

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA – BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Génie des procédés

Mémoire

Mémoire de fin d'études en vue d'obtention du diplôme MASTER

Spécialité : Génie des procédés

Option : Génie chimique

THEME

Contribution à l'étude de la réduction de la viscosité du pétrole brut et des émulsions pétrolières par des additifs chimiques: études rhéologiques, microscopiques et cinématiques.

Réalisé par : HOUSSOU Fahima

Soutenu le 23/07/2019 devant le jury composé de :

Mr K. BOUMCHEDDA	Professeur (UMBB)	Président
Mr A. BENMOUNAH	Professeur (UMBB)	Promoteur
Mr Dj. DJEMIAT	MCB (USTHB)	Co-promoteur
Mr R. KHERIBET	MCA (UMBB)	Examineur
Mr C. ARIBI	MAA (U. Bouira)	Examineur

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION:	16
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA RHEOLOGIE	
I.1 Introduction	19
I.2 Notion de mouvement laminaire de cisaillement	19
I.3 Viscosité et comportements associés	19
I.3.1 La viscosité	19
I.3.2 Typologie de l'écoulement	21
I.3.2.1 Les fluides indépendants du temps	21
➤ Les fluides newtoniens	21
➤ Les fluides non-newtoniens	21
• Les fluides à contrainte seuil.....	22
➤ Les fluides rhéoépaississants.....	22
➤ Les fluides rhéofluidifiants	22
• Fluides sans contrainte seuil	23
I.3.2.2 Les fluides dépendants du temps	23
I.4 Modèles rhéologiques	24
I.4.1 Modèles sans contrainte seuil	24
➤ <i>Oswald-de-Waele</i> (1925)	24
I.4.2 Modèles avec contrainte seuil.....	24
➤ Modèle de Herschel-Bulkley (1926)	24
➤ Modèle de Bingham (1922)	24
CHAPITRE II : GENERALITES SUR LE PETROLE	
II.1. Généralités sur le pétrole brut	26
II.1.1. Définition du pétrole brut	26
II.1.2. Origine du pétrole brut.....	26
II.1.3.Composition des pétroles bruts	27
II.1.3.1. principales familles d'hydrocarbures.....	27
II.1.3.1.1. Hydrocarbures aliphatiques	27
➤ Saturés.....	27
➤ Non saturés.....	27
II.1.3.1.2. Hydrocarbures cycliques	28

SOMMAIRE

➤ Saturés.....	28
II.1.3.1.3 Hydrocarbures aromatiques	28
II.1.3.1.3. Hydrocarbures mixtes.....	28
II.1.3.2. Autres composés contenus dans le pétrole brut	29
II.1.3.2.1. Composés oxygénés.....	29
II.1.3.2.2. Composés azotés	29
II.1.3.2.3. Composés soufrés	29
II.1.3.2.4. Composés chimiquement mal définis	29
a) Les asphalthènes.....	29
b) Les résines	30
II.1.3.2.5. Composés minéraux	30
II.1.4. Principales propriétés physico-chimiques du pétrole	31
II.1.4.1. Densité.....	31
II.1.4.2. Viscosité.....	31

CHAPITRE III : GENERALITES SUR LES EMULSIONS

III-1 Les émulsions.....	33
III-1-1-Définitions	33
III-1-2- Les divers types d'émulsions	33
III-1-2-1- Les émulsions simples	33
III-1-2-2- Les émulsions doubles.....	34
III-1-2-3- Les émulsions multiples.....	34
III-1-3- Composition	34
➤ La phase lipophile.....	34
➤ La phase hydrophile	34
III-1-4- Les émulsifiants	35
III-1-4-1- Définition	35
III-1-4-2- Formation et rupture des gouttes	35
III-1-4-3- Tension superficielle et Tensioactifs	35
III-1-4-3-1- Tension superficielle	35
III-1-4-3-2- Les tensioactifs	36
III-1-4-4- Additifs modificateur de viscosité	38

SOMMAIRE

III-1-4- 4- 1- Définition	38
III-1-4- 4- 2- Les choix des tensioactifs	38
III-1-5- Stabilité des émulsions	39
III-1-5- 1 Murissement d'Ostwald	40
III-1-5-2- Crémage et sédimentation	41
III-1-5-3- Floculation	41
III-1-5- 4- Coalescence	42
CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES	
IV-1- Matériels utilisés.....	45
IV-1- 1- Le rhéomètre.....	45
IV -1-1- 1-Les différents types de géométrie	47
• <i>Géométrie plan-plan</i>	47
• <i>Géométrie cône-plan</i>	47
• <i>Géométrie de type couette</i>	48
IV -1-1-2- Choix de la géométrie	48
IV -1-2 - Microscopie optique	49
IV -2 - Méthodes et modes opératoires	50
IV-2-1-Echantillonnage et protocoles d'analyse.....	50
IV -2-1-1-Echantillonnage	50
IV -2-1-2-Condition de travail	50
IV -2-1-3- Préparation des échantillons	50
IV -2-1-3- Protocole expérimentale rhéologique	50
IV -2-1-4- les différents essais effectués	51
Etude rhéologique d'écoulement	51
➤ Essai rhéologiques d'écoulement du pétrole brut	51
➤ Analyses rhéologiques d'écoulement du pétrole brut avec le xylène.....	51
➤ Analyses rhéologiques d'écoulement du pétrole brut avec le para- xylène.....	51
➤ Analyses rhéologiques d'écoulement des émulsions (pétrole brut+eau distillée).....	51
➤ Analyses rhéologiques d'écoulement des émulsions avec SDBS	51
➤ Analyses rhéologiques d'écoulement des émulsions avec Désémulsifiant.....	52

SOMMAIRE

IV -3- Etude de stabilité cinétique des systèmes (émulsion/ SDBS) et (émulsion/désémulsifiant).....	52
IV -4- Analyse microscopique des systèmes (émulsion/ SDBS) et (émulsion/désémulsifiant).....	52
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSION	
Introduction	54
V.1 Modélisation des propriétés rhéologiques du pétrole brut	55
V.2. Propriétés rhéologiques du pétrole brut	58
V.2.1 Caractéristiques de l'échantillon du pétrole brut à étudier	58
V.2.2. Influence de la température sur le pétrole brut	59
V.3 Etude des propriétés d'écoulement du pétrole brut avec additifs réducteur de viscosité (xylène et le para- xylène)	60
V.3 .1 Etude rhéologique de l'écoulement du pétrole brut associé au xylène.....	60
V.3.1 .1 Le xylène.....	60
V.3.1 .2 Propriétés d'écoulement du système (pétrole brut/ xylène).....	61
V.3.1 .3 Influence du pourcentage de xylène et la variation de la température sur la Contrainte du pétrole brut	62
V.3.1.4 Influence de la température sur la contrainte à une concentration de 5% de xylène.....	63
V.3.2 Etude rhéologique de l'écoulement du pétrole brut associé au para- xylène	64
V.3.2.1 Le para- xylène	64
V.3.2 .2 Propriétés d'écoulement du système (pétrole brut/ Para- xylène).....	65
V.3.2 .3 Influence de la température sur les propriétés rhéologiques d'écoulement du pétrole brut à une concentration de 3g de para- xylène.....	68
V.3. Propriétés rhéologiques des émulsions	69
V.3.1. Influence du pourcentage d'eau distillée sur les propriétés d'écoulements de pétrole brut	69
V.3 .2. Influence de la température sur les émulsions	71
V.4. Propriétés rhéologiques du système pétrole brut /eau distillée avec additif	71
V.4.1.1. Influence du tensioactif SDBS sur les propriétés rhéologiques d'écoulement des émulsions.....	72
V.4.1.2. Influence des différents pourcentages du SDBS sur les propriétés rhéologi	74

SOMMAIRE

d'écoulement des émulsions	
V.4.2.1.Influence de désémulsifiant sur les propriétés rhéologiques d'écoulement des émulsions	76
V.4.2.2.Influence des pourcentages de désémulsifiant sur les propriétés rhéologiques d'écoulement des émulsions	77
V.4 Comparaison des propriétés rhéologiques d'écoulements des émulsions avec tensioactif et désémulsifiant	78
V. 5. Stabilité cinétique des systèmes (pétrole brut /eau distillée) (émulsion/ SDBS) et (émulsion / Désémulsifiants).....	80
V. 5.1. Stabilité du système (pétrole brut/ eau distillée)	82
V. 5.2. Stabilité du système (pétrole brut/ eau distillée / additif).....	82
V. 5.2.1 Stabilité du système (émulsion / SDBS).....	84
V. 5.2.1 Stabilité du système (émulsion / désémulsifiant).....	85
Conclusion	86
Conclusion générale	87
Références bibliographiques	89
Annexe.....	91

Liste des figures et tableaux

Figures et tableaux

CHAPITRE I

Figure **I.1** : Ecoulement de cisaillement simple d'un fluide entre deux plans parallèles.

Figure **I.2** : courbe d'écoulement des fluides présentant une contrainte critique

Figure **I.3**: a) Evolutions de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les différents fluides. b) Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les fluides à seuil.

Figure **I.4** : Courbes d'écoulement des principales catégories de fluides sans contrainte critique.

CHAPITRE II

Figure **II.1** : structure de la molécule d'asphaltènes

CHAPITRE III

Figure **III.1** : Schéma explicatif des phases

Figure **III.2** : Schéma d'une émulsion H /E

Figure **III.3** : Schéma d'une émulsion E /H

Figure **III.4** : Schéma d'une émulsion avec émulsifiant

Figure **III.5** : Schéma d'un tensioactif

Figure **III.6** : Schéma de disposition des tensioactifs

Figure **III.7** : Schéma d'une micelle.

Figure **III.8**: Phénomènes intervenant dans la déstabilisation des émulsions (d'après B. Abismail et coll.)

Figure **III.9** : Murissement d'Ostwald

Figure **III.10** : Phénomènes de crémage et sédimentation

Figure **III.11**: Phénomène de floculation

Figure **III.12** : Phénomène de coalescence ou rupture de phase

CHAPITRE IV

Figure **IV.I** : Image du Rhéomètre AR 2000

Figure **IV.2** : Schéma du rhéomètre

Liste des figures et tableaux

Figure IV.3 : géométrie plan-plan

Figure IV.4 : géométrie cône -plan

Figure IV.5: géométrie cylindres conique

Figure IV.6 : Microscope Optique Motic BA 300

CHAPITRE V

Figure V.1 : Schéma du fonctionnement du rhéomètre

Figure V.2 : Modélisation de la courbe d'écoulement du pétrole brut à une température de 10°C.

Figure V.3 : Courbes d'écoulement du pétrole brut en fonction de la température.

Figure V.4 Structure des molécules composant le xylène

Figure V.5 Écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 20°C

Figure V.6 Écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 20°C

Figure V.6 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à 10°C

Figure V.7 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à 35°C

Figure V.8 : écoulement du pétrole brut avec 5% de xylène a différents températures

Figure V.9 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à différents températures et une concentration de 5% fixe.

Figure V.10 : Structure de la molécule de Para- xylène

Figure V.11 : écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 10°C

Figure V.12 : Écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 20°C

Figure V.13 : Écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 30°C

Figure V.14 : Écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 40°C

Figure V.15 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à 10°C

Figure V.16 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à 40°C

Figure V.17 : écoulement du pétrole brut à differents températures

Liste des figures et tableaux

Figure **V.18** : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à différents températures

Figure **V.19** : courbe d'écoulement du pétrole brut avec différents pourcentages d'eau distillée à une température de 25°C.

Figure **V.20** : Courbe de la variation de contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à une température de 25°C.

Figure **V.21** : Courbe d'écoulement du pétrole brut et l'émulsion de 55% d'eau distillée à une température de 60°C.

Figure **V.22** : Courbe d'écoulement des émulsions à 55% d'eau distillée à 25 et 60°C

Figure **V.23** : Courbe d'écoulement d'émulsion à différents températures.

Figure **V.24** : Courbe d'écoulement d'émulsion avec différents pourcentage d'SDBS à une température de 25°C

Figure **V.25** : Courbe de la variation de contrainte de cisaillement pour les émulsions avec différents pourcentages d'SDBS.

Figure **V.26** : courbe d'écoulement d'émulsion avec différents pourcentage d'SDBS à une température de 25°C.

Figure **V.27** : Courbe d'écoulement d'émulsion avec différents pourcentage d'SDBS à une température de 40°C.

Figure **V.28** : Courbe d'écoulement d'émulsion avec différents pourcentage d'SDBS à une température de 40°C.

Figure **V.29** : Courbe d'écoulement d'émulsion avec différents pourcentage de désémulsifiant à une température de 25°C.

Figure **V.30** : Courbe de la variation de contrainte de cisaillement pour les émulsions avec différents pourcentages de désémulsifiant.

Figure **V.31** : Courbe d'écoulement d'émulsion avec SDBS et désémulsifiant à un pourcentage de 50 ppm à une température de 15°C.

Figure **V.32** : Courbe d'écoulement d'émulsion avec SDBS et désémulsifiant à un pourcentage de 50 ppm à une température de 45°C.

Figure **V.33** : Stabilité des émulsions à 1 min.

Figure **V.34** : Stabilité des émulsions après 8h.

Figure **V.35** : Courbe de séparation des phases en fonction du temps

Liste des figures et tableaux

Figure **V.36** : Vue microscopique de la stabilité d'émulsion (pétrole brut/ eau distillée)

Figure **V.37** : Courbe d'écoulement d'émulsion avec SDBS et désémulsifiant à un pourcentage de 50 ppm à une température de 25°C.

Figure **V.38** : Vue microscopique de la stabilité d'émulsion avec désémulsifiant a) après 1 min de la prise d'échantillon b) après 3 min de la prise d'échantillon.

Figure **V.39** : Vue microscopique de la stabilité d'émulsion avec SDBS a) après 1 min de la prise d'échantillon b) après 3 min de la prise d'échantillon.

CHAPITRE II

Tableau **II.1** Structure des composés hydrocarbonés présents dans les produits pétroliers.

Tableau **II.2** Structure des composés soufrés présents dans les produits pétroliers

CHAPITRE III

Tableau **III.1** : Rôle des tensioactifs en fonction du HLB

Tableau **III.2** : Phénomènes et causes des instabilités des émulsions

CHAPITRE V

Tableau **V.1** : Différents modèles rhéologiques

Tableau **V.2** : Détermination du modèle rhéologique du pétrole brut à différentes températures.

Tableau **V.3**: L'évolution de l'indice de consistance (k) et l'indice d'écoulement (n) du modèle de Herschel-Bulkley à différentes températures.

Tableau **V.4** : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement

Nomenclature

μ : Viscosité dynamique [Pa.s].

F : Force de cisaillement [N].

S : Surface de cisaillement [m²].

H : Hauteur entre les deux plaques [m].

t : Temps [s].

T : Température [°C]

τ : Contrainte [Pa].

τ_c : Seuil d'écoulement [Pa].

γ : Cisaillement.

$\dot{\gamma}$: Déformation [s⁻¹].

(n) : Indice de structure

K : Indice de consistance (l'équation d'Herschel-Bulkley) [Ps.s]

SDBS: Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate.

API : (American Petroleum Institute).

OD : Eau distillée

DRV% : Degré de Réduction de Viscosité %

RESUME

La production de pétrole s'accompagne systématiquement d'une production d'eau provenant du gisement. Lors du transport de la tête du puits aux installations de surface passant par les pipelines, ces deux fluides immiscibles traversent des zones d'agitation intense (pompes, vannes, tubing...) qui conduisent souvent à la formation d'une émulsion eau-dans-huile (E/H). Selon le degré d'agitation et la nature de l'eau et de l'huile produites, les émulsions formées, dans certains cas, leur séparation peut nécessiter plusieurs semaines si aucun traitement ne leur est appliqué. La présence d'émulsions stables engendre différents problèmes en production, la corrosion des unités de distillation ou l'empoisonnement des catalyseurs. A cet effet Il est donc important de traité ces émulsions.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés rhéologiques d'écoulement du brut et des émulsions formées ainsi que leurs stabilités. L'échantillon à étudier est pris d'un champ de pétrole de Hassi Messaoud d'une teneur de 0.4% en asphaltènes. Ces émulsions seront traitées chimiquement avec un tensioactif réducteur de viscosité qui est le Sodium Dodécyl Benzène Sulfonate et un désémulsifiant séparateur de phases. Cette étude sera confirmée par la suite avec des études de stabilité et des observations microscopiques afin de pouvoir étudier les phénomènes qui précèdent la séparation.

Mots clefs : Pétrole brut, réduction de la traînée, rhéologie, tensioactif, émulsion

ABSTRACT

Oil production is systematically accompanied by water production from the deposit. When transporting the head of the well to the surface installations passing through the pipelines these two immiscible fluids pass through areas of intense agitation (pumps, valves, tubing...). Which often lead to the formation of a water-in-oil emulsion (I/H).

Depending on the degree of agitation and the nature of the water and oil produced, emulsions formed may in some cases require several weeks of separation if no treatment is applied, the presence of stable emulsion cause different problems in production, corrosion of distillation units or poisoning of catalysts, for this purpose it is therefore important to treat these emulsion .the aim of this work is to study the rheological proprieties of the flow of the formed crude and emulsion and their stability. The sample to be studied is taken from an oil field of HASSI Massoud with a content of 0.4% asphaltenes. These emulsions will be chemically treated with a viscosity reducing surfactant Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate and a phase separator deemulsifier. This study will then be confirmed with stability studies and microscopic observations in order to study the phenomena a preceding separation.

Keywords : Crude oil, rheologie, surfactant, emulsion

يرافق إنتاج النفط بانتظام إنتاج المياه من الرواسب. وعند نقله من البئر إلى منشآت السطح التي تمر عبر الأنابيب، يمر هذان السائلان غير القابلين للامتزاج عبر مناطق من الانهيارات الشديدة (المضخات والصمامات...) التي غالباً ما تؤدي إلى تكوين مستحلب للمياه في الزيت وحسب درجة الإثارة وطبيعة المياه والزيت المنتجين، قد تتطلب المستحلبات التي تتكون في بعض الحالات عدة أسابيع من الانفصال إذا لم تطبق المعالجة. ويؤدي وجود مستحلب مستقر إلى مشاكل مختلفة في الإنتاج أو تآكل وحدات التقطير أو تسمم المحفزات ولهذا الغرض، من المهم معالجة هذه المستحلبات. والهدف من هذا العمل هو دراسة الخواص الريولوجية لتدفق الخام والمستحلبات المشكلة واستقرارها. والعينة التي ستدرس أخذت من حقل نفطي في حاسي مسعود بمحتوى 0.4% من الأسفلتان. وستعالج هذه المستحلبات كيميائياً مع مسخ للزوجة يقلل من لزوجة السطح. وستأكد هذه الدراسة بعد ذلك بدراسات الاستقرار والملاحظات المجهرية لدراسة الظواهر التي تسبق انفصال المستحلب

REMERCIEMENTS

Remerciements

Je remercie tout d'abord (الله) le tout puissant qui ma donné la santé, le courage et la patience pour mener ce modeste travail.

Je tiens à remercier en premier lieu mon promoteur et mon Co-promoteur *le Professeur **BENMOUNAH ABDELBAKI** Directeur de l'unité de recherche **UR MPE** de l'université de **BOUMERDES**, dans laquelle ce travail été effectué ainsi que ***Dr DJEMIAT DJAMAL EDDINE** enseignant à l'université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediene USTHB pour leur efficacité et la complémentarité de leur encadrement et leur présence tout au long de ce travail. Je les remercie pour le temps qu'ils m'ont consacré et la patience qu'ils ont eu à mon égard et de m'avoir donné la chance de mener à bien ce travail.

Je remercie aussi Messieurs les jurys d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée au cours de ces travaux, notamment l'équipe du laboratoire de la rhéologie de l'UR MPE pour leur patience et leur efficacité, ainsi que l'équipe du laboratoire de recherche de Traitement et Mise en Forme des Polymères Fibreux de l'université de Boumerdes dirigé par Monsieur le Professeur **ALLIOUCHE DJAMEL**

J'adresse mes remerciements chaleureux à toute l'équipe et collègues de l'unité de recherche UR MPE des laboratoires de traitements thermiques, d'analyses spectrales, des essais mécaniques et celui de la matière condensée.

Mes remerciements à toute l'équipe du département de génie des procédés dirigé par *Mr AKSSAS*.

Je remercie finalement tous ceux qui en contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste travail.

INTRODUCTION:

Ces dernières décennies, la demande et la consommation mondiale d'énergie n'a cessé d'augmenter. Aujourd'hui encore, 80% de cette énergie est fournie par les énergies fossiles dont le principal est le pétrole [1]. Toutefois, les ressources en huile conventionnelle ont considérablement diminué ces dernières années. Ainsi, les principales compagnies pétrolières se tournent de plus en plus vers l'exploitation des huiles lourdes qui constituent, à l'heure actuelle, la plus importante ressource en hydrocarbure [2-3].

Du gisement aux installations de traitement final, le pétrole brut peut être soumis à une variété de problèmes susceptibles de compromettre les flux du fluide dans les diverses canalisations (pipelines). Notre étude se focalise sur la partie du déplacement du pétrole brut dans le pipeline. A cet effet, la maîtrise des débits du fluide ainsi que l'amélioration de ces propriétés d'écoulement ont été mise au point afin de fournir les meilleures solutions de traitement possibles. Notre objectif est d'optimiser les dépenses d'investissement et d'exploitation énergétiques afin de commercialiser le pétrole sur le marché avec un maximum de rentabilité.

Dans les champs de pétrole, celui-ci est souvent lié à de l'eau en formant des émulsions qui affectent le pétrole et posent de différents problèmes qui doivent être résolus avant d'acheminer les pétroles vers leurs lieux de stockage. Il est très rare que les émulsions de pétrole brut soient envoyées directement, telles qu'elles se présentent, aux unités de distillation des raffineries. Ceci est due au fait que la présence de l'eau émulsifiée dans le pétrole brut affecte sa qualité. Les émulsions pétrolières sont des systèmes complexes très souvent rencontrés à tous les niveaux de l'industrie pétrolière. Elles augmentent le volume et la viscosité du brut qui s'ajoute de manière significative aux frais d'exploitation. Les émulsions causent la corrosion et provoquent d'autres problèmes de maintenance. La teneur du pétrole brut en eau exige un traitement préliminaire sur le champ d'exploitation. Ce traitement consiste à isoler la phase pétrole de l'émulsion (eau dans l'huile) stabilisée par des émulsifiants naturels. Pour réaliser cette séparation (résoudre les émulsions), on doit, soit déplacer ou inactiver l'agent de stabilisation, soit favoriser la décantation et la coalescence. A cet effet on a recours aux séparateurs d'émulsions. La désémulsification du pétrole brut ou rupture de l'émulsion eau-huile nécessite un traitement chimique à l'aide de faibles quantités de substances appelées désémulsifiants et tensioactifs réducteurs de viscosité. Ces traitements chimiques sont utilisés afin de favoriser cette séparation. Notre étude se focalise sur les propriétés d'écoulement du pétrole brut et des émulsions avec et sans additif, ainsi que sur l'influence de la température sur le comportement rhéologique du fluide.

