EOR, nous nous sommes donc concentrés sur son interaction avec le brut en fonction des différents paramètres du système.

L'effet de la salinité sur les tensions interfaciales a été étudié à pH 7 et à pH 11 en présence ou non de SDBS. A pH 7, l'augmentation de la salinité n'a qu'un faible effet sur la diminution de la tension interfaciale. Par contre à pH11 et en présence de SDBS, la tension interfaciale

diminue de plusieurs ordres de grandeur. Nous n'avons pas pu déterminer la salinité optimale (tension interfaciale minimum) à cause de l'insolubilité du SDBS pour des concentrations en NaCl supérieure à 10g/L. Mais ces résultats ont montré que l'optimisation du pH de la phase aqueuse pour obtenir des tensions interfaciales ultrabasses est liée à la composition ionique de la phase aqueuse. Nous avons également montré qu'à pH acide, la tension interfaciale diminue légèrement grâce à l'activation des fonctions basiques du brut. Les synergies fortes entre le SDBS et les tensioactifs endogènes sont prédominantes à pH acide et à pH basique.

Nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'évolution de la tension interfaciale en fonction du temps à pH basique en faisant varier la concentration en SDBS. Pour une concentration en SDBS en dessous de la cmc, la tension interfaciale décroît très rapidement vers des valeurs basses mais cette première étape est trop rapide pour être mesurée avec la goutte tournante. Dans un deuxième temps, la tension interfaciale croît jusqu'à atteindre un état d'équilibre aux alentours de 1mN/m. Il n'y a qu'un très faible effet du SDBS sur la dynamique des tensions interfaciales mesurées et l'activité interfaciale évolue en fonction du transfert des molécules du brut vers la phase aqueuse jusqu'à ce que l'équilibre soit obtenu. Quand la concentration en SDBS est proche de sa cmc, la tension interfaciale décroît au début mais atteint plus rapidement un état d'équilibre. Enfin, pour des concentrations supérieures à la cmc, une décroissance de la tension interfaciale plus lente peut être observée et mesurée. Plus la concentration en SDBS augmente et plus la tension interfaciale diminue vers des valeurs ultrabasses, ce qui empêche de pouvoir mesurer l'évolution de la tension interfaciale sur des temps longs (>10 min). Nous attribuons cette dynamique à une interaction forte entre les tensioactifs naturels et le tensioactif ajouté qui forme une couche interfaciale mixte, qui est très efficace pour réduire la tension interfaciale et qui résiste aux transferts de masse à l'interface brut/eau.

Pour une meilleure compréhension de l'origine de ces transferts, nous avons également mesuré la tension interfaciale dynamique pour des asphaltènes et des maltènes dilués dans le toluène sans et avec 0,1 wt% SDBS à pH11. Les dynamiques de tensions interfaciales sont sensiblement les mêmes pour ces trois systèmes. Par contre, la tension interfaciale dans le cas des maltènes est plus élevée que pour les autres systèmes, ce qui signifie que les acides naphthéniques ne sont pas les seules espèces responsables de la réduction de la tension interfaciale et que la contribution des asphaltènes à la tension interfaciales est significative. Nous avons également remarqué que l'évolution de la tension interfaciale s'accompagne d'une coloration de la phase aqueuse pour le brut, les asphaltènes et les maltènes. C'est une

indication claire de phénomènes de transferts de masse important entre les deux phases auxquels participent les molécules du brut.

Dans la deuxième partie, nous avons tenté de comprendre quel était le rôle du pH initial de la phase aqueuse en contact avec l'huile et du tensioactif ajouté sur les transferts de masse entre le brut et l'eau. Nous avons étudié l'évolution du pH final (pH_f) de la phase aqueuse après mise en contact avec le brut dans une émulsion de pH initial (pH_i). En absence de SDBS, le brut se comporte essentiellement comme une huile acide avec un pH_f inférieur à pH_i pour des pH_i basiques. Pour une concentration en SDBS supérieure à la cmc, le brut se comporte comme une huile acido-basique avec une augmentation du pH_f pour des pH_i acides. La présence de SDBS semble favoriser le transfert des bases du brut vers la phase aqueuse. Pour tenter de comprendre ce comportement et identifier les espèces responsables lors des transferts de masse, nous avons modélisé le brut par une huile acido-basique contenant un acide gras caractérisé par un pK_{aA} et une base grasse caractérisée par un pK_{aB}. Le modèle a permis de montrer que l'évolution du pH_f est déterminée par 3 paramètres principaux pour chaque espèce (acide ou base) dissoute dans l'huile:

- 2 paramètres fixes : le pK_a de l'espèce grasse considérée et sa concentration initiale dans l'huile.
- 1 paramètre variable : le coefficient de partage de l'espèce entre l'huile et l'eau.