Ce travail est divisé en deux grandes parties: une partie bibliographique et une partie expérimentale.

Une partie bibliographique comporte trois chapitres :

Le premier chapitre traitera des généralités sur la rhéologie et les différents types de fluides.

Le deuxième chapitre sera consacré à des notions sur le pétrole

Dans le troisième chapitre, nous aborderons les émulsions.

Une Partie expérimentale comporte deux chapitres :

Le quatrième chapitre présente le matériel ainsi que les méthodes utilisées dans cette étude

Le cinquième chapitre consiste à présenter les résultats et leur interprétation.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I

LA RHEOLOGIE

I.1 Introduction

La rhéologie est la science des déformations et écoulements de la matière, des contraintes qui en résultent et des efforts qu'il faut appliquer pour les obtenir [4]. L'objectif de la rhéologie est de déterminer les contraintes et les déformations en chaque point d'un milieu [5]. Son domaine d'application couvre l'ensemble des fluides complexes, tels que les Polymères, les suspensions colloïdales, les émulsions et les tensioactifs. Il est nécessaire de connaître le comportement de ces matières pour leur mise en œuvre.

I.2 Notion de mouvement laminaire de cisaillement

Un matériau soumis à un ensemble de forces est susceptible de se déformer, les mouvements des différents points du matériau dépendant bien entendu de la répartition et de l'intensité des forces appliquées. Un mouvement laminaire de cisaillement est engendré pour certaines distributions de ces forces. Au cours d'un tel mouvement, on considère que le matériau présente une structure en lamelles, en couches adjacentes. La déformation du matériau s'effectue par glissement relatif des différentes couches, sans qu'il y ait transfert de matière d'une couche à l'autre. Les mouvements laminaires de cisaillement sont engendrés à l'aide de rhéomètres. C'est à partir de tels mouvements que peuvent être déterminés les paramètres rhéologiques des fluides.

I.3 Viscosité et comportements associés

La première, la plus répandue et la plus « palpable » des caractéristiques d'un fluide, en matière d'écoulement, est sa **viscosité**.

I.3.1 La viscosité

Elle exprime la résistance d'un fluide à entrer en mouvement, lorsque celui-ci est soumis à un écoulement uniforme et sans turbulence. Plus la viscosité d'un fluide est élevée, plus sa capacité à s'écouler diminue. Ainsi, un fluide compris entre deux surfaces planes dont l'une seulement est au repos (étalement de peinture, de crème, de confiture etc.) sera soumis à un mouvement dit de cisaillement. En considérant l'hypothèse de non-glissement aux parois, la couche de liquide en contact avec la surface fixe aura une vitesse nulle. Au contraire, la couche en contact avec la paroi mobile sera entraînée la même vitesse que celle-ci. Entre ces deux vitesses, le fluide évoluera en fines couches ayant chacune une vitesse d'entraînement différente. Il s'instaurera alors un **gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ [s⁻¹]** (vitesse de cisaillement ou

vitesse de déformation) entre ces différentes couches. De plus, entre ces couches de liquide naissent des forces de frottement qui, une fois rapportées à l'unité de surface, **sont** appelées **contrainte de cisaillement τ [Pa]** (Figure I.1)

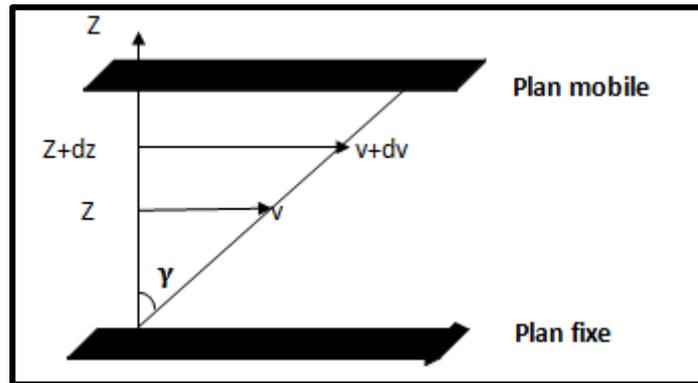


Figure I.1 : Ecoulement de cisaillement simple d'un fluide entre deux plans parallèles.

Pour un écoulement plan sur un axe perpendiculaire z, la vitesse de cisaillement est la vitesse de déformation du fluide.

Lorsque γ : l'angle de cisaillement est infiniment petit et égale a $\text{tg } \gamma$

$$\gamma = \text{tg } \gamma = \frac{(v+dv)dt - v dt}{(z+dz) - z} = \frac{dv dt}{dz} = \frac{dv}{dz} .dt = \dot{\gamma} dt$$

On a $\left\{ \begin{array}{l} \dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dv}{dz} \\ \tau = \eta \cdot \frac{dv}{dz} \end{array} \right. \Rightarrow \boxed{\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}} \dots\dots\dots \text{Équation I. (1)}$

Il existe alors, pour les fluides visqueux, une relation linéaire entre contrainte et vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ [s⁻¹]. Cette grandeur qui permet de les lier l'une à l'autre est la viscosité dynamique η [Pa.s] qui est en fait le rapport entre ces deux grandeurs [6].

Classiquement, la première étape d'une étude rhéologique consiste à représenter l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse (ou de la contrainte en fonction du taux de cisaillement).

I .3 .2 Typologie de l'écoulement

L'écoulement des fluides newtoniens est le cas le plus simple que l'on puisse rencontrer. Dans ce cas, la vitesse de cisaillement et contrainte de cisaillement sont reliées par une loi linéaire, la pente de la droite alors obtenue en traçant le rhéogramme est la viscosité du fluide.

Il est possible d'effectuer une classification rhéologique des fluides suivant la nature des paramètres influençant leur comportement rhéologique. Nous distinguons trois catégories principales des fluides :

- Les fluides indépendants du temps ;
- Les fluides dépendants du temps ;

I .3 .2.1 Les fluides indépendants du temps

Ce sont des fluides pour lesquels la contrainte de cisaillement τ est fonction seulement de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$

Leur comportement rhéologique est indépendant de la durée d'application de la contrainte. Ce type de fluide est subdivisé en fluide newtonien, non newtonien et fluide viscoélastique.

➤ Les fluides newtoniens

Le comportement newtonien est caractérisé de la façon suivante :

- La seule contrainte générée au sein du fluide est la contrainte tangentielle, et les deux différences de contraintes normales sont nulles.
- La viscosité est constante pour n'importe quel gradient de vitesse imposé.
- La viscosité est constante sur n'importe quel temps de cisaillement et la contrainte tangentielle devient nulle immédiatement après l'arrêt du cisaillement.

Tout liquide qui présente une déviation de ces caractéristiques est considéré comme **fluide non-newtonien**. Par ailleurs, certains liquides qui rentrent dans cette catégorie montrent aussi des caractéristiques élastiques (donc liées à un caractère solide). Ils sont connus en tant que fluides **viscoélastiques**.

➤ Les fluides non-newtoniens

Ce sont tous les fluides pour lesquels la relation entre la contrainte de cisaillement (τ) et la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) n'est pas proportionnelle. Les raisons du caractère non

newtonien d'un fluide sont liées à la taille des particules, leurs concentrations dans la phase continue, leur nature, leur forme, leur aptitude à la déformation ou bien encore la réactivité physico -Chimique de la phase continue notamment dans le cas de suspensions colloïdales. Ils sont caractérisés par la relation générale:

$$\tau = \eta_{\alpha} \dot{\gamma} \dots\dots\dots \text{Équation I. (2)}$$

Avec η_{α} : la viscosité apparente dépendant de la vitesse de déformation [Pa.s].

- **Les fluides à contrainte seuil**

(Appelés aussi fluides plastiques) pour lesquels une certaine valeur de contrainte (τ_s) doit être dépassée pour que ceux-ci entrent en écoulement. (Figure I.2)

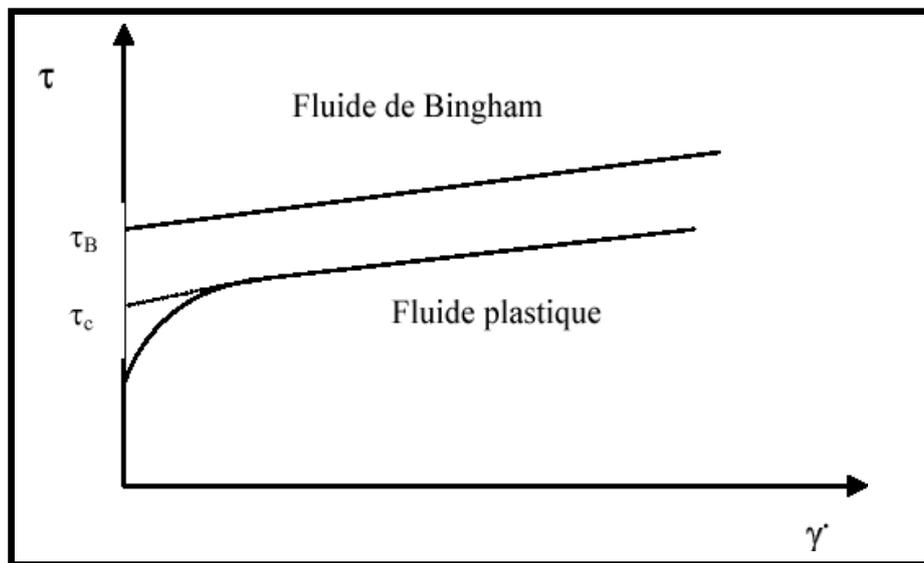


Figure I.2 : courbe d'écoulement des fluides présentant une contrainte critique.

- **Les fluides rhéoépaississants**, tels que le mélange eau farine de maïs, se caractérisent par l'augmentation de leur viscosité avec le gradient de vitesse.
- **Les fluides rhéofluidifiants** pour lesquels la viscosité diminuera avec l'augmentation du gradient de vitesse. Cette catégorie de fluide est la plus répandue et, les exemples les plus courants sont le yaourt, la mayonnaise, la peinture de bonne qualité (qui ne s'écoule plus une fois appliquée) etc.

Une fois cette contrainte dépassé, leur comportement sera généralement newtonien (fluides de Bingham) ou rhéofluidifiant (fluides de Herschel-Bulkley). Le dentifrice fait ainsi partie de cette catégorie que constituent les fluides à seuil.

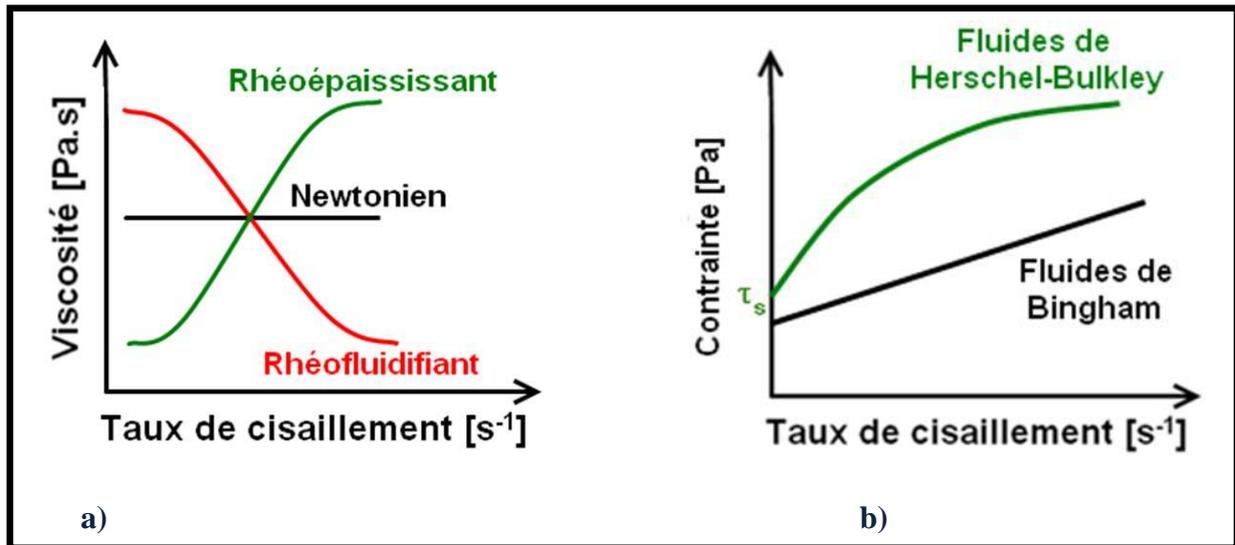


Figure I.3 : a) Evolutions de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les différents fluides. b) Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les fluides à seuil.

- **Fluides sans contrainte seuil**

La figure I.4 présente les courbes d'écoulement des deux principales catégories de fluides sans contrainte critique, à savoir les fluides pseudo-plastiques (ou rhéofluidifiants) et les fluides dilatants (ou rhéoépaississants).

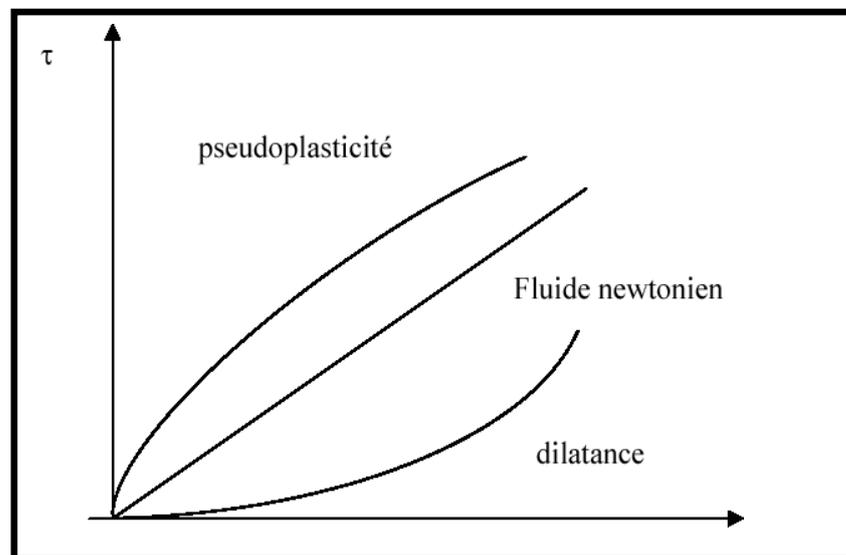


Figure I.4 : Courbes d'écoulement des principales catégories de fluides sans contrainte critique.

I .3 .2.2 Les fluides dépendants du temps

Il existe des fluides bien plus complexes pouvant présenter un mélange, une succession de différents comportements. D'autre part, nous avons jusqu'alors sous entendu que ces

comportements étaient indépendant du temps, Certains fluides par exemple (la mousse à raser, les suspensions naturelles d'argile, etc.) verront leur viscosité diminuer dans le temps s'ils sont soumis à un gradient de vitesse (ou à une contrainte) constante. Ces fluides sont appelés **fluides thixotropes** à condition que ce phénomène soit réversible. Ces fluides thixotropes sont rhéofluidifiants et la fluidification dépend également du temps. Ainsi, le cisaillement induit une déformation du matériau qui se traduira de façon différée dans le temps d'où une viscosité plus faible mesurée lors de la phase descendante d'une étude menée à gradient de vitesse croissant puis décroissant. Une fois au repos, le fluide thixotrope retrouvera après un temps dit de restructuration, sa structure et ses propriétés mécaniques originales. Le phénomène inverse est appelé **rhéopexie**.

I.4 Modèles rhéologiques

I.4.1 Modèles sans contrainte seuil

➤ **Oswald-de-Waele (1925)** : c'est une loi de puissance, décrite par les relations :

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \dots\dots\dots \text{Équation I. (3)}$$

(k) l'indice de consistance et (n) l'indice d'écoulement.

Cette loi décrit le cas des fluides a comportement indépendant du temps. Lorsque **n<1** (rhéofluidification) η décroît quand $\dot{\gamma}$ croît. Dans le cas contraire quand, **n>1** (rhéopaiséissement), η croît avec $\dot{\gamma}$. Pour **n=1**, on retrouve le fluide Newtonien.

I.4.2 Modèles avec contrainte seuil

➤ **Modèle de Herschel-Bulkley (1926)** : il est décrit par la loi

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \dots\dots\dots \text{Équation I. (4)}$$

Pour **n<1** le fluide est rhéofluidifiant et **n>1** le fluide est rhéoépaississant.

➤ **Modèle de Bingham (1922)** : La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est le Modèle de Bingham

$$\tau = \tau_\beta + \eta_{pl} \dot{\gamma} \dots\dots\dots \text{Équation I. (5)}$$

Avec η_{pl} est la viscosité plastique.

CHAPITRE II

LE PETROLE

II.1. Généralités sur le pétrole brut

Le pétrole brut a une importance capitale dans le monde moderne puisqu'il constitue avec le gaz naturel, la principale source d'énergie. Il fournit 60% des besoins énergétique mondiaux, les hydrocarbures qui le composent permettent la fabrication des produits énergétiques comme les lubrifiants, les bitumes et les produits pétrochimiques dont la variété ne cesse d'augmenter (les fibres synthétique, les matières plastiques, les solvants et détergents).

II.1.1. Définition du pétrole brut

Le mot pétrole est tiré du mot latin « petroleum » qui signifie : « huile de roche », c'est une huile minérale naturelle combustible de couleur très foncée douée d'une odeur caractéristique plus ou moins prononcée, et d'une densité de 0.8 à 0.95. Il est formé d'hydrocarbures constitués d'un nombre différent d'atomes de carbone et d'hydrogène et donc de molécules de tailles et de structures différentes, ce qui détermine leur état physique, solide, liquide, gazeux. Donc le pétrole est un mélange de ces divers types d'hydrocarbures, et ses qualités considérablement variées selon la prédominance des uns ou des autres produits qui le composent [2].

II.1.2. Origine du pétrole brut

Quant à son origine plusieurs théories ont été émises, la théorie de l'origine organique du pétrole semble retenir l'attention des chercheurs à l'heure actuelle, et selon cette théorie le pétrole tire son origine des restes organiques, essentiellement d'organismes végétaux et animaux peuplant l'eau (plancton) ou le fond (benthos) des mers [7]. [8]

La matière organique se serait accumulée au fond de la mer mélangé à des sédiments fins et formant avec eux le sapropel. La pression est développée au fur et à mesure par l'accumulation des sédiments au cours des temps géologique, la température, l'action de bactéries en milieu réducteur, c'est -à-dire en absence d'oxygène, auraient petit à petit facilité la transformation de ce sapropel en pétrole.

Une fois le pétrole formé dans la roche mère il a été soumis à plusieurs forces : le poids exercé par les sédiments, les forces géologiques, les différences de densité avec l'eau salée qui l'accompagne. Le pétrole a donc tendance à migrer et à se frayer un chemin à travers les roches les plus perméables ou les fissures existant à l'intérieur de ces roches. Cette migration

S'effectue généralement en montant à travers les sédiments, cela est dû à ce que la densité du pétrole est plus faible que celle de l'eau et à la présence fréquente du gaz dissous dans le Pétrole. La migration du pétrole se trouve terminée lorsqu'il sera piégé dans les roches poreuses du sous-sol, imprégnant comme l'eau imprègne une éponge [9].

II.1.3. Composition des pétroles bruts

Le pétrole brut, appelé aussi hydrocarbure, selon cette nomenclature, on distingue les deux mots hydrogène et carbone, qui sont les composants essentiels de tous les pétroles bruts; leurs teneurs sont (83%-87%) pour le carbone et (11%-14%) pour l'hydrogène. Ces deux éléments forment les trois grandes familles des hydrocarbures qui sont :

- Les hydrocarbures Aliphatiques saturés (paraffines) et insaturés (oléfines).
- Les hydrocarbures Cycliques saturés et aromatiques.
- Les hydrocarbures mixtes.

Mais, on trouve aussi d'autres éléments qui le compose, qui sont plus au moins nocifs dans le traitement du brut. Ces éléments sont : l'oxygène, le soufre, et l'azote (au total jusqu'à 6% ÷ 7%) sous forme de composés. Aussi, on a pu détecter par l'analyse des cendres du pétrole la présence d'autres composés tels Cl, I, P, Si, Na, Fe... [10].

II.1.3.1. principales familles d'hydrocarbures

II.1.3.1.1. Hydrocarbures aliphatiques

Ce sont les hydrocarbures paraffiniques, les oléfines, et les acétyléniques à chaîne ouverte.

➤ Saturés

Ce sont les alcanes C_nH_{2n+2} qui sont soit à structure normale, soit ramifiée (isoméries). Les pétroles paraffiniques contiennent environ 50% de paraffine.

➤ Non saturés

Ils n'existent pas dans le brut, ils sont formés pendant le traitement du pétrole par les procédés de craquage thermique ou thermo catalytique. Ces aliphatiques non saturés sont appelés les oléfines dont la formule générale est C_nH_{2n} pour les alcènes et C_nH_{2n-2} pour les alcynes.

II.1.3.1.2. Hydrocarbures cycliques

Généralement le cycle comprend 05 ou 06 atomes de carbone.

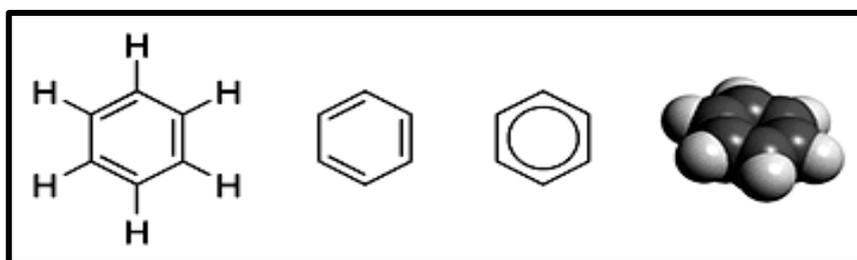
➤ **Saturés**

Ils sont divisés en naphténiques monocyclique, bicyclique et polycyclique.

➤ **Hydrocarbures aromatiques**

Les aromatiques sont des hydrocarbures cycliques polyinsaturés présents en forte concentration dans les pétroles bruts, se présentent sous forme de BTX (Benzène, Toluène, Xylène), naphthalène, anthracène, pyrène,.... etc.

Exemple : Benzène C_6H_6



II.1.3.1.3. Hydrocarbures mixtes

L'union des hydrocarbures cycliques et aliphatiques donne des molécules mixtes (cycle+chaîne). Les propriétés de ces molécules mixtes sont en fonction de l'importance du cycle ou des chaînes dans la structure [11].

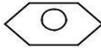
Tableau II. 1 Structure des composés hydrocarbonés présents dans les produits pétroliers.

Familles	N-paraffines	Iso-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques
Formules	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-8k}
Exemples					

II.1.3.2. Autres composés contenus dans le pétrole brut

II.1.3.2.1. Composés oxygénés

Ces composés sont représentés dans le pétrole sous forme de phénol et des acides

Naphténiques  -CH₂-COOH, R-COOH. Leur teneur dans le pétrole est faible (1÷2%).