En absence de SDBS ou bien pour des concentrations faibles en SDBS (inférieures à la cmc), c'est le caractère acide de l'huile qui prédomine quasiment sur toute la gamme de pH_i, avec un coefficient de partage des acides $X_a \sim 10^4$ et un coefficient de partage des bases $X_b \sim 10^7$, c'est-à-dire très peu de transfert des bases du brut vers l'eau. En présence d'une concentration en SDBS supérieure à la cmc, l'huile a un comportement acido-basique avec en particulier un transfert des bases favorisé par une diminution du coefficient de partage. Ce transfert des bases est probablement le résultat d'interactions entre le SDBS et les bases du brut. Nous avons décidé de modéliser cette interaction par un coefficient X_b' , qui tient compte de la concentration en SDBS ajoutée dans le SDBS et d'une constante d'équilibre K caractérisant les interactions entre les bases non ionisées du brut et le SDBS. Le modèle permet de bien décrire les résultats expérimentaux. Cette étude a montré qu'un brut lourd ne peut pas être réduit à ces seules propriétés acides au niveau des transferts de masse, il est nécessaire de représenter le brut par un mélange d'acide et de base. Nous avons ensuite cherché à identifier le rôle des asphaltènes et des maltènes dans ces transferts de masse. Les asphaltènes sont des espèces amphotères qui ont donc la possibilité de s'ioniser à bas et haut pH et peuvent donc

bien représenter le comportement acido-basique des bruts lourds. L'évolution du pH_f montre que les C5 et C7 asphaltènes dans le xylène ont comportement identique à celui du brut avec ou sans SDBS. Il en est de même pour les C5 et C7 maltènes dans le xylène. Cette absence de différence de comportement entre asphaltènes et maltènes nous conduit à dire que les méthodes de séparation des fractions du brut ne permettent pas d'isoler correctement les molécules responsables des transferts de masse. Cependant, représenter le comportement du brut par les asphaltènes plutôt que par les maltènes s'avère plus judicieux car les tensions interfaciales mesurées avec les asphaltènes sont plus proches de celles du brut.

Dans le dernier chapitre, nous avons comparé les tensions interfaciales obtenues et les transferts de masse dans le cas du brut et des C5 asphaltènes dilués dans le xylène en présence ou non de SDBS. Nous avons remarqué que nous pouvons mettre en parallèle l'évolution du transfert de masse avec l'évolution de la tension interfaciale et donc relier les propriétés de volume à celle de l'interface. Dans le cas du brut, le transfert et l'ionisation des bases du brut à pH acide est favorisé en présence de SDBS. Ces transferts sont observés par une coloration trouble et marron de la phase aqueuse en contact avec le brut. Ces bases ionisées ont une cinétique d'adsorption lente à l'interface mais permettent d'obtenir des tensions interfaciales basses. Nous n'observons pas ces transferts et cette cinétique d'adsorption en absence de SDBS. A pH basique, la tension interfaciale diminue vers des valeurs ultrabasses en présence de SDBS. Cette décroissance est le résultat d'une interaction entre les tensioactifs naturels et le SDBS. L'étude de la décroissance de la tension interfaciale dans le cas des C5 asphaltènes nous montre que les asphaltènes ne sont pas les seules espèces naturelles tensioactives responsables de ce comportement. Les autres acides contenus dans la fraction maltène du brut participent également à ces interactions et à la forte décroissance de la tension interfaciale.

Ce travail a permis de mieux comprendre les interactions entre les tensioactifs naturels et les tensioactifs synthétiques aussi bien au niveau de l'interface (dynamique interfaciale) que du volume (transfert de masse et effet du pH). Le modèle qui a été établi permet de prédire l'évolution du pH final d'une solution aqueuse en contact avec une huile acido-basique en fonction des différents paramètres (acidité, pK_a, ...). Ce modèle pourrait être amélioré en prenant en compte les réactions de précipitation des acides gras et bases grasses ionisés avec des électrolytes, en particulier multivalents Mⁿ⁺ et Mⁿ⁻ en phase aqueuse. L'étude de la nature des interactions entre le tensioactif ajouté et les bases du brut à bas pH nécessiterait également

un approfondissement pour mieux comprendre la nature des interactions entre bases du brut et le SDBS.

Différentes dynamiques de tensions interfaciales ont été mesurées en présence de SDBS aux pH extrêmes avec des effets transitoires importants. Cependant nous ne connaissons pas actuellement l'impact des effets transitoires de la tension interfaciale sur la récupération assistée du pétrole. Quelle est l'importance des effets transitoires sur la mobilisation des gouttelettes d'huiles piégées dans le réservoir. L'observation d'une goutte de brut piégée dans un système microfluidique permettrait d'étudier l'effet de la dynamique des tensions interfaciales (pH, tensioactif) sur le dépiégeage de cette goutte (Annexe A).

L'ensemble des résultats obtenus permettent déjà de progresser dans la compréhension des phénomènes mis en jeu pour l'EOR chimique en présence de bruts réactifs.

Annexe

Développement d'un système microfluidique pour modélisation du dépiégeage d'une goutte d'huile

Pour comprendre l'influence des effets transitoires de la tension interfaciale sur la mobilisation des gouttelettes d'huiles piégées dans le réservoir, nous avons dessiné le motif d'un système microfluidique qui permet de recréer les conditions de piégeage d'une goutte d'huile dans le réservoir. Le piégeage de la gouttelette de brut se fait grâce à une restriction de plus faible diamètre qui permet donc de retenir l'huile dans cette restriction.