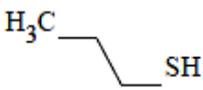
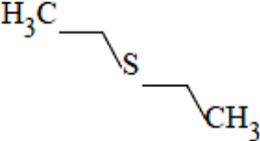
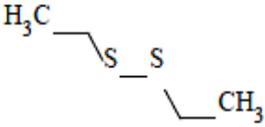
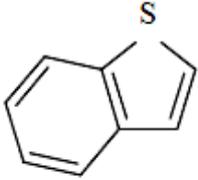
II.1.3.2.2. Composés azotés

Ce sont des composés hétérocycliques contenant l'élément d'azote, leur teneur dans le pétrole varie de 0.02-2.5%, elle augmente avec l'augmentation de la température d'ébullition des fractions, on le retrouve sous forme de quinoléine et pyridine.

II.1.3.2.3. Composés soufrés

Le soufre est l'hétéroélément le plus répandu dans les pétroles, sa concentration peut aller de 0.1 à plus de 8% en poids ; cette teneur est d'ailleurs corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité (léger ou lourd). (Tableau II. 2)

Tableau II.2 Structure des composés soufrés présents dans les produits pétroliers

Familles	Mercaptans	Sulfures	Disulfures	Benzothiophènes
Exemples				

II.1.3.2.4. Composés chimiquement mal définis

a) Les asphaltènes

Les asphaltènes font parties des fractions les plus lourdes dans le pétrole brut, ils sont obtenus au laboratoire par précipitation à l'heptane normale, ils sont constitués d'une accumulation de feuillets polyaromatiques condensés reliés par des chaînes saturées. Ce sont des solides noirs, brillants, dont la masse moléculaire varie de 1000 à 100 000.

L'opération industrielle d'élimination des asphalthènes de l'huile fait appel au propane ou au butane. L'huile débarrassée de sa fraction asphalthène est dite désasphaltée (DAO : Desasphalted oil)

Au cours de production les asphalthènes précipitent obturant du même coup les tubings, ils sont en partie responsables de la viscosité et la densité élevée des pétroles bruts lourds conduisant à des problèmes difficiles de transport [12].

Les asphalthènes sont concentrés en hétéroéléments : Soufre, Azote, Nickel et Vanadium, ils sont la cause de nombreux problèmes, provoquant :

- Des problèmes de pollutions.
- Empoisonnement des catalyseurs et de corrosion.

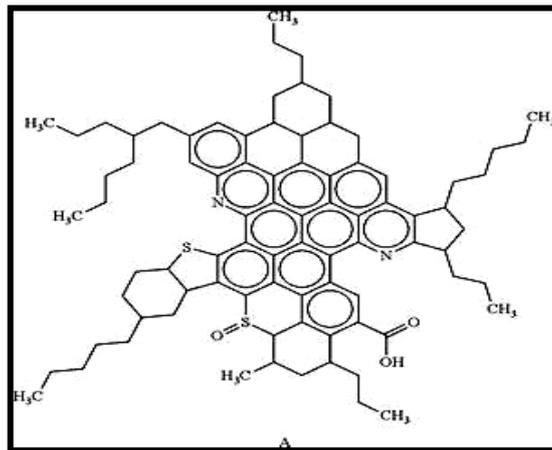


Figure II .1 : structure de la molécule d'asphalthènes

b) Les résines

Ce sont généralement des molécules à caractère aromatique très marqué et renfermant des hétéroéléments (N.O.S et parfois Ni et V)

II. 1.3.2.5. Composés minéraux

Le pétrole brut contient de l'eau dont la combinaison donne une émulsion qui peut être stable, il contient aussi des sels et des impuretés.

II.1.4. Principales propriétés physico-chimiques du pétrole

II.1.4.1. Densité

Les pétroles bruts ont des caractéristiques physiques et chimiques très variables d'un champ de production à un autre même à l'intérieur du même gisement.

La caractérisation la plus grossière est la classification en pétroles **lourds** et **légers**. Étant essentiellement constitué de molécules hydrocarbonées, la densité d'un pétrole sera d'autant plus faible que son rapport atomique H/C sera grand. C'est ainsi que la densité des divers pétroles bruts va de 0.7 à 1. Cette densité souvent rencontrée exprimée en degré API * (American Petroleum Institute) [13].

$$API = \frac{141.5}{\text{Densité } 60^{\circ}f / 60^{\circ}f} - 131.5$$

$60^{\circ}f$ est la température en Fahrenheit.

La densité est définie comme le rapport de la masse d'un corps au volume qu'il occupe.

Pour les produits pétroliers, elle est donnée généralement à 15 °C. La valeur de la densité des pétroles bruts est déterminée à l'aide d'un aéromètre selon la norme NF T60-101, et la Connaissance de cette valeur est très utile pour effectuer des bilans massiques [14].

II.1.4.2. Viscosité

La viscosité est le pouvoir caractéristique des fluides de résister au déplacement d'une partie de fluide par rapport à l'autre. Elle est déterminée par la mesure de temps d'écoulement du pétrole brut dans le tube capillaire de longueur donnée, à une température bien déterminée : c'est la viscosité cinématique, exprimée centistokes (cst). La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes températures, est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines, les tuyauteries et les conduites de raffineries, ainsi pour la spécification des pompes et des échangeurs. L'évolution de la viscosité en fonction de la température, n'est pas la même pour tous les bruts, la viscosité d'un pétrole paraffiniques augmentera rapidement si la température baisse ; par contre, pour les bruts naphthéniques ou mixtes, l'accroissement de la viscosité sera plus progressive [14].

CHAPITRE III

LES EMULSIONS

III- Les émulsions

III-1-1-Définitions

Une émulsion est définie comme un système où un liquide qui est dispersé en fines gouttelettes dans un autre liquide. Ces deux liquides doivent être non miscibles (Figure 1). Le liquide se trouvant dispersé sous la forme de fines gouttelettes est appelé phase dispersée, tandis que l'autre liquide dans laquelle les gouttelettes diffusent est appelé phase dispersante.

Les émulsions pétrolières sont des systèmes complexes très souvent rencontrés à tous les niveaux de l'industrie pétrolière : production du pétrole brut, transport, traitement en raffinerie et d'autres. Elles augmentent le volume et la viscosité de brut, qui s'ajoutent de manière significative aux frais d'exploitation.

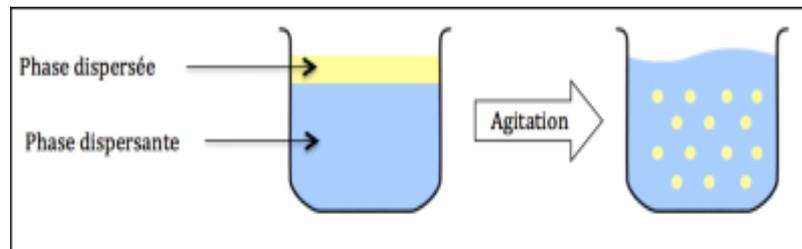


Figure III. 1 : Schéma explicatif des phases

III-1-2- Les divers types d'émulsions

Il existe plusieurs types d'émulsions. Les émulsions simples composées de deux phases (hydrophile et lipophile) et les émulsions multiples constituées de deux phases lipophiles et d'une phase hydrophile ou de deux phases hydrophiles et d'une phase lipophile.

III-1-2-1- Les émulsions simples

Une émulsion simple est une émulsion composée d'une phase hydrophile, d'une phase lipophile et d'un émulsifiant.

En fonction de la phase dispersante, il existe deux types d'émulsions simples : les émulsions, huile dans eau (H/E) (Figure 2) et eau dans huile (E/H) (Figure 3).

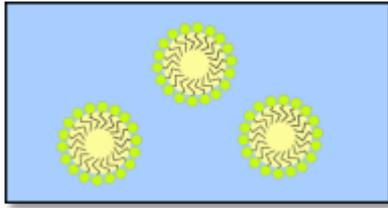


Figure III. 2 : Schéma d'une émulsion H /E

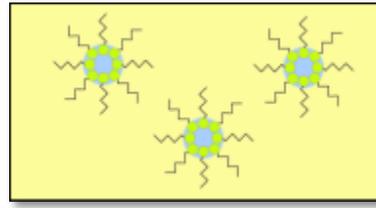


Figure III. 3 : Schéma d'une émulsion E /H

III-1-2-2- Les émulsions doubles

Les émulsions doubles sont des émulsions comportant simultanément des émulsions H/E et E/H conduisant soit à des systèmes eau dans huile dans eau (E/H/E) soit à des systèmes huile dans eau dans huile (H/E/H).

III-1-2- 3- Les émulsions multiples

Il existe d'autres types d'émulsions plus complexes appelées émulsions multiples. Elles sont souvent utilisées en cosmétique et en pharmacie afin de rendre possible l'association d'ingrédients normalement incompatibles.

III-1-3- Composition

Une émulsion est, en général, composée de deux phases : une phase hydrophile et une phase lipophile.

➤ La phase lipophile

La phase lipophile, également appelée phase grasse, phase huileuse ou phase organique, est généralement constituée d'un mélange d'ingrédients d'origines variées. Elle peut être composée d'huiles, de graisses et/ou de cires qui, à température ambiante, se trouvent respectivement sous forme liquide, semi-solide et solide. Des substances synthétiques peuvent aussi être utilisées.

➤ La phase hydrophile

La phase hydrophile, appelée également phase aqueuse, contient généralement de l'eau et des composés solubles en phase aqueuse appelés composés hydrosolubles.

Selon le domaine d'application (alimentaire, cosmétique, pharmaceutiques ou pétrolier) et le type d'émulsion, différentes substances peuvent être ajoutées dans la phase lipophile ou hydrophile afin de conférer au produit diverses propriétés. Ces différents ingrédients se distribuent entre les deux phases en fonction de leur solubilité.

III-1-4- Les émulsifiants

Les émulsions sont des systèmes instables qui se séparent plus ou moins rapidement (exemple: l'eau et l'huile). C'est pourquoi la plupart des émulsions contiennent des émulsifiants.

III-1-4- 1- Définition

Les émulsifiants, également appelés émulsionnants, tensioactifs, surfactants ou agents de surface, sont des substances qui forment un « film *interfacial* » autour des gouttelettes se trouvant dans la phase dispersée (voir Figure 4). Elle donne une stabilité importante dans le temps aux émulsions.

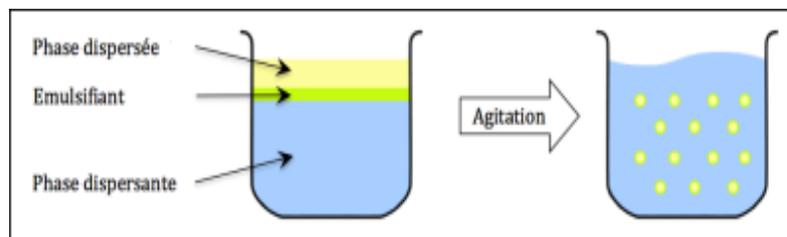


Figure III .4 : Schéma d'une émulsion avec émulsifiant

III-1-4- 2- Formation et rupture des gouttes

Le procédé de formation des gouttelettes est basé sur le cisaillement du mélange et ce procédé s'effectue en deux étapes :

- La dispersion : mélange de la phase hydrophile et lipophile pour former de grosses gouttes d'environ 100 μm de diamètre.
- L'homogénéisation : rupture des grosses gouttes en gouttelettes d'environ 10 μm de diamètre.

Remarque : La taille des gouttelettes dépend de la vitesse de cisaillement du mélange

III-1-4- 3- Tension superficielle et Tensioactifs

III-1-4- 3-1- Tension superficielle

Une émulsion étant formée de 2 phases immiscibles, les molécules à l'interface des liquides n'étant pas entourées de molécules de même nature, elles ne sont pas en équilibre. Il

se développe donc une force à l'interface qui va avoir pour effet de contracter la surface de contact afin de stabiliser cette interface. Cette force s'appelle la tension interfaciale. Elle existe au niveau de toute interface entre deux milieux différents (deux solides, deux liquides, ou entre un liquide et un solide). On peut également la définir indifféremment comme une énergie par unité de surface, ou comme une force par unité de longueur. L'unité de mesure de la tension superficielle est le newton par mètre (N/m) ou le J/m^2 . Plus elle est élevée, plus l'énergie nécessaire pour fabriquer de la surface sera importante et donc plus il sera difficile de générer une goutte.

III-1-4- 3-2- Les tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules de compositions très variées. Ils possèdent en général une queue hydrophobe et une tête polaire hydrophile (voir Figure 5). Ils sont par conséquent à la fois solubles dans les solvants organiques et dans l'eau. Ainsi, se plaçant à l'interface entre l'eau et l'huile, les tensioactifs permettent d'abaisser la tension interfaciale entre l'huile et l'eau de manière très importante.

Les émulsifiants, également appelés tensioactifs (voir Figure 5), sont en général de petites molécules *amphiphiles*. Elles sont constituées d'une tête hydrophile ayant une affinité pour l'eau, et d'une queue hydrophobe n'ayant pas ou peu d'affinité pour l'eau.

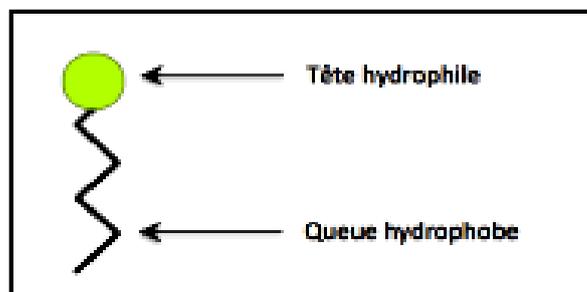


Figure III. 5 : Schéma d'un tensioactif

Les tensioactifs sont très importants car ils assurent la formation et la stabilité de l'émulsion dans le temps. De plus, lorsqu'un seul tensioactif n'est pas suffisant, un autre tensioactif appelé Co-tensioactif est ajouté pour optimiser la stabilisation.

Le tensioactif (voir Figure 6) s'oriente de la manière suivante autour d'une gouttelette d'huile :

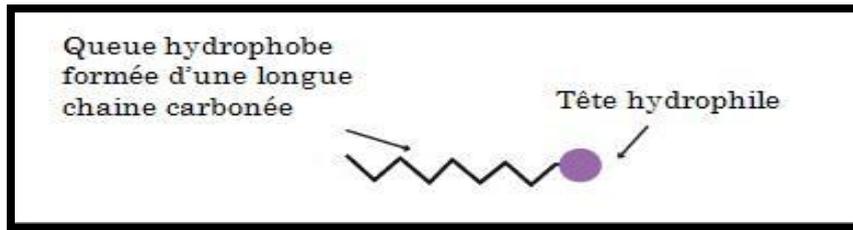


Figure III. 6 : Schéma de disposition des tensioactifs

Ils ont 3 propriétés importantes en termes de fabrication et de stabilité des émulsions :

- Ils diminuent la tension superficielle ce qui facilite la formation des gouttelettes et empêche la recombinaison immédiate de la goutte.
- Ils diminuent le gradient de pression au niveau de l'interface ce qui a pour effet de stabiliser les gouttelettes par effet de répulsion entre elles.
- Ils stabilisent les gouttes en les empêchant d'interagir entre elles.

La balance HLB (Hydrophilic - Lipophilic Balance) a été développée par William C. Griffin en 1949. Elle permet d'estimer le rapport hydrophile/lipophile et surtout de choisir un tensioactif en fonction du sens de l'émulsion choisie.

L'échelle va de 1 à 20. La valeur du HLB est élevée lorsque la fraction hydrophile est prédominante et, inversement, elle est faible si la molécule est plus lipophile qu'hydrophile. La connaissance du HLB facilite le choix du tensioactif au moment de l'emploi.

Le tableau suivant présente les différents rôles que les tensioactifs peuvent jouer en fonction de leur HLB (Tableau 1) :

Tableau III.1 : Rôle des tensioactifs en fonction du HLB

Valeur du HLB	Rôle
3 à 6	Emulsifiants E/H
8 à 18	Emulsifiants H/E

A partir d'une certaine concentration en tensioactifs appelée concentration micellaire critique (CMC), les tensioactifs vont avoir tendance à former des agglomérats appelés micelles. Dans de l'eau, les extrémités lipophiles du surfactant sont tournées vers l'intérieur de la micelle tandis que les extrémités hydrophiles forment l'interface de la micelle avec le solvant. Dans un solvant organique, par exemple de l'huile, l'arrangement est inversé (Figure7).

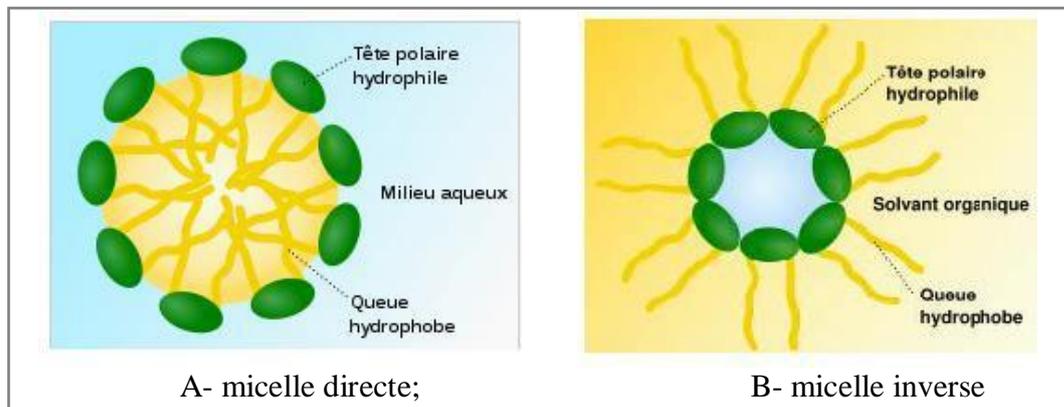


Figure III. 7 : Schéma d'une micelle.

III-1-4- 4- Additifs modificateur de viscosité

III-1-4- 4- 1- Définition

L'additif est une substance chimique liquide ou solide qui, en général, est introduite avant ou pendant la préparation du produit afin d'apporter ou d'améliorer une ou plusieurs propriétés physico-chimiques.

Les *additifs* modificateurs de *viscosité*, appelés également agents de texture, sont des molécules qui stabilisent les émulsions en augmentant la viscosité de la phase dispersante ou en réduisant la viscosité afin de séparer les deux phases d'émulsion.

III-1-4- 4- 2- Les choix des tensioactifs

Le choix des tensioactifs est très important car ils assurent la formation et la stabilité de l'émulsion dans le temps.

Les tensioactifs peuvent former des couples. En général, l'un des tensioactifs joue le rôle de stabilisateur d'interface et l'autre empêche la migration des gouttelettes (séparation des deux phases).

Pour que des couples de tensioactifs puissent se former, il faut prendre en compte différents paramètres :

- **Le HLB des tensioactifs** : l'un doit être hydrophile (HLB > 10) et l'autre doit être hydrophobe (HLB < 10).
- **Le pH** : certains tensioactifs ioniques sont incompatibles entre eux à un certain pH.
- **La température** : étant donné que la température peut varier lors d'une émulsion, il faut que les tensioactifs utilisés gardent les mêmes propriétés.
- **L'efficacité du tensioactif** : bien que certains tensioactifs aient le même HLB, ils n'auront pas les mêmes effets (ces informations peuvent être obtenues par les fournisseurs).
- **L'état physique du tensioactif** : les tensioactifs sont plus faciles à utiliser lorsqu'ils sont sous forme liquide.

III-1-5- Stabilité des émulsions

Par définition, une émulsion n'est pas un système à l'équilibre thermodynamique (égalité des potentiels chimiques entre les deux phases). Les principaux phénomènes responsables de l'instabilité des émulsions sont résumés sur le Tableau 2 et également schématisés sur la Figure 8 :

Tableau III. 2 : Phénomènes et causes des instabilités des émulsions

Phénomènes	Causes
Murissement d'Ostwald	Solubilité de la phase dispersée dans la phase dispersante
Crémage et sédimentation	Différence de densité entre les 2 phases
Floculation	Répulsions insuffisantes entre les gouttelettes
Coalescence	Rapprochement des gouttelettes et rupture du fil interfacial

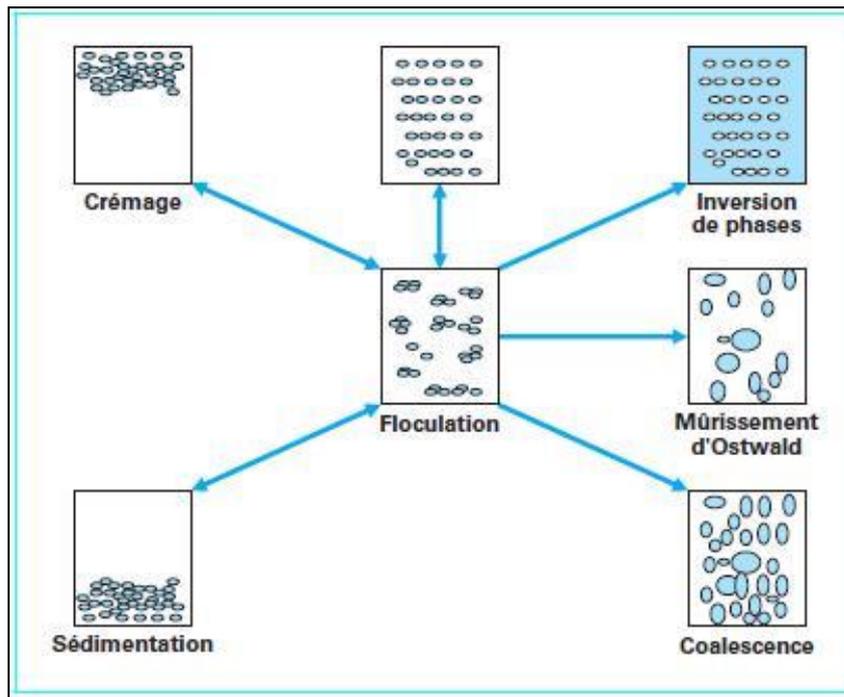


Figure III. 8 : Phénomènes intervenant dans la déstabilisation des émulsions (d’après B. Abismail et coll.)

III-1-5- 1-Murissement d’Ostwald

On parle ici de murissement car lors de ce phénomène, les gouttelettes les plus petites diffusent dans les plus grosses, au travers de la phase continue (Figure 9).