Matériel :

Les motifs des systèmes microfluidiques ont été réalisés via le logiciel CleWin 3.0 (WieWeb software). Ces motifs sont composés d'un canal principal de largeur 300 microns et de longueur 20 mm. Une entrée et une sortie pour les fluides constituent les extrémités de ce canal. A ce canal principal est relié deux canaux secondaires, composés chacun d'une entrée large et d'une sortie restreinte (Figure 90). La largeur d'entrée des canaux secondaires est fixe et égale à 130 microns. Deux valeurs de la largeur de la sortie du canal secondaire, 50 et 80 microns, ont été choisies pour étudier l'effet de la géométrie de la restriction sur le dépiégeage de la gouttelette d'huile. Les autres dimensions caractéristiques du motif sont indiquées sur la Figure 90. Les systèmes ont été réalisés en verre par la société Klearia (Figure 91) à partir d'un masque optique chromé à l'aide d'une gravure chimique isotrope du verre via HF. Le choix du verre pour ces systèmes microfluidiques s'est fait suite à des études préalables menées sur des systèmes en PolyDiMéthylSiloxane (PDMS) qui ont montré un gonflement du polymère au contact du brut et de certains solvants (toluène, xylène) ce qui empêchait d'avoir un système microfluidique avec des dimensions stables dans le temps.

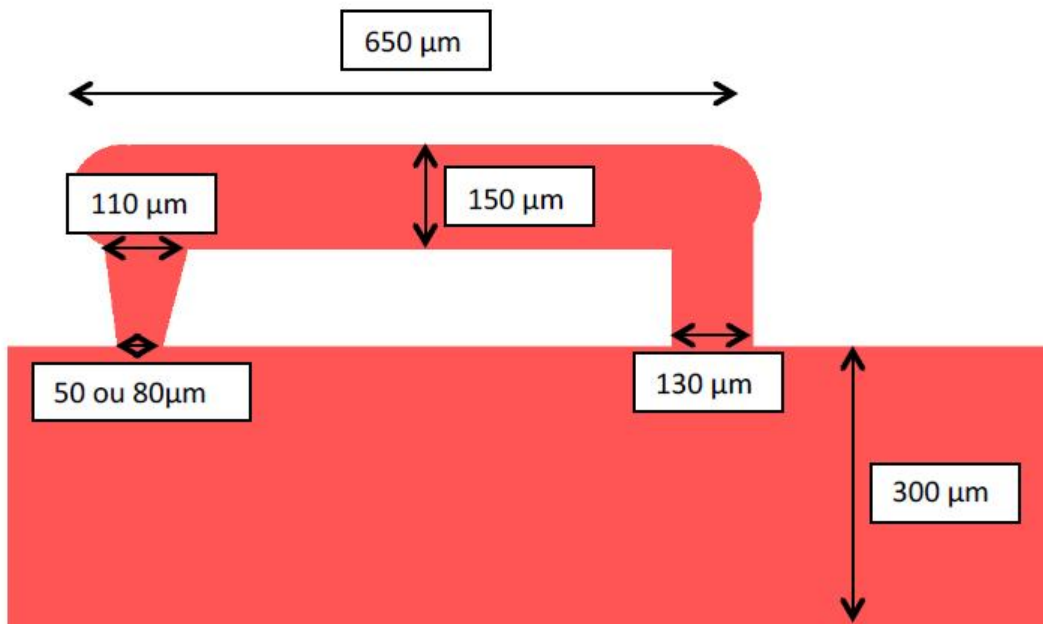


Figure 90 : Motif du canal secondaire contenant la restriction.

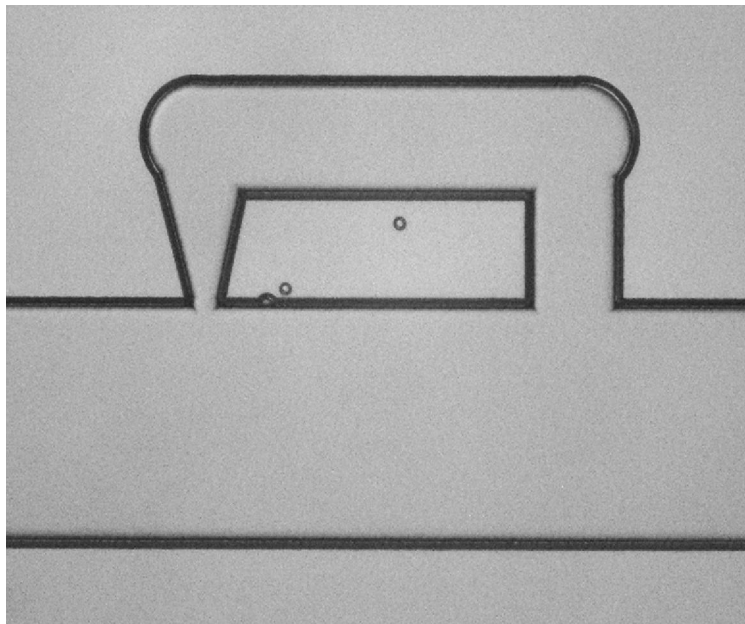


Figure 91 : Système microfluidique en verre

Méthode et résultats:

Pour piéger une goutte d'huile, nous balayons à l'eau une première fois le canal microfluidique pour y enlever toutes les poussières et s'assurer que les parois en verre sont bien mouillables à l'eau. Ensuite l'eau est chassée par un balayage à l'huile (brut ou huile

modèle), le but de cette phase étant de remplir d'huile la restriction. Un nouveau balayage à l'eau est réalisé pour vider l'huile contenue dans le canal principal et aussi pousser l'huile contenue dans la restriction afin de ne garder qu'une goutte (Figure 92). Cette étape est réalisée en augmentant progressivement la pression d'injection en entrée du système. On se retrouve donc avec une gouttelette d'huile piégée dans la restriction en contact avec une eau pure à pH neutre. On va donc pouvoir dans la suite observer l'effet du pH et de la concentration en tensioactif sur le dépiégeage de cette gouttelette d'huile au cours du temps pour différentes pressions d'injection dans le système.

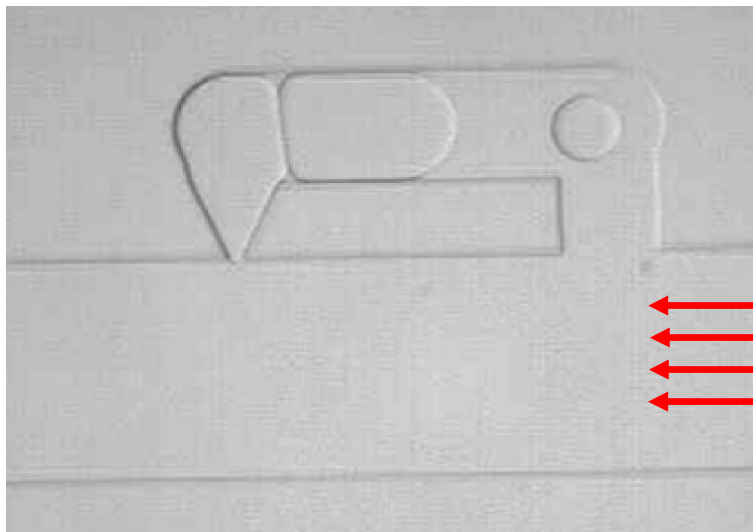


Figure 92 : Piégeage d'une goutte d'huile

Le dépiégeage de la goutte va dépendre de la différence de pression capillaire en comparaison de la pression d'entrée du système. Au niveau de la restriction, la pression capillaire, donnée par la loi de Laplace, dépend de la courbure de la gouttelette R (m) et de la tension interfaciale entre l'huile et l'eau IFT (N/m) :

$$P_c \approx \frac{IFT}{R}$$

Nous pouvons considérer que la courbure de la gouttelette d'huile est de l'ordre de grandeur de la restriction. Dans le cas du brut en contact avec l'eau à pH neutre ($IFT \sim 30$ mN/m) pour une restriction R d'environ 50 microns, le calcul simple de l'ordre de grandeur de la pression capillaire P_c nous donne une valeur d'environ 600 Pa. Il faut donc imposer une pression supérieure à 600 Pa pour réussir à faire passer cette gouttelette d'huile par la restriction. Alors qu'avec une tension interfaciale eau/huile de 10^{-3} mN/m, une pression de 20m Pa est suffisante.

Les manipulations sur ce système en verre avec une huile fluorée ont permis d'observer le dépiégeage de la goutte d'huile en fonction des pressions de balayage dans le système microfluidique. La tension interfaciale joue un rôle primordial pour que la goutte puisse passer à travers la restriction. Les essais avec le brut dilué ont révélé quelques difficultés de mise en œuvre de la goutte piégée. Le brut dilué est plus visqueux que l'huile fluorée et il a de plus tendance à accrocher aux parois en verre. La mouillabilité du brut sur les parois en verre rajoute un paramètre non contrôlé dans le cas où on ne veut observer que l'effet de la taille de la restriction. Pour éviter ce problème il serait plus pratique de créer au préalable une émulsion de brut dans l'eau en contrôlant la taille des gouttes de brut et ensuite d'injecter cette émulsion dans le motif contenant la restriction pour avoir une goutte qui n'adhère pas aux parois en verre.

En conclusion, ce système a permis d'observer les phénomènes responsables du piégeage et dépiégeage d'une goutte d'huile dans une restriction. Il a donc un vrai intérêt pour comprendre le rôle de la dynamique de la tension interfaciale sur le dépiégeage du brut dans le réservoir.

Bibliographie

1. Bavière, M., *Basic concepts in enhanced oil recovery processes*. London : Published for SCI by Elsevier Applied Science. 1991.
2. Latil, M., *Enhanced oil recovery*. Editions OPHRYS. 1980.
3. Thomas, S., *Récupération assistée du pétrole : panorama*. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 2008. 63(1): p. 9-19.
4. Sheng, J., *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery : Theory and Practice*. Gulf Professional Publishing. 2010.
5. Alvarado, V. and E. Manrique, *Enhanced Oil Recovery : Field Planning and Development Strategies*. Gulf Professional Publishing. 2010.
6. Al Adasani, A. and B. Bai, *Analysis of EOR projects and updated screening criteria*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2011. 79(1–2): p. 10-24.
7. Hassan, S., et al., *Development of Chemical EOR Formulations for a High Temperature and High Salinity Carbonate Reservoir*, in *6th International Petroleum Technology Conference*. 2013, 2013, International Petroleum Technology Conference: Beijing, China.
8. Manrique, E.J., et al., *EOR: Current Status and Opportunities*. SPE Improved Oil Recovery Symposium - 130113, 2010.
9. Kokal, S. and A. Al-Kaabi, *Enhanced oil recovery : challenges & opportunities*. World petroleum council, 2010.
10. Kessel, D.G., *Chemical flooding - status report*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1989. 2(2–3): p. 81-101.
11. Puerto, M., et al., *Surfactant Systems for EOR in High-Temperature, High-Salinity Environments*. SPE Journal - 129675, 2012. 17(1): p. 11-19.
12. Gao, C.H., *Advances of Polymer Flood in Heavy Oil Recovery*. SPE Heavy Oil Conference and Exhibition - 150384, 2011.
13. Salager, J.-L., *Thèse : Physico-chemical properties of surfactant-water-oil mixtures : phase behavior, microemulsion formation and interfacial tension*. 1977.
14. Catchpole, J.P. and G. Fulford, *Dimensionless Groups*. Industrial & Engineering Chemistry, 1966. 58(3): p. 46-60.