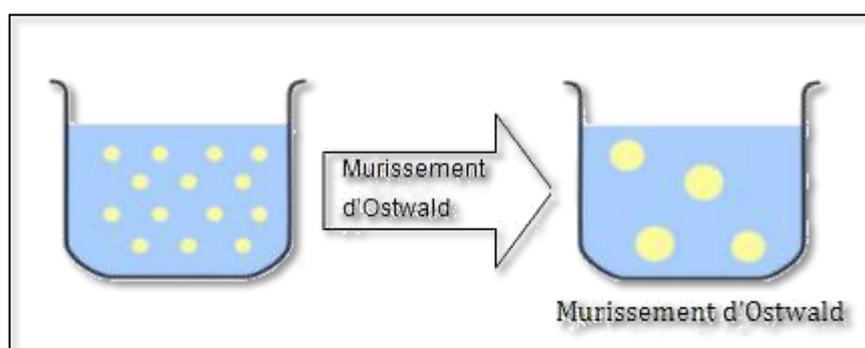


Figure III .9 : Murissement d'Ostwald

Ce phénomène est dû à la différence de pression à l’intérieur des gouttes et plus particulièrement à la pression de Laplace s’exerçant à l’interface de la goutte. Elle représente la différence de pression entre la phase convexe et concave de la goutte.

III-1-5-2 -Crémage et sédimentation

L'origine de ces deux phénomènes résulte d'une différence de densité entre les phases dispersées et dispersantes.

Dans le phénomène de crémage les gouttelettes vont migrer de la phase dispersée vers le haut (émulsion H/E) tandis que dans le phénomène de sédimentation elles vont migrer vers le bas (émulsion E/H).

La taille, la différence de densité entre les deux phases et la pesanteur vont être des paramètres influant sur la migration des gouttelettes. En effet, le crémage à lieu si la densité de la phase dispersée est supérieure à celle de la phase dispersante et dans le cas inverse, il y a sédimentation (Figure 10).

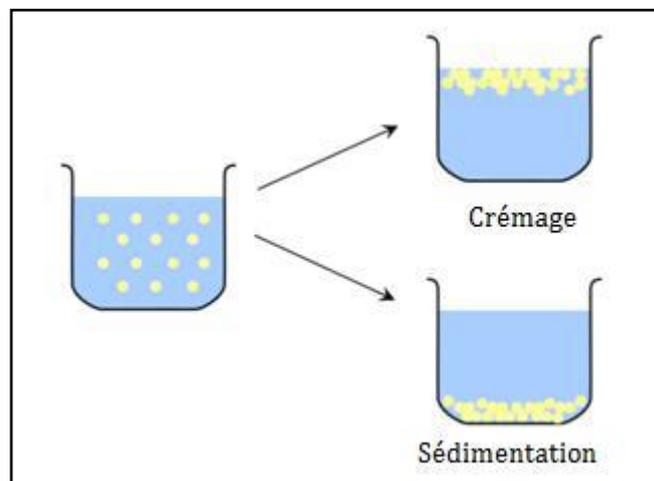


Figure III.10 : Phénomènes de crémage et sédimentation

Ces deux phénomènes peuvent être contrôlés en augmentant la viscosité de la phase dispersante ou en utilisant un agent de texture. Ils sont également réversibles: si l'on ré-agite l'émulsion celle-ci retrouve son aspect initial.

Sur le long terme, ces phénomènes concentrent localement les gouttes et accélèrent les instabilités telles que la coalescence.

III-1-5-3- Flocculation

La flocculation commence dans les émulsions dès que l'agitation est arrêtée. Les agrégats commencent à se former très rapidement : en effet leur temps de formation est compris entre quelques fractions de secondes et plusieurs secondes, en fonction de la concentration de la

phase aqueuse interne. Cependant, leur structure dans les émulsions E / H et la vitesse de leur formation dépendent de la concentration de la phase dispersée.

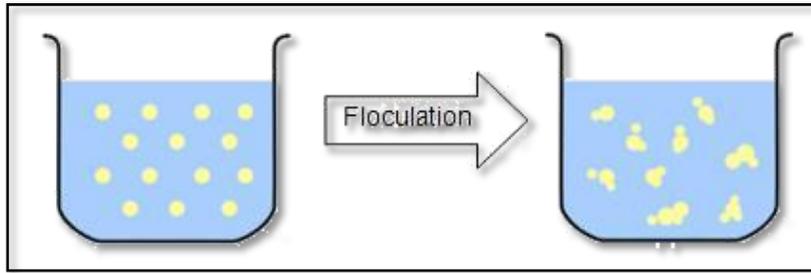


Figure III. 11: Phénomène de floculation

Pour des gouttes aqueuses ayant une taille comprise entre 100 et 300 nm, le mouvement brownien est la principale raison de la floculation. En effet, si des particules entrent en collision cela conduit à la formation d'agrégats contenant des centaines de gouttelettes. Ces agrégats peuvent avoir une forme sphérique compacte. Dans ce cas, une augmentation de la taille des agrégats conduit à leur sédimentation et à la séparation de la phase organique de l'émulsion. De plus, ces agrégats peuvent être des structures ramifiées qui occupent presque la totalité du volume des émulsions H/E ou E/H [15].

Cependant, la floculation peut être maîtrisée :

- En augmentant la viscosité de la phase dispersante car si elle est plus épaisse cela diminue la vitesse de collision entre les gouttelettes ;
- En ajoutant des tensioactifs

C'est également un phénomène réversible : l'agitation permet de remettre les gouttes en suspension.

III-1-5-4- Coalescence

La coalescence se produit lorsqu'il y a une rupture du film protecteur de la phase continue. Ceci est dû à un rapprochement des gouttes qui va tendre à réduire le film mince sous l'effet de la pression exercée sur les gouttes. Les gouttelettes vont alors fusionner pour donner des gouttelettes de taille supérieure. A terme, on peut voir apparaître une rupture de l'émulsion ou un déphasage (Figure 12).

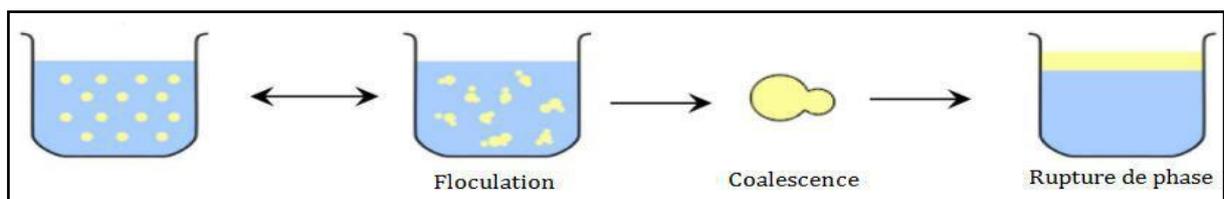


Figure III. 12 : Phénomène de coalescence ou rupture de phase

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV

MATERIELS ET

METHODES

IV-1- Matériels utilisés

IV-1- 1- Le rhéomètre

La rhéologie couvre un domaine d'investigation très large, puisqu'elle traite de l'écoulement des matériaux et de leur déformation sous l'action de contraintes. Elle permet l'étude de systèmes complexes, intermédiaires entre le solide élastique et le fluide newtonien. La rhéologie apporte de nombreuses informations sur l'organisation des solutions ainsi que les émulsions.

Les expériences de rhéologie, ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre rotatif (AR2000 TA Instruments). Installé au niveau de l'unité de recherche UR-MPE de la faculté des sciences et de l'ingénieur de l'université de BOUMERDES. Le rhéomètre AR 2000 de TA instruments est un rhéomètre à contrainte contrôlée et a vitesse contrôlée capable de tester différents types d'échantillons de matière, en utilisant une large gamme de géométries de différents types et dimensions. Le rhéomètre est désigné pour remplir les conditions de mesure comme convenu par la signification du terme Rhéologie ; définie comme étant l'étude de la déformation et l'écoulement de la matière.



Figure IV .I : Image du Rhéomètre AR 2000

Le rhéomètre est constitué d'un axe de rotation lié à un moteur qui peut être soit à vitesse imposée, soit à une contrainte imposée et d'une cellule de mesure.

La cellule est composée d'une partie fixe (stator) et d'une partie mobile (rotor). Le fluide à étudier est confiné entre le rotor et le stator dans une zone appelés entrefer. Les écoulements sont bien définis, utilisant généralement les géométries de **cylindres conique** ou cellule de couette, **plan-plan** ou **cône-plan**. Les trois grandeurs expérimentales qui entrent en jeu lors de

la mesure sont le couple mécanique appliqué (mesuré), la vitesse angulaire ω de rotation du rotor et l'angle de rotation du rotor mesuré à partir de la position au repos.

L'appareil est relié avec un logiciel qui permet la programmation et le contrôle des paramètres d'essai (l'entrefer, temps, température, palier, contrainte de cisaillement, gradient

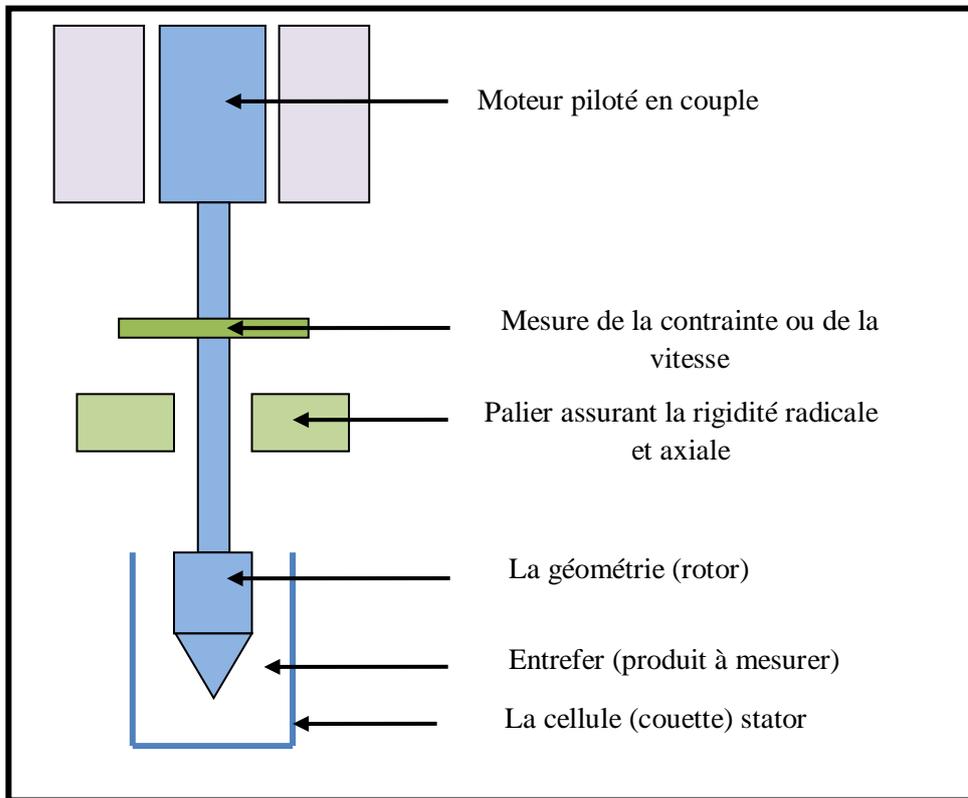


Figure IV.2 : Schéma du rhéomètre

IV -1-1- 1-Les différents types de géométrie

- **Géométrie plan-plan**

Dans laquelle l'échantillon est placé entre un disque de rayon défini r et a une vitesse de rotation d'un angle ω en rad. S^{-1} et une surface plane perpendiculaire à l'axe du disque; le Peltier.

Avantages

- Faible quantité de produit
- Gamme viscosité assez large
- Déformation homogène

Inconvénients

- Ejection produit faible viscosité
- écoulement secondaire à haute vitesse de cisaillement

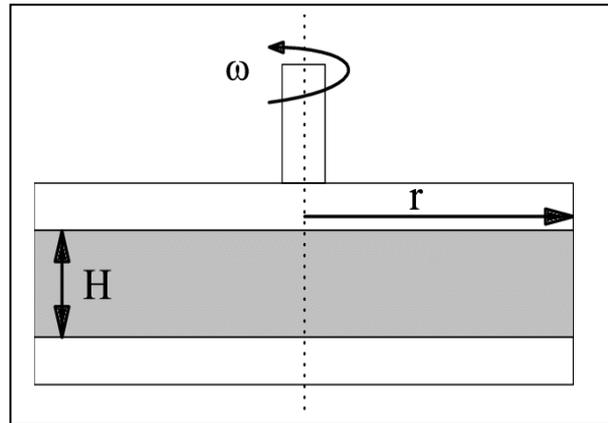


Figure IV .3 : géométrie **plan-plan**

- **Géométrie cône-plan**

Dans laquelle l'échantillon est placé entre un cône de rayon r et a un angle α (très petit entre 0.1 et 4°) qui tourne a une vitesse de rotation ω en rad. S^{-1} et une surface plane perpendiculaire à l'axe du cône; le Peltier. Le choix du diamètre du cône et son angle sont en fonction des conditions expérimentales et de la viscosité du matériau.

Avantages

- Faible quantité de produit
- Gamme viscosité assez large
- Déformation homogène

Inconvénients

- Ejection produit faible viscosité
- écoulement secondaire à haute vitesse de cisaillement

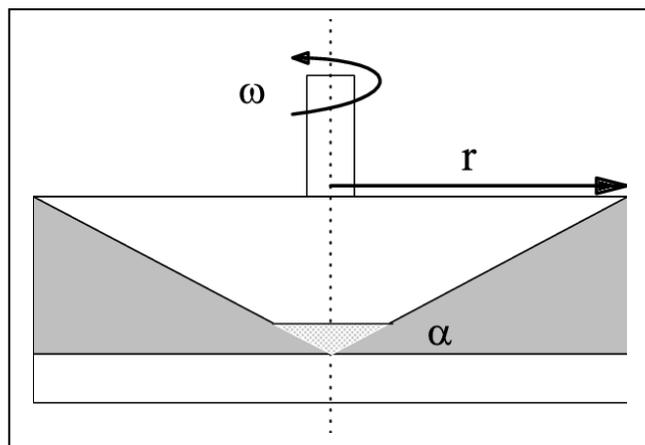


Figure IV .4 : géométrie **cône -plan**

- *Géométrie de type couette*

Dans laquelle l'échantillon est placé dans l'entrefer entre deux cylindres coaxiaux; de rayon R_1 et R_2 avec l'application d'un mouvement laminaire de cisaillement uniforme d'une vitesse de rotation ω en rad. S^{-1} ; et a une hauteur de cylindre h .

Avantages

- Très bonne précision de mesure
- adapté aux fluides de faible viscosité

Inconvénients

- Volume d'échantillon important
- inadapté aux fluides de forte viscosité

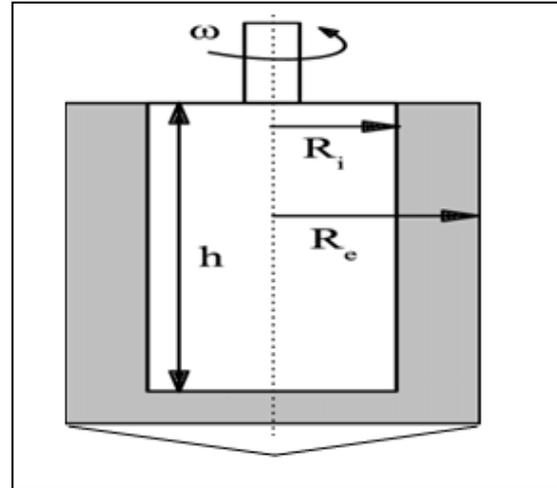


Figure IV .5: géométrie cylindres conique

IV-1-1-2-Choix de la géométrie

Afin de choisir la géométrie de mesure on prend en considération les avantages et inconvénients de cette dernière, ainsi que le rapport entre la dimension moyenne de l'entrefer et le diamètre des plus grosses particules. En pratique l'entrefer doit être supérieur à, au moins, dix fois la taille des plus grosses particules en suspension [16]

Le couple de cisaillement est imposé sur l'axe de la géométrie de mesure et transmis à l'échantillon qui répond en s'écoulant et entraîne la rotation du dispositif. La vitesse de rotation est mesurée.

La géométrie la plus adaptée à l'étude rhéologique de notre échantillon de pétrole est la géométrie de type couette (cylindre conique) vu sa précision de mesure.

Les spécifications techniques du rhéomètre

- couple : 10^{-4} a 200 mN.m
- force normale : $5 \cdot 10^{-3}$ a 50 N
- vitesse de rotation (CS) : 10^{-8} a 300 rad.s^{-1}
- vitesse de rotation (CR) : 10^{-4} a 300 rad.s^{-1}
- fréquence d'oscillation : $7.5 \cdot 10^{-7}$ a 628 rad.s^{-1}
- résolution angulaire : $0.04 \mu\text{rad}$
- contrôle de la température : Module Peltier : -20 a $200 \text{ }^\circ\text{C}$

IV -1-2 Microscopie optique

Le microscope utilisé dans notre travail afin d'étudier la stabilité des émulsions est le Motic BA 300 de laboratoire de recherche de Traitement et Mise en Forme des Polymères Fibreux de la faculté des sciences et de l'ingénierie de l'université de BOUMERDES le microscope possède un système de grossissement à deux étapes. Il existe deux systèmes de lentilles, l'objectif et l'oculaire, montés aux extrémités opposées du tube du corps. L'objectif génère une image réelle grossie de l'objet examiné, appelée image intermédiaire. L'image intermédiaire est alors grossie par l'oculaire, créant ainsi une image virtuelle. L'œil peut examiner cette image finale, située à l'infini. Le grossissement total du microscope est déterminé par les distances focales de l'objectif et de l'oculaire.



Figure IV.6 : Microscopie Optique Motic BA 300

IV -2 -Méthodes et modes opératoires

IV-2-1-Echantillonnage et protocoles d'analyse

IV -2-1-1-Echantillonnage

La complexité des produits pétroliers amène à se questionner sur la valeur de l'échantillonnage : la partie prélevée est-elle représentative de l'ensemble ? Le problème se pose avec d'autant plus d'acuité que les échantillons sont plus lourds ou issus de séparations. Les diverses familles chimiques d'une fraction pétrolière peuvent présenter des caractéristiques physiques très différentes et l'homogénéité de l'ensemble est souvent due à un équilibre fragile entre ses composants. L'équilibre peut être rompu par la précipitation des asphaltènes par exemple lorsqu'ils sont additionnés à des paraffines légères.

Avant de prélever, il est donc nécessaire d'agiter avant chaque prise d'échantillon à un temps et vitesse d'agitation fixe.

IV -2-1-2-Condition de travail

Les échantillons analysés au cours de la préparation de notre thématique sont soumis aux mêmes conditions de travail afin de minimiser l'erreur et d'obtenir des résultats les plus fiables possible et ainsi établir une étude rhéologique et aussi le comportement de l'écoulement du fluide.

IV -2-1-3- Préparation des échantillons

- Agitation d'une durée de 13 min à une vitesse de 300 tr/min (avec un agitateur Baro-magnétique)
- Une prise d'échantillon de 19.6 ml injecté dans l'entrefer du rhéomètre afin de favoriser la lecture des résultats.

IV -2-1-3- Protocole expérimentale rhéologique

Notre travail a été soumis au protocole suivant :

- Un précisaillement durant 60 s est imposé avec un gradient de vitesse de 50 s^{-1} pour établir un état initial uniforme pour tous les échantillons.
- Les échantillons seront laissés au repos pendant 10s. Ensuite, la procédure d'acquisition est déclenchée ; le gradient de vitesse est imposé par paliers qui augmentent progressivement entre 0.01 s^{-1} et 700 s^{-1} .

- L'enregistrement des contraintes de cisaillement et la viscosité se fera a une duré de 5 min.
- Les essais rhéologiques sont soumis à une variation de températures du 10 jusqu'à 60°C d'un pas de 5 °C.

IV-2-1-4- les différents essais effectués

❖ Etude rhéologique d'écoulement

➤ Essai rhéologiques d'écoulement du pétrole brut

L'échantillon a été pris aux conditions de travail ; d'agitation et de variation de température puis soumis au protocole expérimentale rhéologique.

➤ Analyses rhéologiques d'écoulement du pétrole brut avec le xylène

L'échantillon a été pris aux conditions de travail ; d'agitation et de variation de température puis soumis au protocole expérimentale rhéologique avec une variation de pourcentage de l'additif xylène de 1.2.3.4 et 5 %

➤ Analyses rhéologiques d'écoulement du pétrole brut avec le para- xylène

L'échantillon a été pris aux conditions de travail ; d'agitation et de variation de température puis soumis au protocole expérimentale rhéologique avec une variation d'une concentration de l'additif para- xylène de 1.2 et 3 g

➤ Analyses rhéologiques d'écoulement des émulsions (pétrole brut + eau distillée)

Cette analyse, été effectuée aussi aux même conditions de travail ; avec une variation de pourcentage d'eau distillée de 15-25-35-45-55 % pour 30 ml de pétrole brut .

➤ Analyses rhéologiques d'écoulement des émulsions avec SDBS

L'échantillon est toujours soumis aux mêmes conditions de travail. Avec un pourcentage d'émulsion de 55% d'eau distillée avec une variation de concentration d'SDBS de 25. 50 et 200 ppm

➤ **Analyses rhéologiques d'écoulement des émulsions avec Désémulsifiant**

L'échantillon est toujours soumis aux mêmes conditions de travaux. Avec un pourcentage d'émulsion de 55% avec une variation de concentration de désémulsifiant de 25, 50 et 200 ppm.

IV-3-Etude de stabilité cinétique des systèmes (émulsion/ SDBS) et (émulsion/désémulsifiant)

Préparation d'émulsion à 30 ml de pétrole brut + 30 ml d'eau distillée avec agitation d'une durée de 13 min à une vitesse de 300 tr/min pour trois échantillons à une température ambiante :

- Pétrole + eau distillée
- Pétrole + eau distillée + 50 ppm SDBS
- Pétrole + eau distillée + 50 ppm désémulsifiant

On note en fonction du temps la quantité d'eau séparée (dite libre) apparue. On détermine ainsi si la séparation est totale et si elle est rapide.

IV-4-Analyse microscopique des systèmes (émulsion/ SDBS) et (émulsion/désémulsifiant)

Les échantillons ont été préparés à 15 ml de pétrole brut + 15 ml d'eau distillée avec agitation de 13 min à une vitesse de 300 tr/min pour les trois échantillons à une température ambiante. Des images ainsi que des vidéos ont été prises avec la caméra intégrée du microscope, les résultats seront interprétés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Dans cette partie de présentation des résultats, nous traitons les effets de différents paramètres : températures, pourcentage d'eau distillée, concentration des surfactants, stabilités des émulsions et cela comme suis :

- Modélisation des propriétés rhéologiques du pétrole brut
 - Influence de la température sur le comportement rhéologique du pétrole brut.
 - Influence de l'additif aromatique le xylène sur les propriétés rhéologique du pétrole brut
 - Influence de l'additif aromatique le para- xylène sur les propriétés rhéologique du pétrole brut
 - Influence du pourcentage d'eau distillée sur les propriétés d'écoulements du pétrole brut en fonction de la température.
 - Influence du tensioactif SDBS sur les propriétés rhéologiques d'écoulements des émulsions en fonction de la température.
 - Influence de désémulsifiant MC-MX1 sur les propriétés rhéologiques des émulsions en fonction de la température.
 - Comparaisent des propriétés d'écoulement des émulsions avec le surfactant et désémulsifiant en fonction de la température.
- Stabilité cinétique des émulsions avec surfactant et désémulsifiant.
- Enfin la concrétisation des résultats macroscopiques des phénomènes de stabilité d'émulsion obtenue et la structure microscopique permettant d'expliquer l'ensemble des phénomènes produits dans ces systèmes.