15. Foster, W.R., *A low tension waterflooding process*. SPE Journal - 3803, 1973. 25: p. 205.
16. Healy, R.N. and R.L. Reed, *Physico-chemical aspects of microemulsion flooding*. SPE Journal - 4583, 1974. 14: p. 491.
17. Lefebvre du Prey, E.J., *Factors affecting liquid-liquid relative permeabilities of a consolidated porous medium*. SPE Journal - 3039, 1973. 39.
18. Tabert, J.J., *Dynamic and static forces required to remove a discontinuous oil phase from porous media containing both oil and water*. SPE Journal - 2098, 1969. 9: p. 3.
19. Farouq, S.M. and S. Thomas, *A realistic look at enhanced oil recovery*. Scienta Iranica, 1994. 1(3).
20. Hirasaki, G., C.A. Miller, and M. Puerto, *Recent Advances in Surfactant EOR*. SPE Journal - 115386, 2011. 16(4): p. 889-907.
21. Pei, H.H., et al., *Potential of alkaline flooding to enhance heavy oil recovery through water-in-oil emulsification*. Fuel, 2013. 104: p. 284-293.
22. Pei, H.H., et al., *Study on the variation of dynamic interfacial tension in the process of alkaline flooding for heavy oil*. Fuel, 2013. 104: p. 372-378.
23. deZabala, E.F., et al., *A Chemical Theory for Linear Alkaline Flooding*. SPE Journal - 8997, 1982. 22(2): p. 245-258.
24. Ramakrishnan, T.S. and D.T. Wasan, *A model for interfacial activity in acidic crude oil-caustic systems for alkaline flooding*. SPE Journal - 10716, 1983. 23: p. 602-612.
25. Thibodeau, L., M. Sakanoko, and G.H. Neale, *Alkaline flooding processes in porous media in the presence of connate water*. Powder Technology, 2003. 132(2-3): p. 101-111.
26. Zhang, L., et al., *Effect of different acidic fractions in crude oil on dynamic interfacial tensions in surfactant/alkali/model oil systems*. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2004. 41(1-3): p. 189-198.
27. Ball, S.D., V. Hornof, and G.H. Neale, *Transient interfacial tension behavior between acidic oils and alkaline solutions*. Chemical Engineering Communications, 1996. 147: p. 145-156.
28. Chiwetelu, C.I., V. Hornof, and G.H. Neale, *Mechanisms for the Interfacial Reaction Between Acidic Oils and Alkaline Reagents*. Chemical Engineering Science, 1990. 45(3): p. 627-638.

29. Krumrine, P.H., J.S. Falcone, and T.C. Campbell, *Surfactant Flooding .1. the Effect of Alkaline Additives on IFT, Surfactant Adsorption, and Recovery Efficiency*. SPE Journal - 8998, 1982. 22(4): p. 503-513.
30. Sun, J., et al., *Alkaline consumption mechanisms by crude oil: A comparison of sodium carbonate and sodium hydroxide*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008. 315(1-3): p. 38-43.
31. Jennings Jr., H.Y., C.E. Johnson Jr., and C.D. McAuliffe, *A Caustic Waterflooding Process for Heavy Oils*. Journal of Petroleum Technology, 1974. 26(12): p. 1344-1352.
32. Seifert, W.K. and R.M. Teeter, *Identification of polycyclic aromatic and heterocyclic crude oil carboxylic acids*. Analytical Chemistry, 1970. 42(7): p. 750-758.
33. Seifert, W.K., et al., *Analysis of crude oil carboxylic acids after conversion to their corresponding hydrocarbons*. Analytical Chemistry, 1969. 41(12): p. 1638-1647.
34. Arla, D., *Thèse : Acides naphthéniques - Hydrates de gaz : Influence de l'interface eau/huile sur les propriétés dispersantes d'un brut acide*. 2006.
35. Cook, C.E., R.E. Williams, and P.A. Kolodzie, *Oil recovery by alkaline waterflooding*. JPT, 1974. 26: p. 1365.
36. Cratin, P.D., *Mathematical-Modeling of Some Ph-Dependent Surface and Interfacial Properties of Stearic-Acid*. Journal of Dispersion Science and Technology, 1993. 14(5): p. 559-602.
37. Spildo, K. and H. Hoiland, *Interfacial properties and partitioning of 4-heptylbenzoic acid between decane and water*. Journal of Colloid and Interface Science, 1999. 209(1): p. 99-108.
38. Rudin, J. and D.T. Wasan, *Mechanisms for lowering of interfacial tension in alkali/acidic oil systems 2. Theoretical studies*. Colloids and Surfaces, 1992. 68(1-2): p. 81-94.
39. Hurtevent, C., et al., *Production Issues of Acidic Petroleum Crude Oils*. Emulsions and emulsion stability (second edition). 2006: Johann Sjöblom (Taylor & Francis Group). 493-516.
40. Flesinski, L., *Thèse : Étude de la stabilité des émulsions et de la rhéologie interfaciale des systèmes pétrole brut/eau : influence des asphaltènes et des acides naphthéniques*. 2011.
41. Novosad, Z. and J. Novosad, *Determination of Alkalinity Losses Resulting From Hydrogen Ion Exchange in Alkaline Flooding*. SPE Journal - 10605, 1984. 24(1): p. 49-52.