V.1 Modélisation des propriétés rhéologiques du pétrole brut

Les échantillons sont soumis à une rampe de contrainte. La réponse du système Rhéomètre – fluide est mesurée en termes de gradient de vitesse et la viscosité est donnée par le quotient contrainte/gradient de vitesse figure V .1

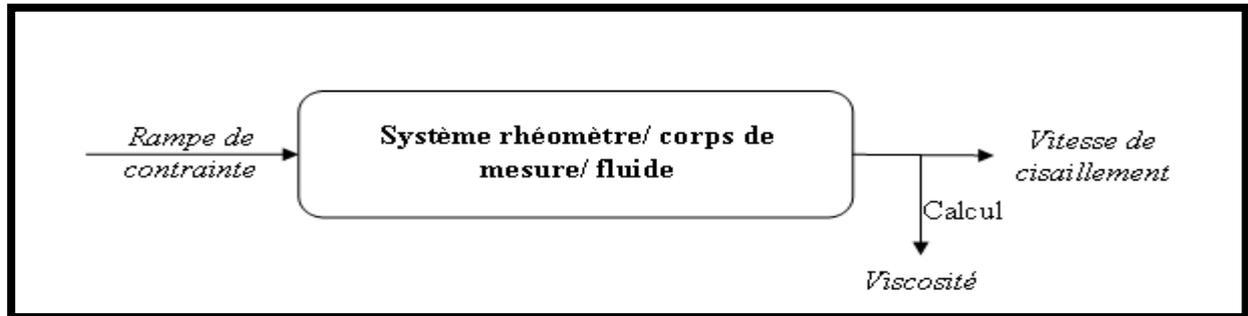


Figure V .1 : Schéma du fonctionnement du rhéomètre

A fin d’adapter les données expérimentales aux modèles rhéologiques, Les comportements rhéologiques d’écoulement du pétrole brut ont été décrits par différents modèles représentés dans le **Tableau V. 1** :

Tableau V. 1 : Différents modèles rhéologiques

Modèle	Loi rhéologique	Paramètres
Herschel-Bulkley (1926)	$\tau = \tau_c + k \dot{\gamma}^n$	τ_c : Contrainte seuil k : l’indice de consistance n : l’indice d’écoulement
Bingham (1922)	$\tau = \tau_c + \eta_{pl} \dot{\gamma}$	τ_c : Contrainte seuil η_{pl} : Viscosité plastique
Casson (1959)	$\tau^{1/2} = k_1 + k_2 \dot{\gamma}^{1/2}$	k_1 : Contrainte seuil de Casson k_2 : Paramètre viscosité de Casson
Power law (1925)	$\tau = k \dot{\gamma}^n$	k : l’indice de consistance n : l’indice d’écoulement

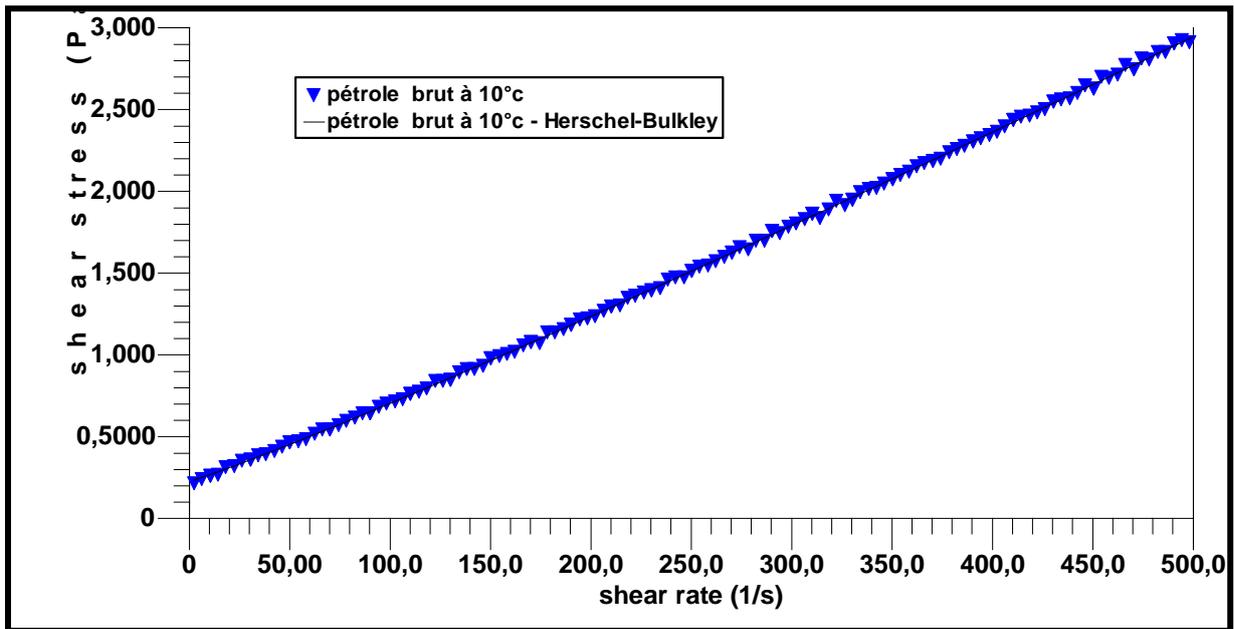


Figure V .2 : Modélisation de la courbe d'écoulement du pétrole brut à une température de 10°C.

La courbe d'écoulement représenté dans la **Figure V.2** présente l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement à une température de 10 °c.

D'après cette courbe on remarque que le pétrole brut présente un caractère non newtonien de type pseudo-plastique (rhéfluidifiant) avec une contrainte seuil qui augmente progressivement avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement.

Le comportement rhéologique du pétrole brut est décrit par le modèle de Herschel- Bulkley. Les résultats de l'erreur standard pour les différentes températures sont représentés dans le Tableau V. 2

Tableau V.2 : Détermination du modèle rhéologique du pétrole brut à différents températures

Modèle rhéologique	Erreur standard
Température de 10°C	
Herschel-Bulkley	3.928
Bingham	8.149
Casson	14.76
Power law	19.116
Température de 20°C	
Herschel-Bulkley	7.186
Bingham	9.133
Casson	16.353
Power law	22.232
Température de 30°C	
Herschel-Bulkley	9.686
Bingham	11.543
Casson	19.301
Power law	26.493
Température de 40°C	
Herschel-Bulkley	11.996
Bingham	15.431
Casson	23.605
Power law	30.987
Température de 50°C	
Herschel-Bulkley	25.257
Bingham	36.677
Casson	42.331
Power law	46.470
Température de 60°C	
Herschel-Bulkley	26.391
Bingham	48.891
Casson	53.484
Power law	55.459

L'indice de consistance (K) ainsi que l'indice d'écoulement (n) sont déterminé a partir des courbes d'écoulements à différents températures à partir du modèle **Herschel- Bulkley** présenter dans le Tableau **V.3**

Tableau **V.3** : Evolution de l'indice de consistance (k) et de l'indice d'écoulement (n) du modèle de Herschel-Bulkley à différentes températures.

Température (°C)	Indice de consistance K (Pa. S ⁿ)	Indice de structure (n)
10	3.264 E-3	1.082
20	2.955 E-3	1.064
30	2.312 E-3	1.072
40	1.410 E-3	1.125
50	2.226 E-4	1.413
60	5.021 E-5	1.650

On remarque que l'indice de consistance (k) diminue avec l'augmentation de la température qui est dû à la diminution de la densité du pétrole brut. Cela est probablement dû à une destruction de la structure tri dimensionnelle du pétrole brut conduisant à la déformation du réseau élastique formé, au repos, par des agrégats de particules connectées entres elles qui facilite le mouvement dans le milieu (*Naiya TK et al 2014*).

V.2. Propriétés rhéologiques du pétrole brut

V.2.1 Caractéristiques de l'échantillon du pétrole brut à étudier

Tableau **V.4** : les caractéristiques du pétrole brut utilisé pour cette étude

Paramètres du pétrole brut	
Asphaltènes	0.4 %
Densité à 21°C	0.803
BS&W (Basic sediment and water)	0.05%
TVR (Tanker Vapor Recovery) à 35.5°C	351(g/cm²)

V.2.2. Influence de la température sur le pétrole brut

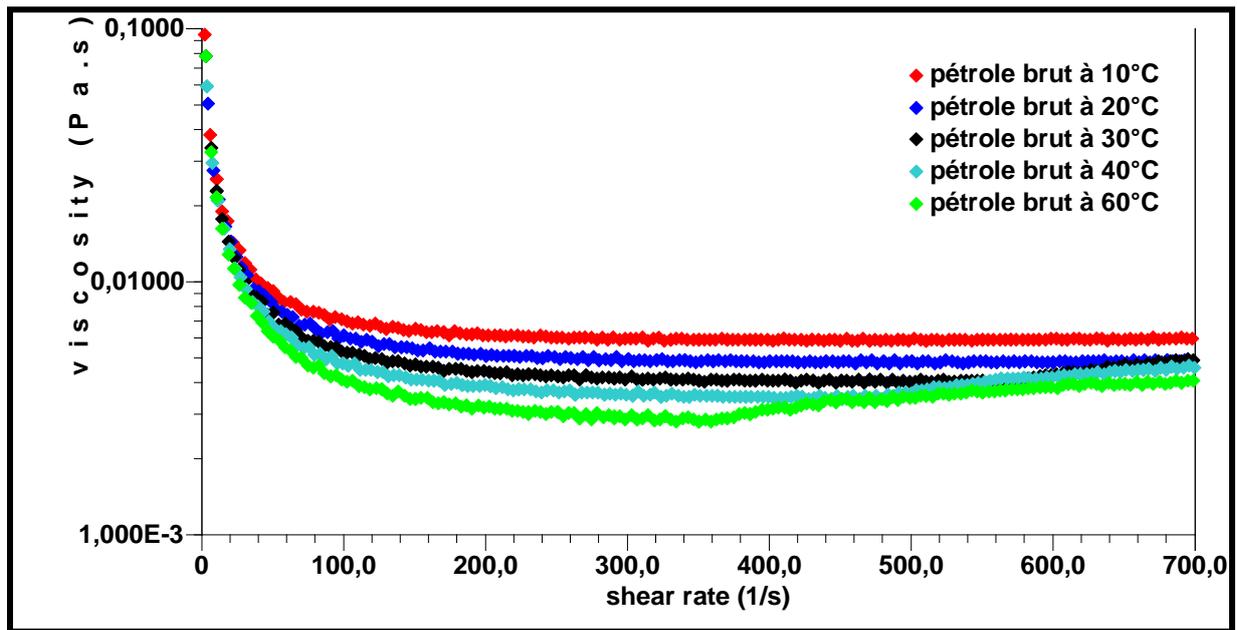


Figure V. 3 : Courbes d'écoulement du pétrole brut en fonction de la température.

D'après les courbes d'écoulements on constate que l'augmentation de la température influence visiblement sur la viscosité du pétrole brut comme le montre plusieurs études (*Dehaghani, A. H. S 2016 ; Hasan, S. W 2010*). A une température de 10°C la viscosité diminue jusqu'à une vitesse de cisaillement de 100 S⁻¹ puis ce stabilise suivant un comportement newtonien.

A des températures haute et à vitesse de cisaillement élevée on remarque une remonté de viscosité qui est dû à l'augmentation de la vitesse qui provoque les frottements entre particules provoquant ainsi l'augmentation de la viscosité du fluide.

V.3 Etude des propriétés d'écoulement du pétrole brut avec additifs réducteur de viscosité (xylène et le para- xylène)

V.3.1 Etude rhéologique de l'écoulement du pétrole brut associé au xylène

V.3.1.1 Le xylène

On appelle xylène, un hydrocarbure aromatique dérivé du benzène, de formule chimique C_8H_{10} . À température ambiante, il se présente sous la forme d'un liquide incolore. Il émet une odeur désagréable selon les circonstances, elle est perceptible pour des concentrations aussi faibles que 0,08 ppm et il est très inflammable.

Le xylène compte trois isomères de structure :

- le 1,2 -- diméthylbenzène, encore appelé orthodiméthylbenzène (o-xylène) ;
- le 1,3 -- diméthylbenzène, aussi connu sous le nom de métadiméthylbenzène (m-xylène) ;
- le 1,4 -- diméthylbenzène ou paradiméthylbenzène (p-xylène).

Le xylène que l'on qualifie de technique est constitué d'un mélange de ces trois isomères, le m-xylène étant toujours majoritaire. Les proportions des différents isomères et des autres constituants comme l'éthylbenzène dépendent de l'origine du produit.

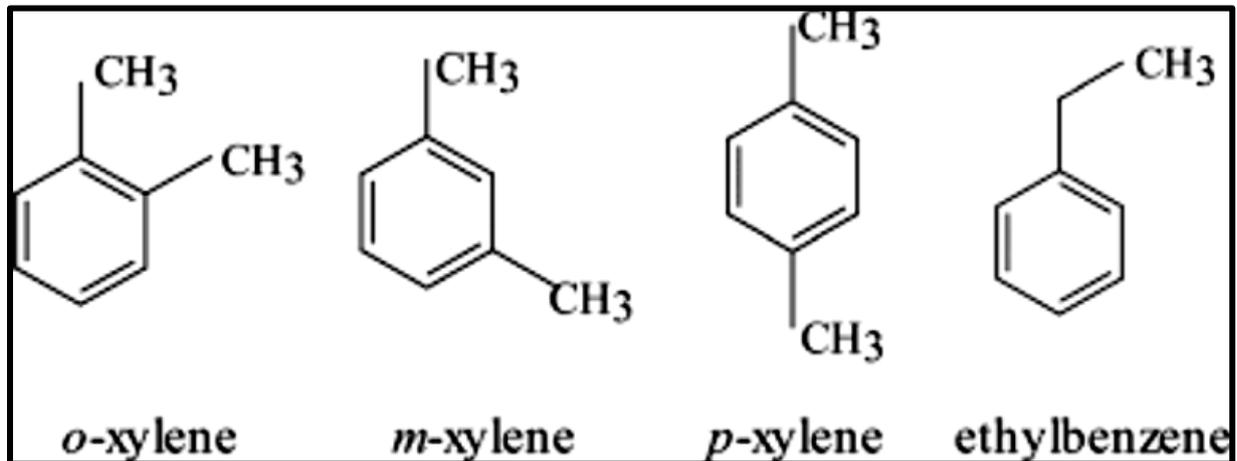


Figure V. 4 Structure des molécules composant le xylène

V.3.1 .2 Propriétés d'écoulement du système (pétrole brut/ xylène)

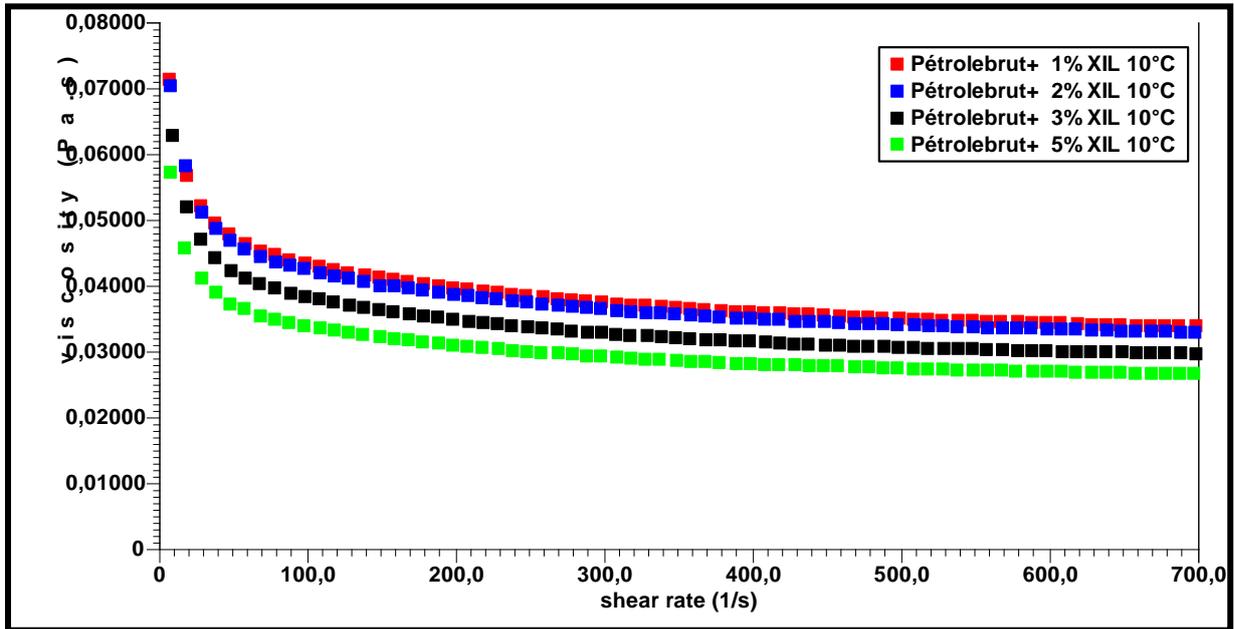


Figure V.5 Écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 20°C

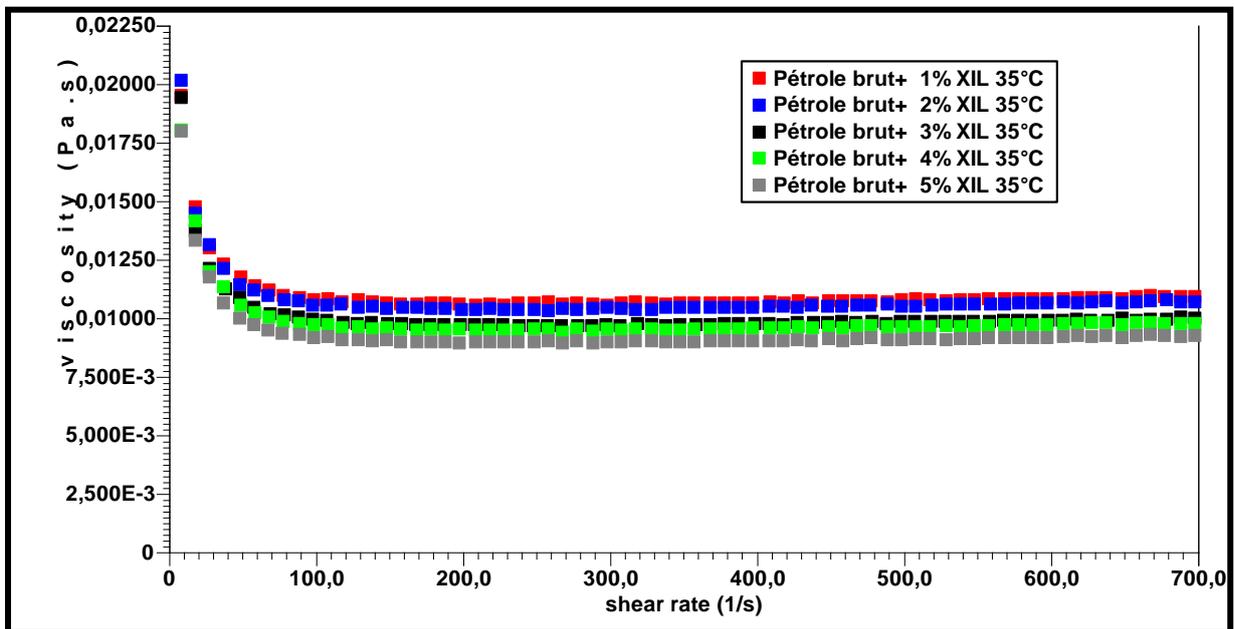


Figure V. 6 Écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 20°C

D'après les courbes V.5 et V.6 on remarque que la viscosité diminue avec l'augmentation du pourcentage de xylène qui atteint 0.02 Pa. S pour une vitesse de cisaillement de 700 S⁻¹ et

une concentration de 5% à une température de 10° C par contre pour une température de 35°C la viscosité diminue jusqu'à 0.009 Pa .S et cela explique que la température influence d'une manière considérable sur la viscosité de pétrole brut associé au xylène.