42. Havre, T.E., J. Sjoblom, and J.E. Vindstad, *Oil/water-partitioning and interfacial behavior of naphthenic acids*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2003. 24(6): p. 789-801.
43. Gao, S., et al., *Role of Naphthenic Acids in Stabilizing Water-in-Diluted Model Oil Emulsions*. Journal of Physical Chemistry B, 2010. 114(23): p. 7710-7718.
44. Lu, Z., et al., *Effect of acidic components on the dynamic interfacial tensions in surfactant/alkali/acidic crude oil systems*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2001. 22(1): p. 41-55.
45. Ovalles, C., et al., *Structure/interfacial activity relationships and thermal stability studies of Cerro Negro crude oil and its acid, basic and neutral fractions*. Fuel, 1998. 77(3): p. 121-126.
46. Rudin, J. and D.T. Wasan, *Mechanisms for Lowering of Interfacial-Tension in Alkali Acidic Oil Systems .I. Experimental Studies*. Colloids and Surfaces, 1992. 68(1-2): p. 67-79.
47. Fan, T. and J.S. Buckley, *Acid number measurements revisited*. SPE Journal - 99884, 2006. SPE DOE SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 22-26 April 2006, Tulsa, Oklahoma, USA.
48. Johnson Jr., C.E., *Status of Caustic and Emulsion Methods*. Journal of Petroleum Technology, 1976. 28(1): p. 85-92.
49. Acevedo, S., et al., *Asphaltenes and other natural Surfactants from cerro Negro crude oil. Stepwise adsorption at the water/toluene interface: Film formation and hydrophobic effects*. Energy & Fuels, 2005. 19(5): p. 1948-1953.
50. Jeribi, M., et al., *Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002. 256(2): p. 268-272.
51. Sheu, E.Y., D.A. Storm, and M.B. Shields, *Adsorption-Kinetics of Asphaltenes at Toluene Acid-Solution Interface*. Fuel, 1995. 74(10): p. 1475-1479.
52. Hill, H.J., J. Reisberg, and G.L. Stegemeier, *Aqueous Surfactant Systems For Oil Recovery*. Journal of Petroleum Technology, 1973. 25(2): p. 186-194.
53. Cayias, J.L., R.S. Schechter, and W.H. Wade, *The utilization of petroleum sulfonates for producing low interfacial tensions between hydrocarbons and water*. Journal of Colloid and Interface Science, 1977. 59(1): p. 31-38.
54. Chaverot, P., et al., *Interfacial Tension of Bitumen–Water Interfaces. Part 1: Influence of Endogenous Surfactants at Acidic pH*. Energy & Fuels, 2007. 22(2): p. 790-798.

55. Yen, T.F., J.G. Erdman, and S.S. Pollack, *Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction*. Analytical Chemistry, 1961. 33(11): p. 1587-1594.
56. Groenzin, H. and O.C. Mullins, *Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources*. Energy & Fuels, 2000. 14(3): p. 677-684.
57. Murgich, J., *Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins*. Petroleum Science and Technology, 2002. 20(9-10): p. 983-997.
58. Murgich, J., *Molecular simulation and the aggregation of the heavy fractions in crude oils*. Molecular Simulation, 2003. 29(6-7): p. 451-461.
59. Sheremata, J.M., et al., *Quantitative molecular representation and sequential optimization of athabasca asphaltenes*. Energy & Fuels, 2004. 18(5): p. 1377-1384.
60. Strausz, O.P., T.W. Mojelsky, and E.M. Lown, *The molecular structure of asphaltene: an unfolding story*. Fuel, 1992. 71(12): p. 1355-1363.
61. Dickie, J.P. and T.F. Yen, *Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods*. Analytical Chemistry, 1967. 39(14): p. 1847-1852.
62. Yen, T.F., et al., *The role of asphaltenes in shale oil*. American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 1977. 22: p. 118-125.
63. Mullins, O.C., *The Modified Yen Model*. Energy & Fuels, 2010. 24: p. 2179-2207.
64. Zeng, H., et al., *Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes by Direct-Current (DC) Electrical Conductivity*. Energy & Fuels, 2009. 23: p. 1201-1208.
65. Freed, D., et al., *Molecular Composition and Dynamics of Oils from Diffusion Measurements*, in *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, O. Mullins, et al., Editors. 2007, Springer New York. p. 279-299.
66. Andrews, A.B., et al., *Diffusivity of Asphaltene Molecules by Fluorescence Correlation Spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry A, 2006. 110(26): p. 8093-8097.
67. Goual, L., *Petroleum asphaltenes*. Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterizations. 2012: Prof. Manar El-Sayed Abdul-Raouf.
68. Eyssautier, J., et al., *Insight into Asphaltene Nanoaggregate Structure Inferred by Small Angle Neutron and X-ray Scattering*. The Journal of Physical Chemistry B, 2011. 115(21): p. 6827-6837.
69. Goual, L., et al., *On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation*. Fuel, 2011. 90(7): p. 2480-2490.