V.3.1 .3 Influence du pourcentage de xylène et la variation de la température sur la Contrainte du pétrole brut

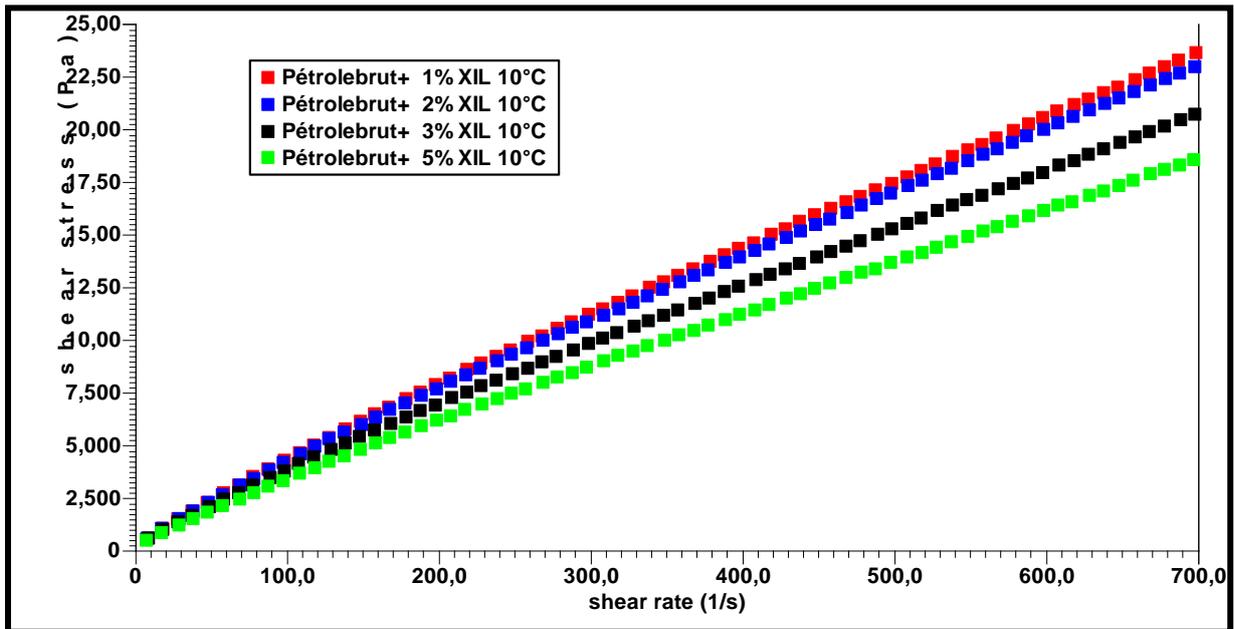


Figure V.6 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à 10°C

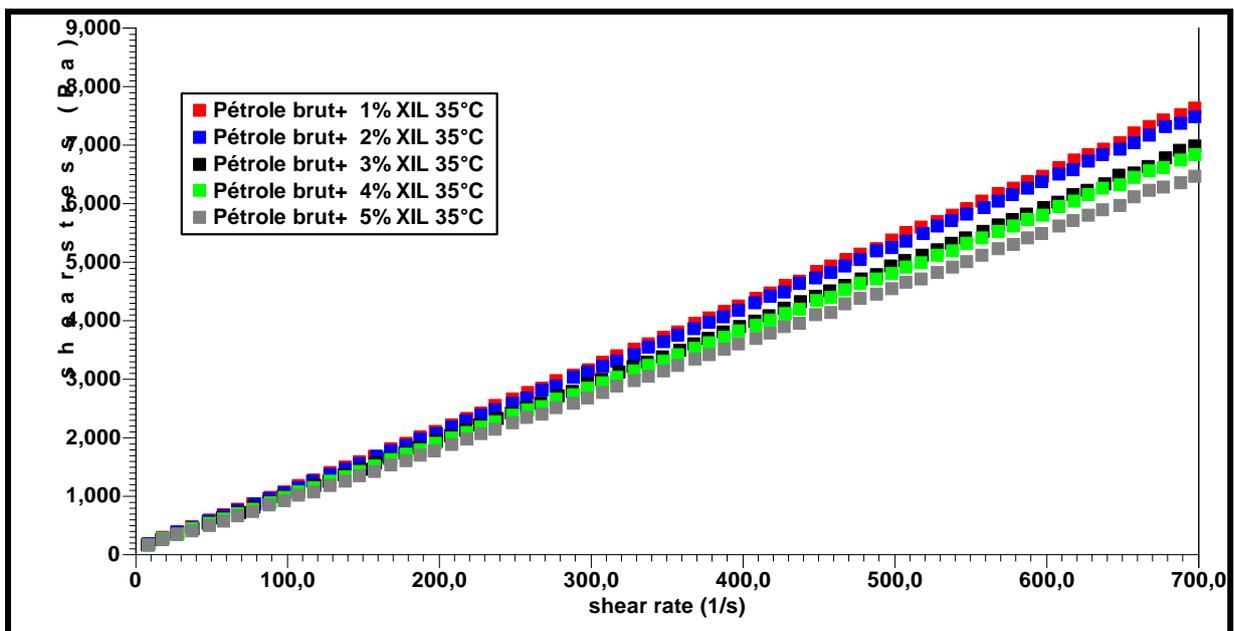


Figure V.7 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à 35°C

D'après les courbes V.6 et V.7 on remarque que la contrainte diminue avec l'augmentation du pourcentage de xylène qui atteint 18.8 Pa pour une vitesse de cisaillement de 700 S^{-1} et à une concentration de 5% à une température de 10° C par contre pour une température de 35° C la viscosité diminue jusqu'à 6.53 Pa et cela explique que la température influence d'une manière considérable sur la contrainte de pétrole brut associé au xylène.

V.3.1.4 Influence de la température sur la contrainte à une concentration de 5% de xylène

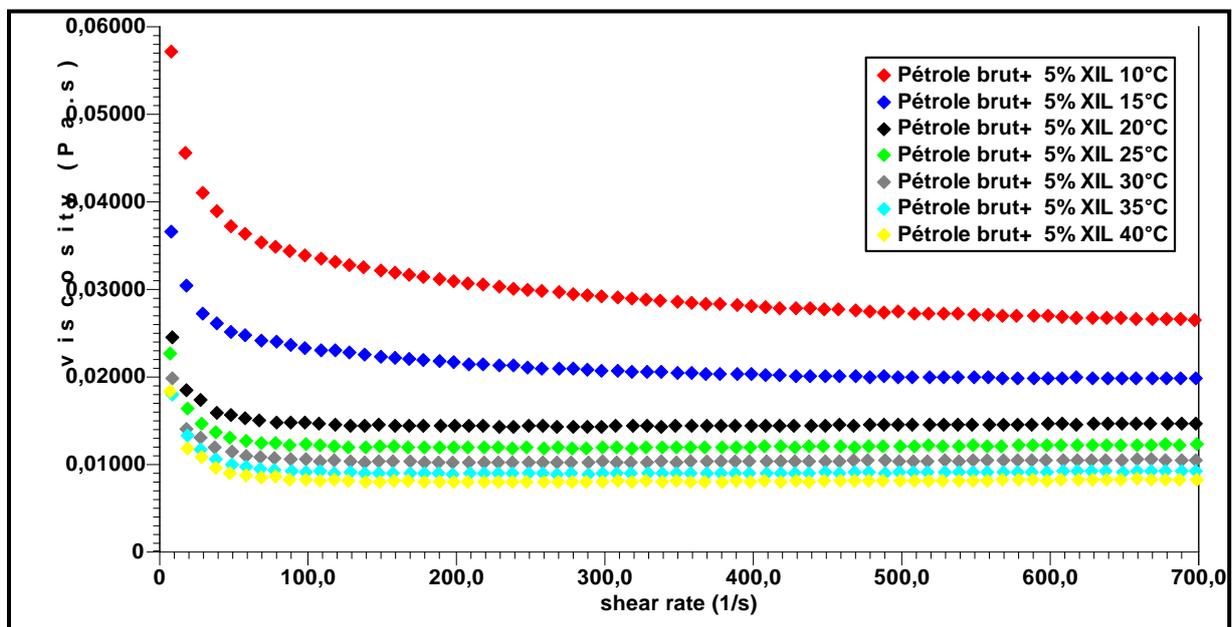


Figure V.8 : écoulement du pétrole brut avec 5% de xylène a différents températures

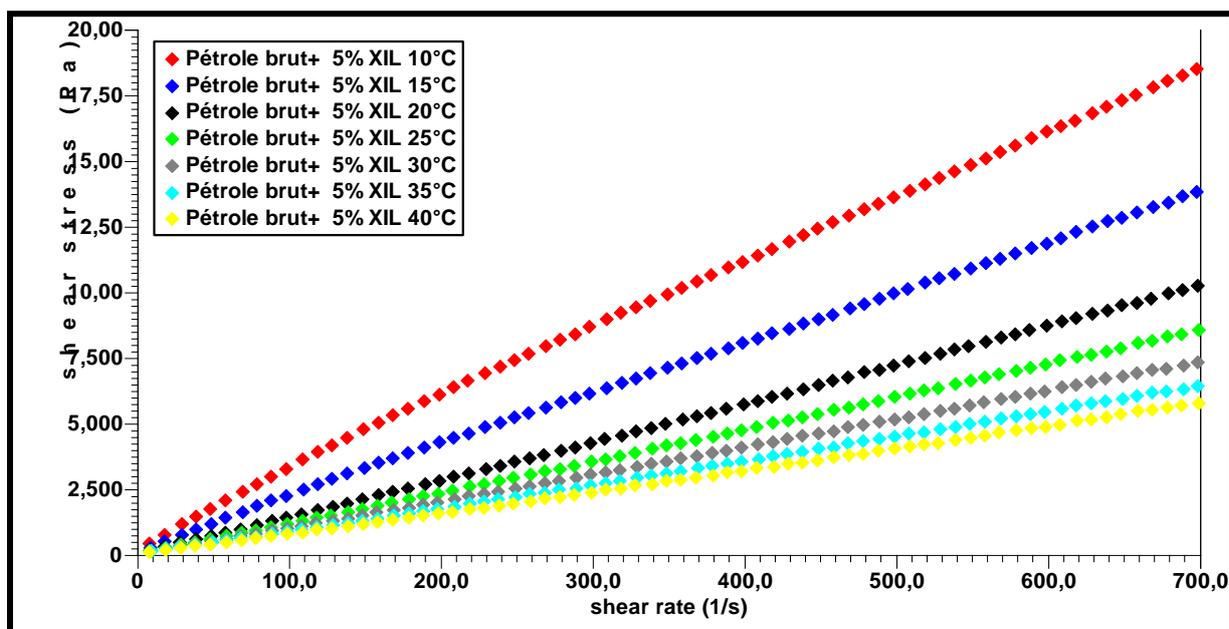


Figure V.9 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à différents températures et une concentration de 5% fixe.

D'après le degré de réduction de viscosité DRV calculé qui est de 21.36 % pour un pourcentage de 5% de xylène ajouté au pétrole brut et à une température de 10 °C on constate que le pourcentage de 5% donne plus de réduction de viscosité que des pourcentages inférieurs.

V.3.2 Etude rhéologique de l'écoulement du pétrole brut associé au para-xylène

V.3.2.1 Le para- xylène est un hydrocarbure aromatique. C'est l'un des trois isomères du diméthylbenzène connus collectivement sous le nom de xylènes. Le p-représente le para-, indiquant que les deux groupes méthyle du p-xylène occupent les substituant diamétralement opposés.

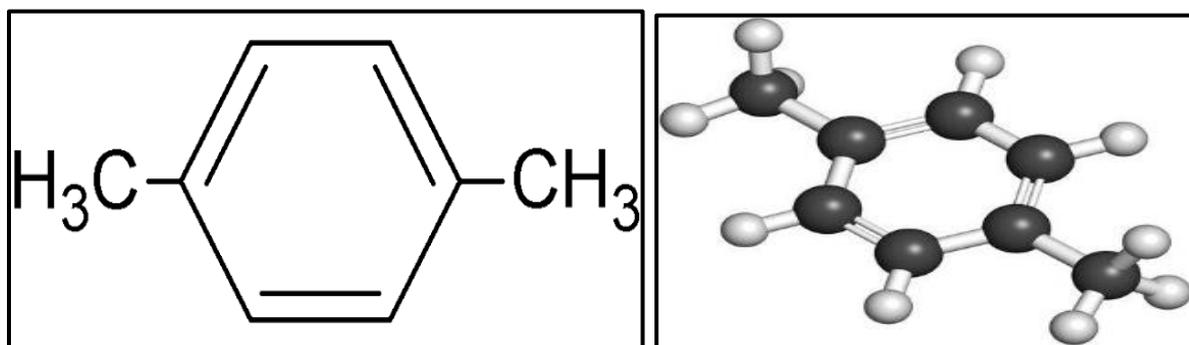


Figure V.10 : Structure de la molécule de Para- xylène

V.3.2 .2 Propriétés d'écoulement du système (pétrole brut/ Para- xylène)

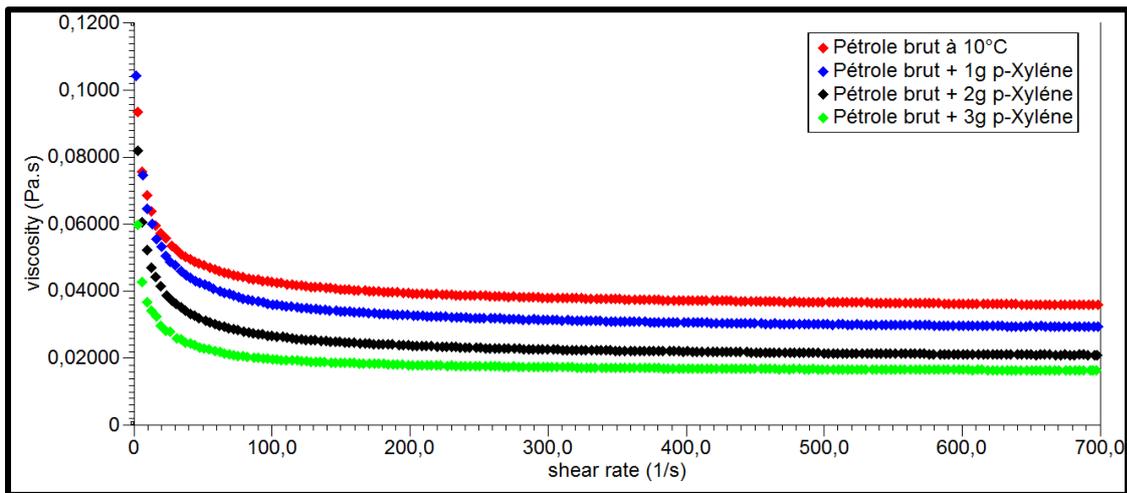


Figure V.11 : écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 10°C

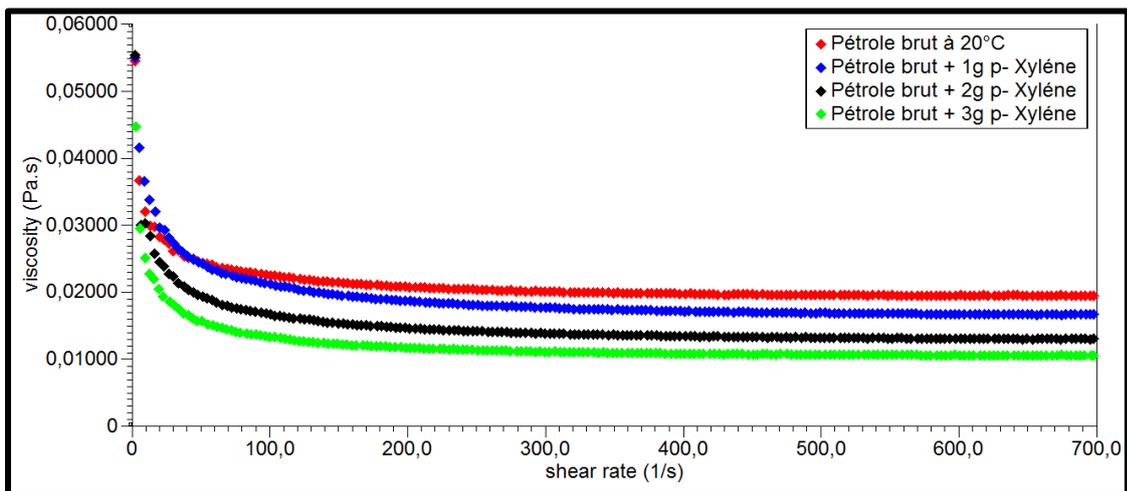


Figure V.12 : Écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 20°C

D'après le degré de réduction de viscosité DRV calculé qui est de 54 % pour une concentration de 3g de para- xylène ajouté au pétrole brut et à une température de 10 °C on constate que cette concentration donne plus de réduction de viscosité que des concentration inferieur.

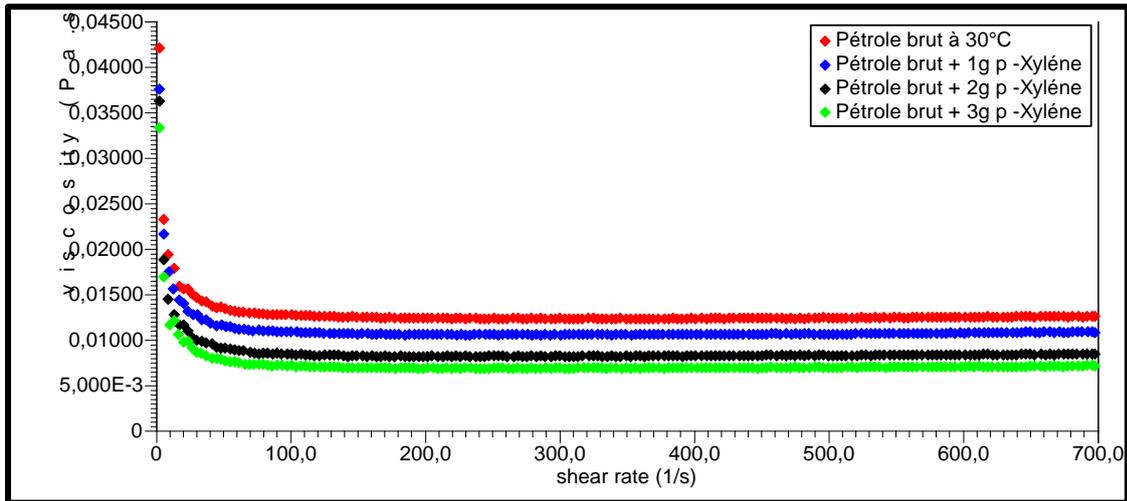


Figure V.13 : Écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 30°C

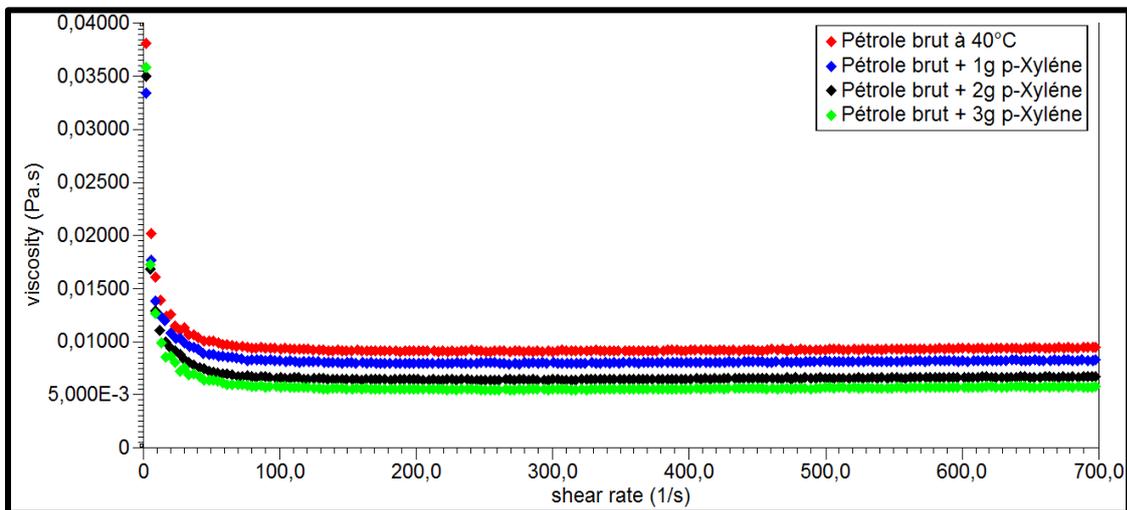


Figure V.14 : Écoulement du pétrole brut associé au para- xylène à 40°C

D'après les courbes d'écoulements à différents températures on remarque que le comportement rhéologique du pétrole brut associé au para- xylène est considérablement influencé par le pourcentage de tensioactif ajouté et cela est traduit par la réduction de viscosité. Cette réduction dépend aussi de la variation de la température.

L'additif peut jouer un rôle très important sur la réduction de la viscosité car il contient des molécules plus petites ou des molécules ayant les caractéristiques physiques et chimiques appropriées pour s'adapter aux écarts entre les agglomérats d'asphaltènes réduisant ainsi la viscosité et cela est dû à la profondeur de pénétration de composé aromatique (le para-xylène) qui entraîne une plus grande rupture des agglomérats d'asphaltène. (Mark W. Badger and Harold. H)

La viscosité diminue jusqu'à une vitesse de cisaillement de 100 S^{-1} puis se stabilise suivant un comportement newtonien.

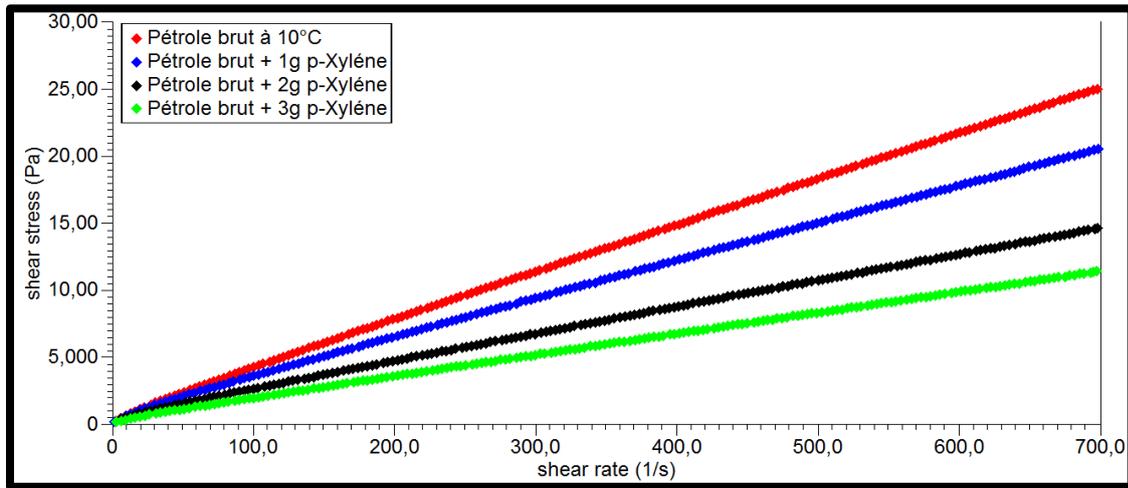


Figure V.15 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à 10°C

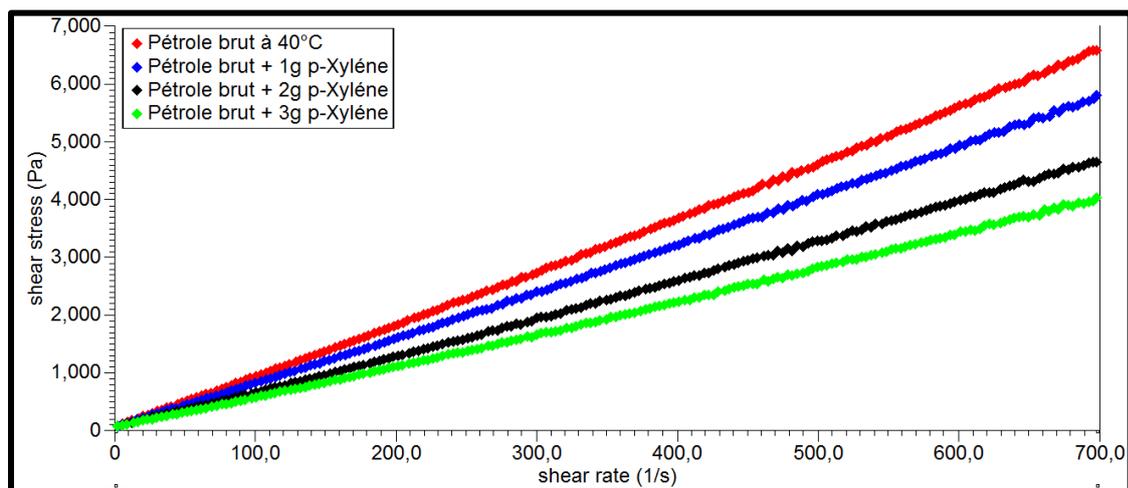


Figure V.16 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à 40°C

D'après les Figures V.15 Et V.16 On constate que la contrainte diminue avec l'augmentation du pourcentage du para- xylène ainsi que la vitesse de cisaillement et sauf que la contrainte seuil n'est pas influencé ni par le pourcentage de tensioactif ni par l'augmentation de la température.