70. Neuville, M., et al., *Two-Step Adsorption of Endogenous Asphaltenic Surfactants at the Bitumen–Water Interface*. *Energy & Fuels*, 2012. 26(12): p. 7236-7242.
71. Rane, J.P., et al., *Interfacial Rheology of Asphaltenes at Oil–Water Interfaces and Interpretation of the Equation of State*. *Langmuir*, 2013. 29(15): p. 4750-4759.
72. Poteau, S., et al., *Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at the Oil–Water Interface†*. *Energy & Fuels*, 2005. 19(4): p. 1337-1341.
73. Dutta, P.K. and R.J. Holland, *Acid–base characteristics of petroleum asphaltenes as studied by non-aqueous potentiometric titrations*. *Fuel*, 1984. 63(2): p. 197-201.
74. Daughney, C.J., *Sorption of crude oil from a non-aqueous phase onto silica: the influence of aqueous pH and wetting sequence*. *Organic Geochemistry*, 2000. 31(2–3): p. 147-158.
75. Takamura, K. and R.S. Chow, *The electric properties of the bitumen/water interface Part II. Application of the ionizable surface-group model*. *Colloids and Surfaces*, 1985. 15(0): p. 35-48.
76. Parra-Barraza, H., et al., *The zeta potential and surface properties of asphaltenes obtained with different crude oil/n-heptane proportions ☆*. *Fuel*, 2003. 82(8): p. 869-874.
77. Buckley, J.S., K. Takamura, and N.R. Morrow, *Influence of Electrical Surface Charges on the Wetting Properties of Crude Oils*. *SPE Reservoir Engineering -16964*, 1989. 4(3): p. 332-340.
78. Buckley, J.S., *Chemistry of the Crude Oil/Brine Interface*, in *Proceedings of the 3rd international symposium on evaluation of reservoir wettability and its effect on oil recovery*. 1994: Laramie, WY.
79. Simon, S.b., et al., *Extraction of Basic Components from Petroleum Crude Oil*. *Energy & Fuels*, 2009. 24(2): p. 1043-1050.
80. Barth, T., et al., *Relationship between the Content of Asphaltenes and Bases in Some Crude Oils*. *Energy & Fuels*, 2005. 19(4): p. 1624-1630.
81. Ostlund, J.A., et al., *Interactions between asphaltenes and naphthenic acids*. *Energy & Fuels*, 2003. 17(1): p. 113-119.
82. Varadaj, R., J. Bock, and N. Brons, *Influence of Hydrocarbon Chain Branching on Interfacial Properties of Sodium Dodecyl Sulfate*. *Langmuir*, 1992. 8: p. 14-17.

83. Kiran, S.K., E.J. Acosta, and K. Moran, *Evaluating the hydrophilic-lipophilic nature of asphaltenic oils and naphthenic amphiphiles using microemulsion models*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. 336(1): p. 304-313.
84. Havre, T.E. and J. Sjoblom, *Emulsion stabilization by means of combined surfactant multilayer (D-phase) and asphaltene particles*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. 228(1-3): p. 131-142.
85. Moran, K. and J. Czarnecki, *Competitive adsorption of sodium naphthenates and naturally occurring species at water-in-crude oil emulsion droplet surfaces*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2007. 292(2-3): p. 87-98.
86. Zhao, Z.K., et al., *Dynamic interfacial behavior between crude oil and octylmethylnaphthalene sulfonate surfactant flooding systems*. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. 259(1-3): p. 71-80.
87. Zhao, Z., et al., *Studies on dynamic interfacial tension between crude oil and novel surfactant solutions with buffered alkali*. Energy Sources Part a-Recovery Utilization and Environmental Effects, 2007. 29(6): p. 537-547.
88. Schuler, P.J., R.M. Lerner, and D.L. kuahne, *Improving Chemical Flood Efficiency with Micellar/Alkalie/Polymer Processes*. SPE Journal - 14934, 1986.
89. Chu, Y.P., et al., *Studies of synergism for lowering dynamic interfacial tension in sodium [alpha]-(n-alkyl) naphthalene sulfonate/alkali/acidic oil systems*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. 276(1): p. 182-187.
90. Zhang, L., et al., *Effect of Acidic Components on the Dynamic Interfacial Tensions in Surfactant/Alkali/Acidic Crude Oil Systems*. J.Dispersion Science and Technology, 2001. 22 (1): p. 41-55.
91. Zhang, L., et al., *Effect of Acidic Components on the Dynamic Interfacial Tensions in Surfactant/Alkali/Acidic Crude Oil Systems*. J.Dispersion Science and Technology, 2001. 22 (1): p. 41-55.
92. *Introductions to asphaltene*, in <http://baervan.nmt.edu/Petrophysics/group/intro-2-asphaltenes.pdf>.
93. Dubey, S.T. and P.H. Doe, *Base Number and Wetting Properties of Crude Oils*. SPE Reservoir Engineering, 1993. 8(3): p. 195-200.
94. Southwick, J.G., *Solubility of Silica in Alkaline Solutions: Implications for Alkaline Flooding*. SPE Journal - 12771, 1985. 25(6): p. 857-864.
95. Holm, L.W. and S.D. Robertson, *Improved Micellar/Polymer Flooding With High-pH Chemicals*. Journal of Petroleum Technology, 1981. 33(1): p. 161-172.

96. Peru, D.A. and P.B. Lorenz, *Surfactant-Enhanced Low-pH Alkaline Flooding*. SPE Reservoir Engineering - 17117, 1990. 5(3): p. 327-332.
97. Nelson, R.C. and G.A. Pope, *Phase Relationships in Chemical Flooding*. SPE Journal - 6773, 1978. 18(5): p. 325-338.
98. Cheng, K.H., *Chemical Consumption During Alkaline Flooding: A Comparative Evaluation*, in *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium - 14944*. 1986, 1986 Copyright 1986, Society of Petroleum Engineers, Inc.: Tulsa, Oklahoma.
99. Spildo, K., A.M. Blokhus, and A. Andersson, *Surface and interfacial properties of octanoic acid-octylamine mixtures in isooctane-water systems: Influence of acid : amine molar ratio and aqueous phase pH*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. 243(2): p. 483-490.
100. Félix, R. and D. Xanthoulis, *Analyse de sensibilité du modèle mathématique "ErosionProductivity Impact Calculator" (EPIC) par l'approche One-Factor-At-A-Time (OAT)*. Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 2005. 9(3): p. 179-190.
101. Mukerjee, P., *Dimerization of Anions of Long-Chain Fatty Acids in Aqueous Solutions and the Hydrophobic Properties of the Acids*. The Journal of Physical Chemistry, 1965. 69(9): p. 2821-2827.
102. Trabelsi, S., et al., *Effect of Added Surfactants in an Enhanced Alkaline/Heavy Oil System*. Energy & Fuels, 2011. 25(4): p. 1681-1685.

INTERACTIONS ENTRE TENSIOACTIFS SYNTHETIQUES ET TENSIOACTIFS *IN SITU* POUR LA RECUPERATION D'HUILE REACTIVE

Ce travail concerne la compréhension des interactions entre les tensioactifs naturels du brut (*in situ* ou endogènes) et les tensioactifs synthétiques ajoutés dans le cadre de la récupération assistée du pétrole (EOR). Un brut réactif contient des molécules amphiphiles, asphaltènes et acide naphthéniques, qui agissent comme des tensioactifs naturels en présence d'interface. Lors d'une opération d'EOR, la valeur du pH influe sur l'ionisation des fonctions acides et/ou basiques des tensioactifs naturels du brut les rendant globalement beaucoup plus hydrophiles ce qui augmente leur affinité pour l'interface.

Nous avons montré qu'il existe une forte interaction entre un tensioactif anionique sulfoné (SDBS) et les tensioactifs *in situ* d'un brut lourd acide. Des tensions interfaciales ultra-basses ($<10^{-3}$ mN/m) ont été obtenues à pH 11 avec un faible ajout de SDBS (~0,05 wt%). Différentes dynamiques de tensions interfaciales ont été mesurées en présence de SDBS aux pH extrêmes avec des effets transitoires importants. Ces effets sont le résultat du transfert des molécules du brut vers l'eau.

Les transferts de masse des molécules amphiphiles du brut ont été mis en évidence par la mesure du pH de la phase aqueuse en contact avec le brut. En absence de SDBS, le brut se comporte comme une huile acide avec le transfert des acides à pH basique. En présence de SDBS, nous observons également le transfert des bases du brut à pH acide. Avec la prise en compte du comportement acido-basique du brut, nous avons mis au point un modèle qui permet de prédire l'évolution du pH final d'une solution aqueuse en contact avec une huile acido-basique en fonction des différents paramètres (acidité, pKa, ...).

Mots Clés : Brut lourd, EOR, Tensioactifs in situ, Tensions interfaciales, Acides naphthéniques, Asphaltènes.

INTERACTIONS BETWEEN SYNTHETIC SURFACTANTS AND *IN SITU* SURFACTANTS FOR ENHANCED OIL RECOVERY

This work deals with the understanding of interactions between *in situ* (or indigenous) surfactants and added synthetic surfactants for Enhanced Oil Recovery (EOR). Heavy crude oils contain amphiphilic molecules, such as asphaltenes and naphthenic acids, which are natural surfactants. During an EOR operation, pH influences the ionization of acidic and/or basic species of crude oil making them more hydrophilic that increases their affinity for the interface.

In this study, we showed that there is a strong interaction between a sulfonated anionic surfactant (SDBS) and *in situ* surfactant of an acidic heavy oil. Ultra-low interfacial tensions ($<10^{-3}$ mN/m) were obtained at pH 11 with a small addition of SDBS (~0,05 wt%). Different dynamics of interfacial tensions were measured in the presence of SDBS for extreme pH with significant transient effects. These effects are the result of transfers of molecules from crude oil to water.

Mass transfers of amphiphilic molecules from crude oil were highlighted by measuring the pH of the aqueous phase in contact with crude oil. Without SDBS, crude oil acts as an acid oil with the transfer of acids at basic pH. In the presence of SDBS, we also observe the transfer of bases of crude oil at acidic pH. Taking into account the acid-base behavior of crude oil, we developed a model to predict the evolution of the final pH of an aqueous solution in contact with an acid-base oil according to different parameters (acidity, pKa, ...).

Keywords: Heavy crude oil, EOR, in situ surfactant, interfacial tensions, naphthenic acids, Asphaltenes.