V.3.2.3 Influence de la température sur les propriétés rhéologiques d'écoulement du pétrole brut à une concentration de 3g de para- xylène

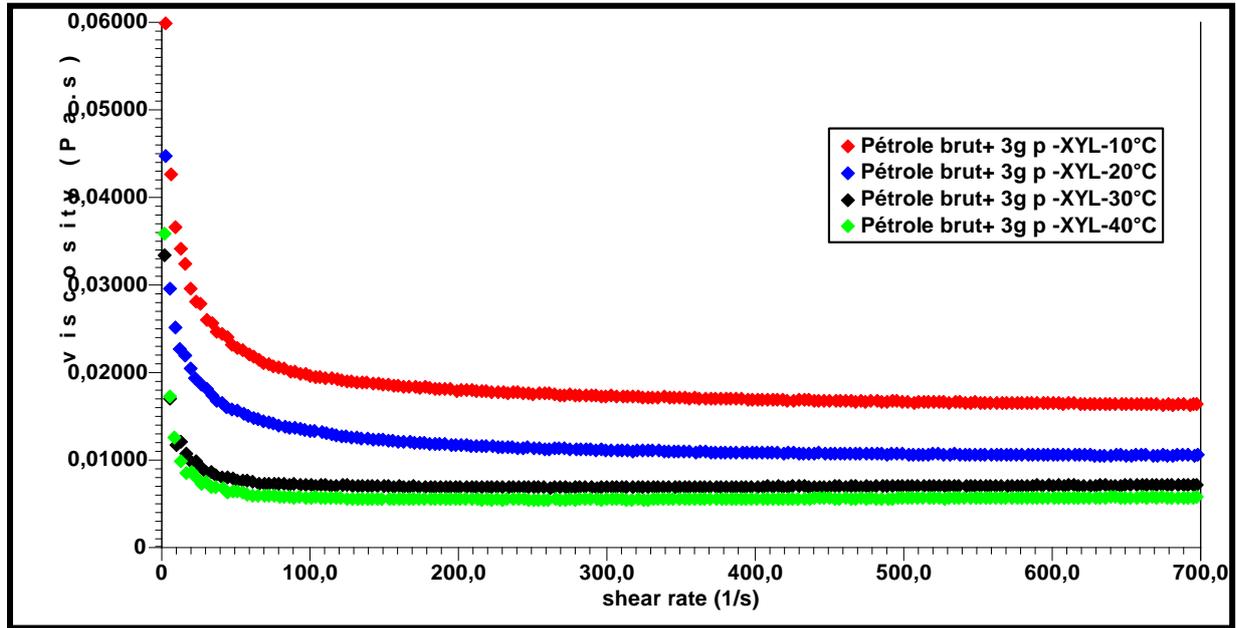


Figure V.17 : écoulement du pétrole brut à différents températures

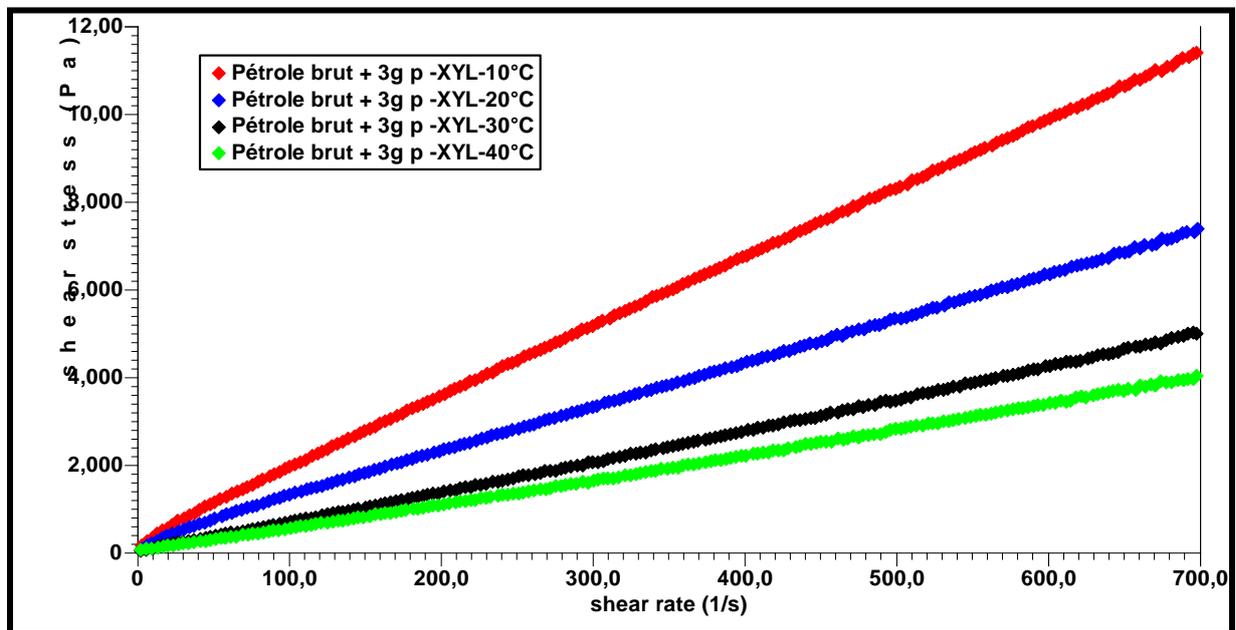


Figure V.18 : Variation de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement à différentes températures

La température influence visiblement sur la viscosité et la contrainte du pétrole brut à une concentration fixe de xylène ajouté.

V.3. Propriétés rhéologiques des émulsions

Notre objectif étant de caractériser le comportement rhéologique est les propriétés morphologiques des émulsions en fonction de la température avec une variation de pourcentage d'eau distillée. Les courbes d'écoulements définissent ce comportement.

V.3.1. Influence du pourcentage d'eau distillée sur les propriétés d'écoulements de pétrole brut

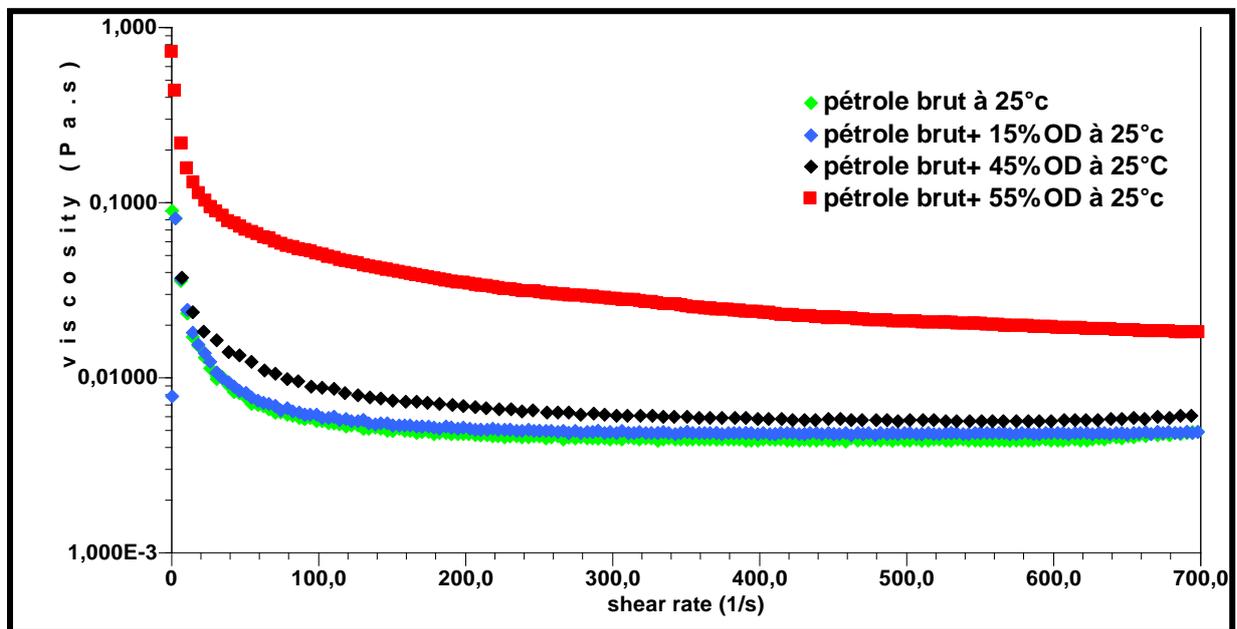


Figure V.19 : Courbe d'écoulement du pétrole brut avec différents pourcentages d'eau distillée à une température de 25°C.

La Figure V.19 montre qu'à un pourcentage de 15% d'eau distillée la courbe de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement est proche de celle du pétrole brut ; puis une légère augmentation à un pourcentage de 45%. Une augmentation de viscosité significative est observée à un pourcentage de 55% d'eau distillée.

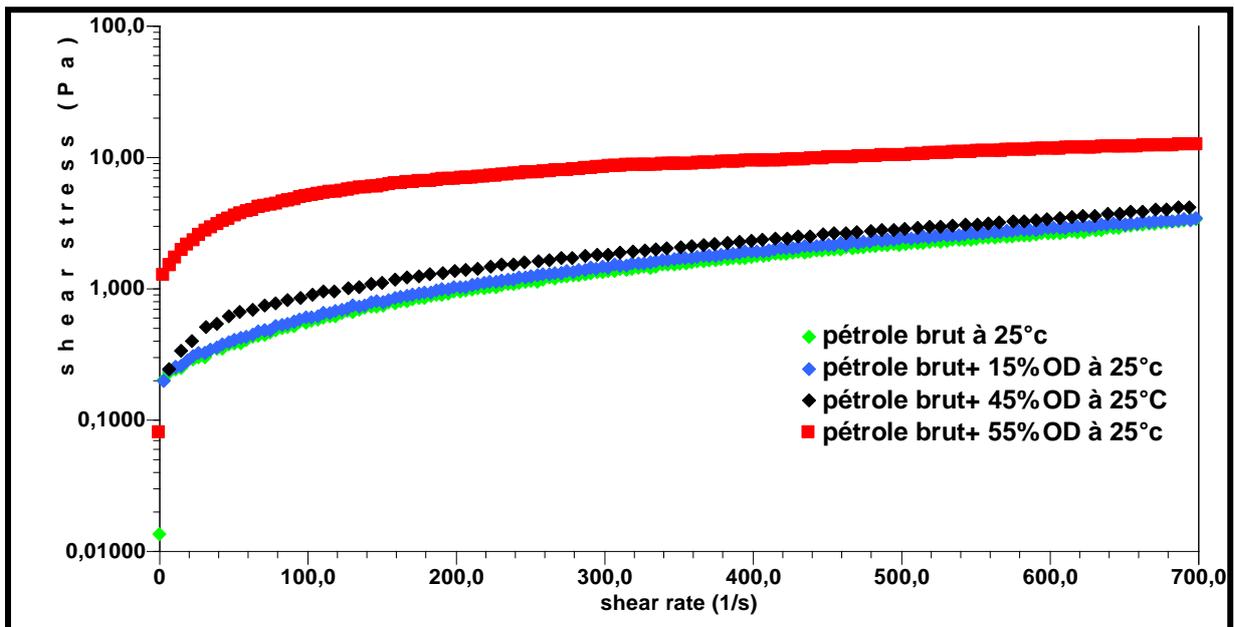


Figure V.20 : Courbe de la variation de contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à une température de 25°C.

La présence d'eau distillée influence d'une manière considérable sur les propriétés rhéologiques d'écoulement du pétrole brut en influençant sur son seuil d'écoulement qui est clairement remarqué sur la Figure V.20

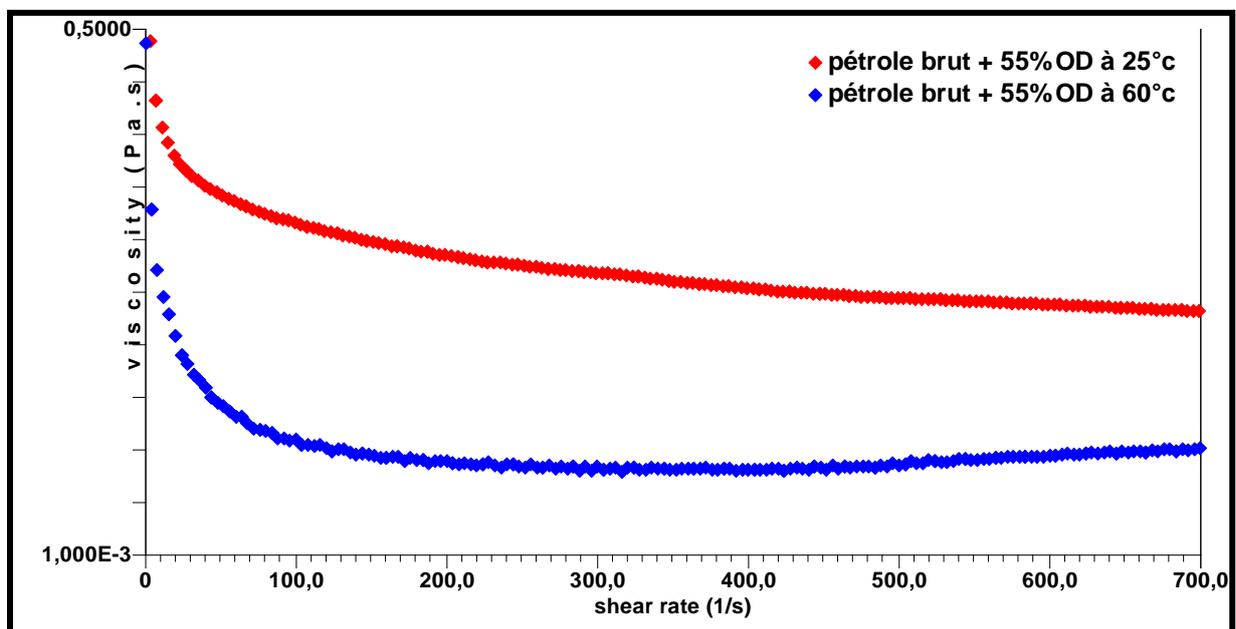


Figure V.21 : Courbe d'écoulement des émulsions à 55% d'eau distillée à 25 et 60°C

Pour une température de 60°C représentée dans la Figure V. 21 on remarque une diminution de viscosité. A cet effet l'augmentation de température influence considérablement sur les émulsions ainsi que sur le pourcentage d'eau distillée ajouté. Cela est probablement dû à la

quantité d'asphaltène adsorbé à l'interface du système pétrole brut/eau distillée. Lorsque l'adsorption des asphaltènes diminue avec l'augmentation du pourcentage d'eau distillée la séparation d'eau est plus facile, car cette augmentation peut induire à former des gouttelettes plus large qui coalesce. Ces résultats sont valables pour le pourcentage de 50% d'eau distillée d'après les résultats de recherche de *Zarga et Gheysari (2018)*. Pour notre étude le même résultat est obtenu à 55%.

V.3 .2. Influence de la température sur les émulsions

La Figure V.22 montre clairement que la température est considérée comme un paramètre important pour comprendre la structure et les propriétés rhéologiques des émulsions. La variation de températures est la principale cause du changement interfacial entre la phase dispersée et la phase dispersante qui donc affect la stabilité des émulsions et ainsi le comportement rhéologique comme le montre plusieurs recherche *Sadeghi, M. B., Ramazani SA (2013) et aussi Zargar, G., Gheysari, R. G (2018)*.

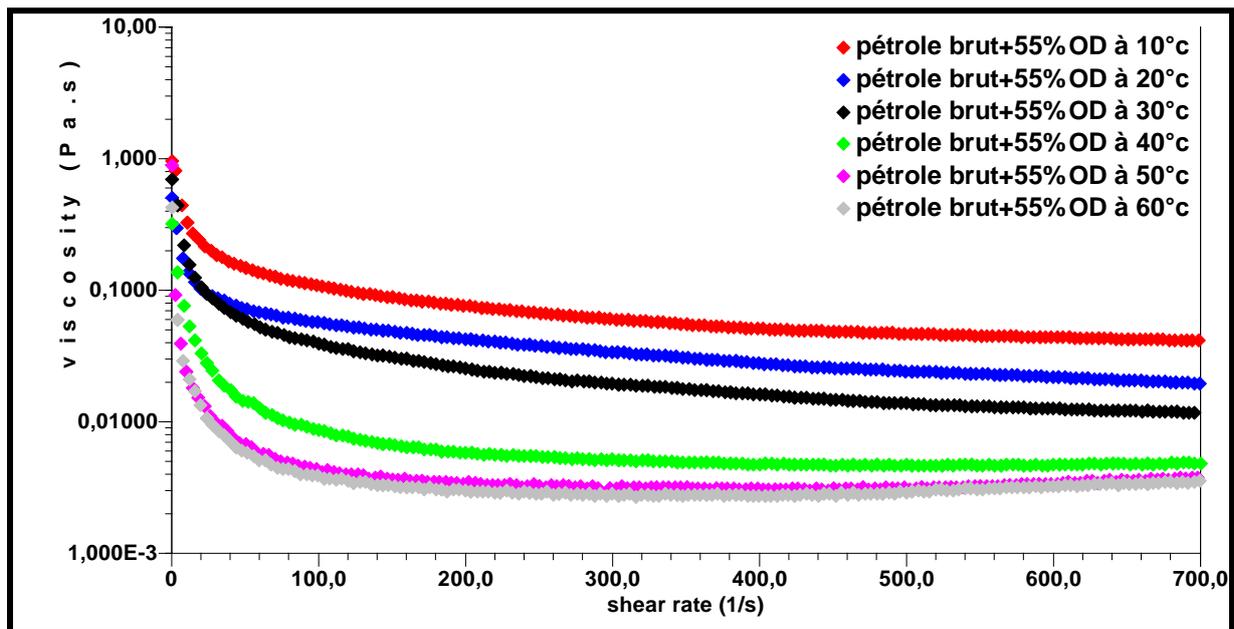


Figure V.22 : Courbe d'écoulement d'émulsion à différentes températures.

V.4 Propriétés rhéologiques du système pétrole brut /eau distillée avec additif

Notre objectif pour cette partie est de caractériser le comportement rhéologique des émulsions (pétrole brut/eau distillée) en fonction de la température avec différents pourcentage d'additifs.

V.4.1.1. Influence du tensioactif SDBS sur les propriétés rhéologiques d'écoulement des émulsions

Le SDBS : (Sodium Dodécyl Benzène Sulfonate) est un tensioactif d'une formule chimique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ et une masse molaire de 348,48 g/mol. Sa structure chimique est représentée dans la figure V.23

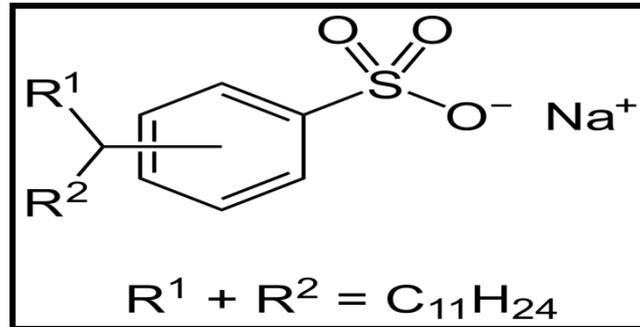


Figure V. 23: structure chimique d'SDBS

Le pourcentage d'émulsion utilisé dans cette partie est de 55% d'eau distillée

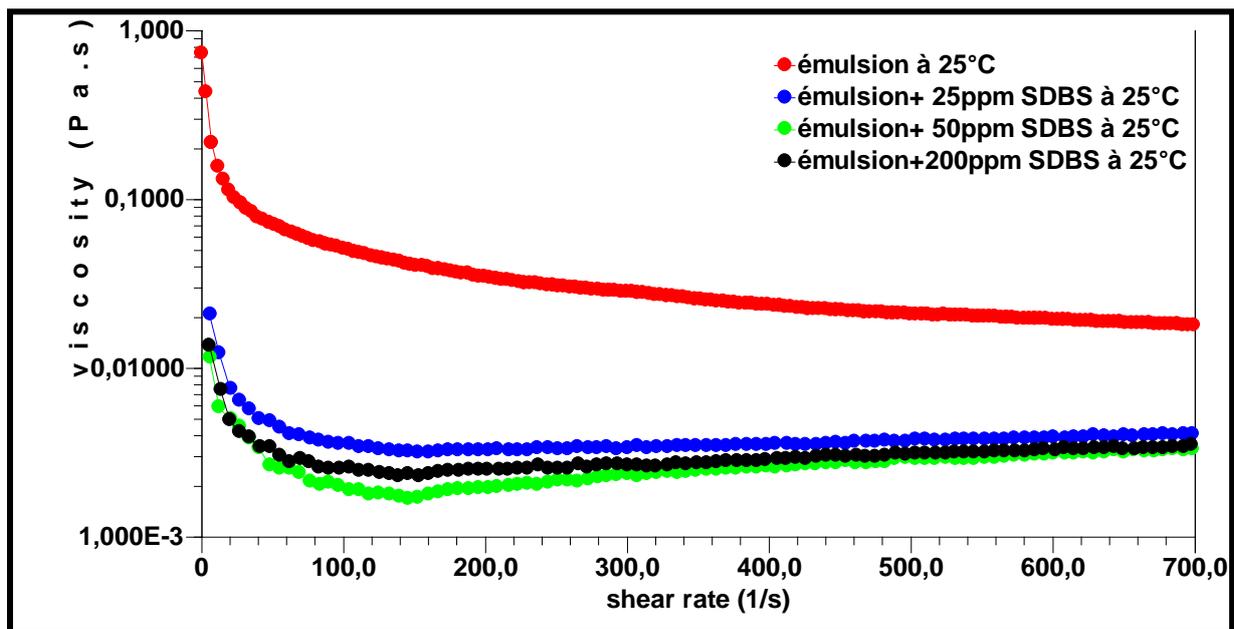


Figure V.24 : Courbe d'écoulement d'émulsion avec différents pourcentage du SDBS à une température de 25°C

A partir de la courbe représentée dans la Figure V.24 on constate que le SDBS influence considérablement sur les propriétés d'écoulement des émulsions en réduisant leur viscosité ainsi que leur seuil d'écoulement représenté dans la Figure V.25

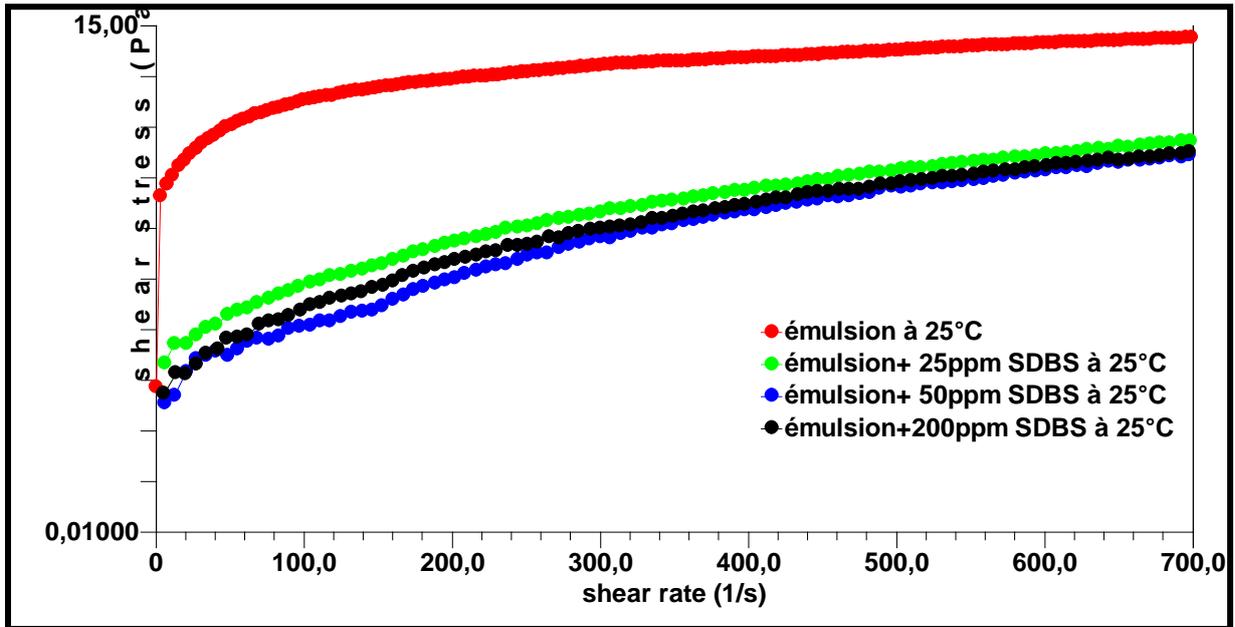


Figure V.25 : Courbe de la variation de contrainte de cisaillement pour les émulsions avec différents pourcentages du SDBS.

L'augmentation de la température diminue la stabilité du film interfacial et son élasticité au tour des gouttelettes et augmente le taux de séparation des phases en réduisant ainsi la viscosité de l'émulsion et facilite son écoulement. L'augmentation de la température accroît aussi la vitesse de sédimentation des gouttelettes d'eau en conséquent favorise la rupture du film interfacial et coalesce. En diminuant la température le temps de sédimentation ainsi que le temps de séparation augmentent (Zargar, G., Gheysari, R. G 2018).

V.4 .1.2 Influence des différents pourcentages du SDBS sur les propriétés rhéologiques d'écoulement des émulsions

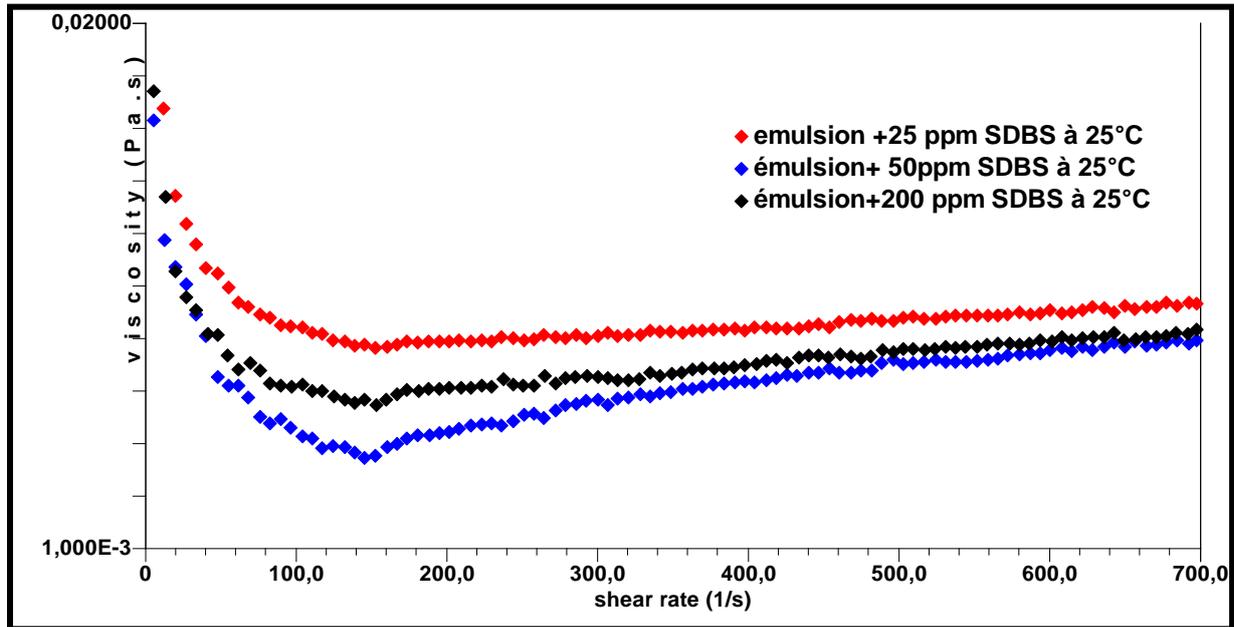


Figure V.26 : Courbe d'écoulement d'émulsion avec différents pourcentage du SDBS à une température de 25°C.

A une concentration d'SDBS de 50 ppm présentée dans la **Figure V.26** on constate une meilleure réduction de viscosité. Cela est dû à la capacité de séparation du surfactant qui augmente l'adsorption à la surface des gouttelettes d'eau dispersés dans le pétrole brut. La séparation d'eau augmente et la stabilité d'émulsion diminue. Cette déstabilisation est expliquée par la contribution des molécules de surfactant à l'interface des gouttelettes et diminue ainsi la rigidité du film interfacial. (Zargar, G., Gheysari, R. G 2018)

A une concentration supérieure qui est de 200 ppm l'efficacité de séparation diminue. Cela est due à la formation d'une deuxième couche de désémulsifiant à l'interface qui devient saturée et diminue ainsi la capacité de séparation des phases. (Zargar, G., Gheysari, R. G 2018) La molécule de surfactant ou tensioactif est constituée d'une chaîne à caractère hydrophobe et d'un groupement polaire fortement hydrophile. De par leur structure chimique, ces molécules vont avoir tendance à se placer à une interface. Au-dessus d'une certaine concentration appelée CMC (concentration micellaire critique), les molécules de tensioactifs ont tendance à former des structures appelées micelles avec les parties polaires tournées vers le solvant (eau distillée), de façon à minimiser la surface offerte par les parties

hydrophobes au solvant suivant la température, la nature et la concentration des molécules de tensioactif. (B. Herzhaft1, 2000)

On remarque aussi que pour la concentration de 50 ppm on a une meilleure réduction de viscosité à une vitesse de cisaillement de 145.6 S⁻¹ et à partir de cette vitesse on constate une remontée de viscosité comme le montre le Tableau V.5 suivant :

Tableau V.5 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.

shear stress Pa	shear rate 1/s	viscosity Pa.s
0,2083	110,8	1,879E-3
0,2082	117,6	1,771E-3
0,2229	124,3	1,793E-3
0,2356	132,1	1,783E-3
0,2409	138,8	1,735E-3
0,2447	145,6	1,681E-3
0,2588	152,3	1,699E-3
0,2856	160,1	1,784E-3
0,3042	166,8	1,823E-3
0,3262	173,6	1,879E-3
0,3443	180,3	1,910E-3

Sachant que shear stress est la contrainte de cisaillement en (Pa) et que shear rate est la vitesse de cisaillement en (S⁻¹).

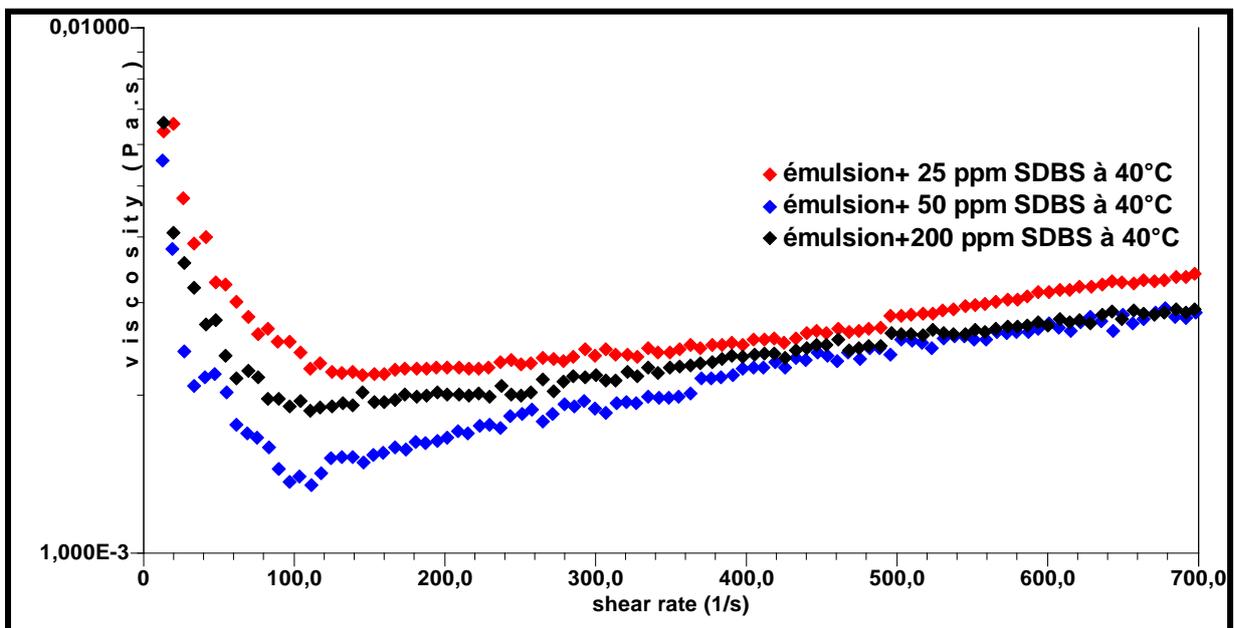


Figure V.27 : Courbe d'écoulement d'émulsion avec différents pourcentage d'SDBS à une température de 40°C.

Le même résultat est obtenu pour des températures élevées comme le montre la Figure V.27

V.4.2.1. Influence de désémulsifiant sur les propriétés rhéologiques d'écoulement des émulsions

Le désémulsifiant utilisé pour nos tests est le MC- MX1 dont la fiche technique (Voir Annexe1).

Le désémulsifiant de pétrole brut est un agent chimique de champ pétrolier pour séparer l'huile et l'eau du fluide de récupération. Sans principe de désémulsification est que le désémulsifiant pénètre profondément et adhère à l'interface de la gouttelette d'émulsion, remplace l'émulsifiant d'origine et détruit la membrane de surface. La gouttelette libère et coalesce les phases d'huile et d'eau. En raison de l'amélioration continue de la nouvelle technologie, la plupart des champs pétroliers dans notre pays sont déjà entrés dans la période de coupe d'eau élevée. Le mécanisme de désémulsification a également subi de grands changements. Nécessaire pour avoir une forte activité de surface, de bonnes propriétés de mouillage, une capacité de floculation adéquate, un meilleur effet de coalescence. En répondant aux besoins du champ pétroliers.

L'échantillon est toujours soumis aux mêmes conditions de travaux. Avec un pourcentage d'émulsion de 55% avec une variation de concentration de désémulsifiant de 25. 50 et 200 ppm.

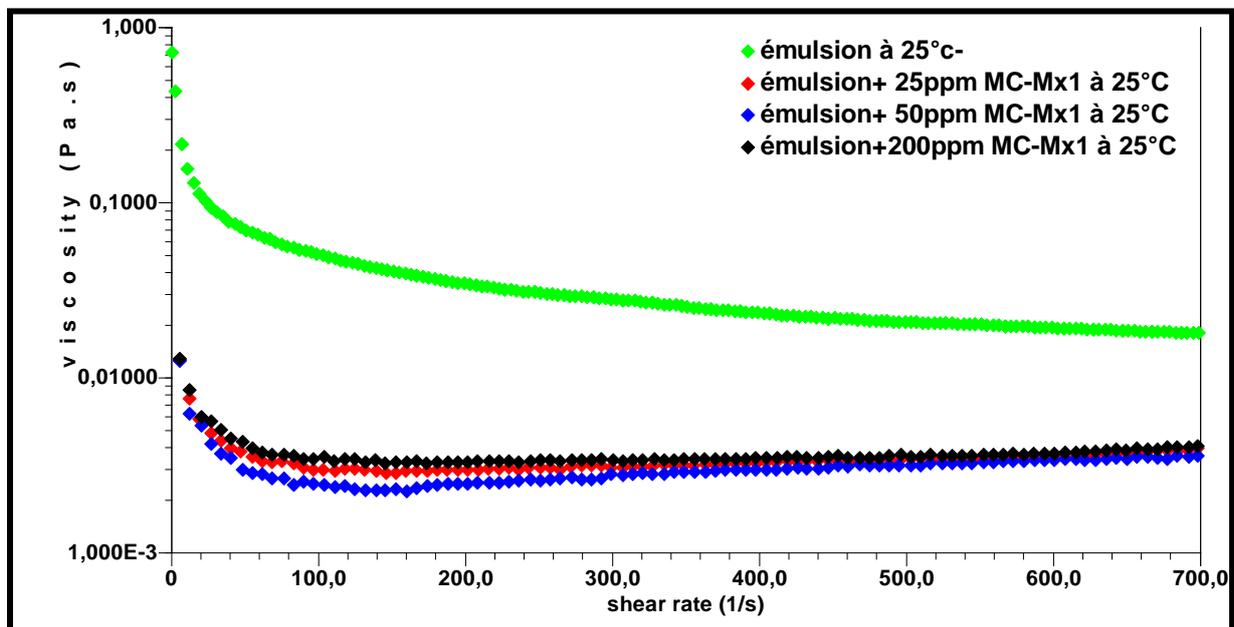


Figure V.28 : Courbe d'écoulement d'émulsion avec différents pourcentage d'SDBS à une température de 40°C.

On remarque que la diminution de la viscosité est considérable pour l'émulsion avec désémulsifiant par rapport à l'émulsion seule. Cela est dû à la séparation des deux phases d'émulsion (Zargar, G, Gheysari, R. G 2018)

V.4.2.2. Influence des pourcentages de désémulsifiant sur les propriétés rhéologiques d'écoulement des émulsions

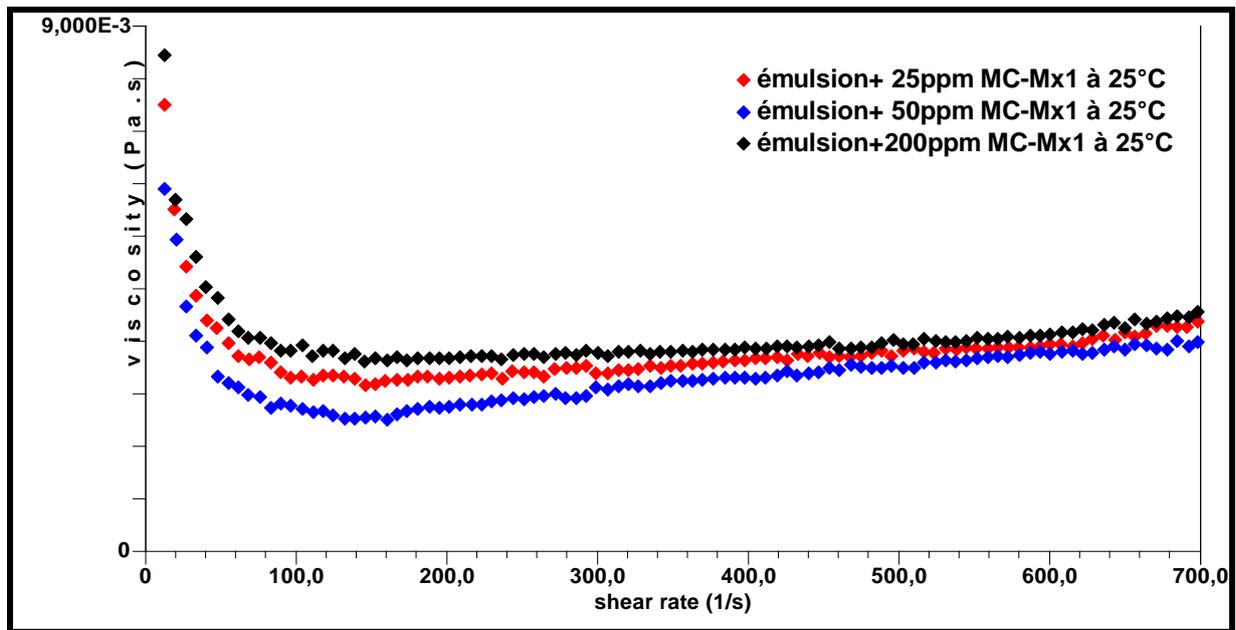


Figure V.29 : Courbe d'écoulement d'émulsion avec différents pourcentage de désémulsifiant à une température de 25°C.

D'après la Figure V.29 on observe des réductions de viscosité pour 25 ppm, 50 ppm ainsi que pour 200 ppm telles que la meilleure réduction est celle de 50 ppm.

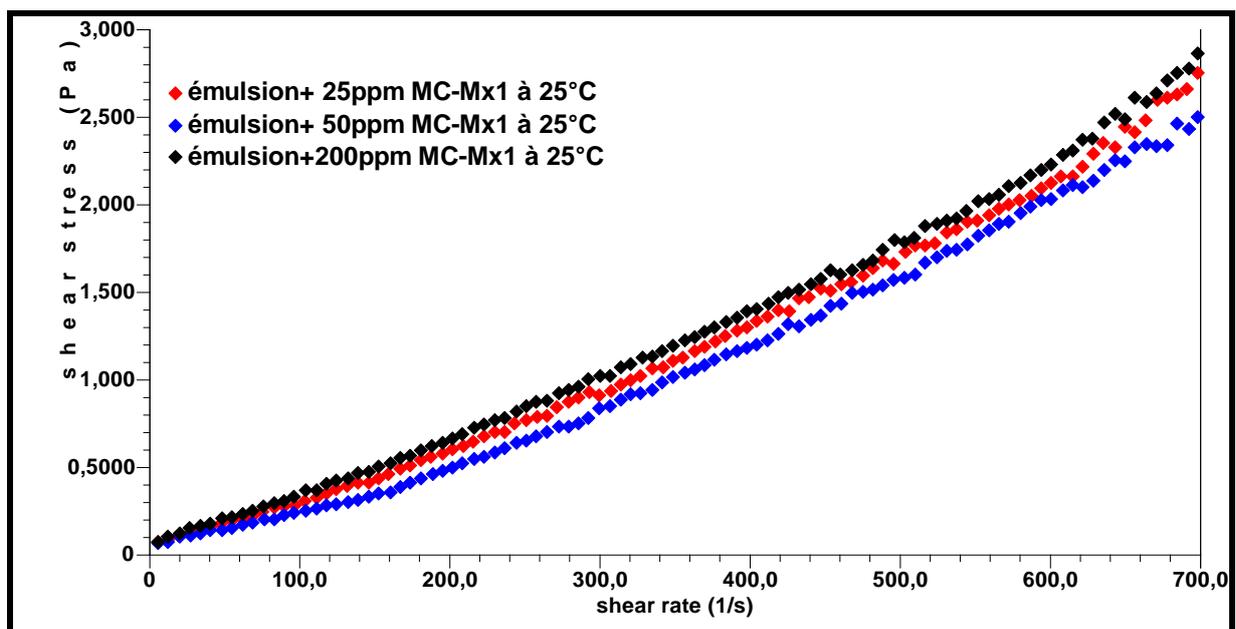


Figure V.30 : Courbe de la variation de contrainte de cisaillement pour les émulsions avec différents pourcentages de désémulsifiant.

D'après les Figure V.30 on remarque que le désémulsifiant réduit considérablement la contrainte seuil. Le comportement de l'émulsion devient presque newtonien avec un seuil d'écoulement faible de **0.0728 Pa** pour le pourcentage de 25 ppm de désémulsifiant et de **0.070 Pa** pour 50 ppm et de **0.0725 Pa** pour 200 ppm.

V.4 Comparaison des propriétés rhéologiques d'écoulements des émulsions avec SDBS et désémulsifiant

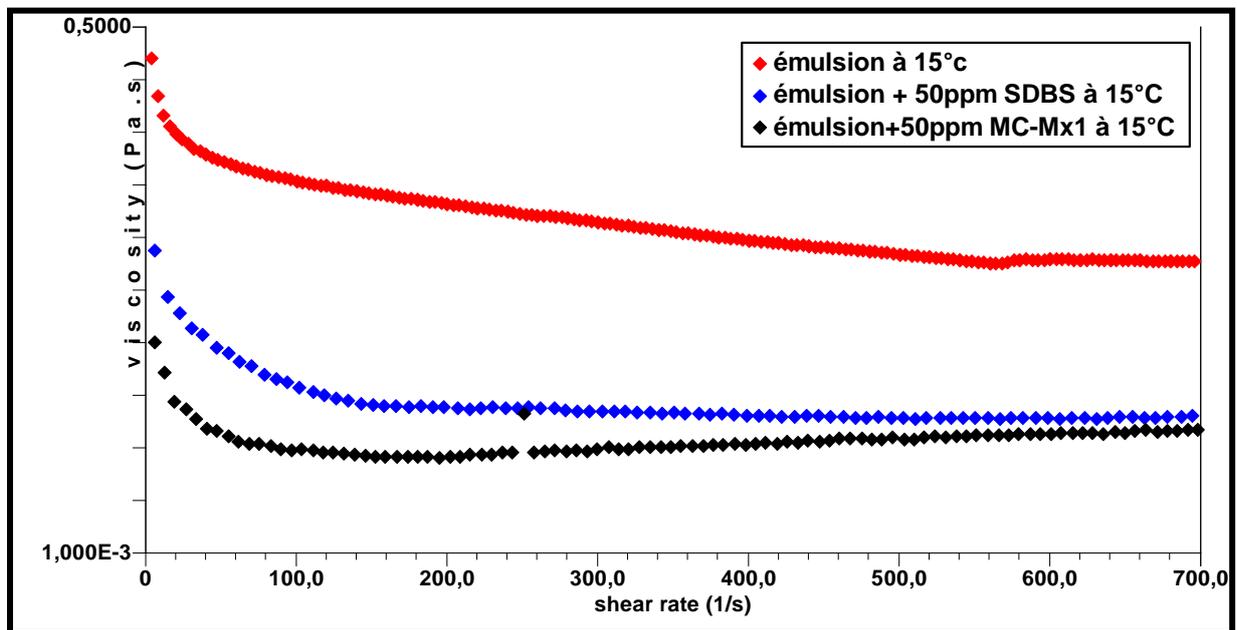


Figure V.31 : Courbe d'écoulement d'émulsion avec SDBS et désémulsifiant à un pourcentage de 50 ppm à une température de 15°C.

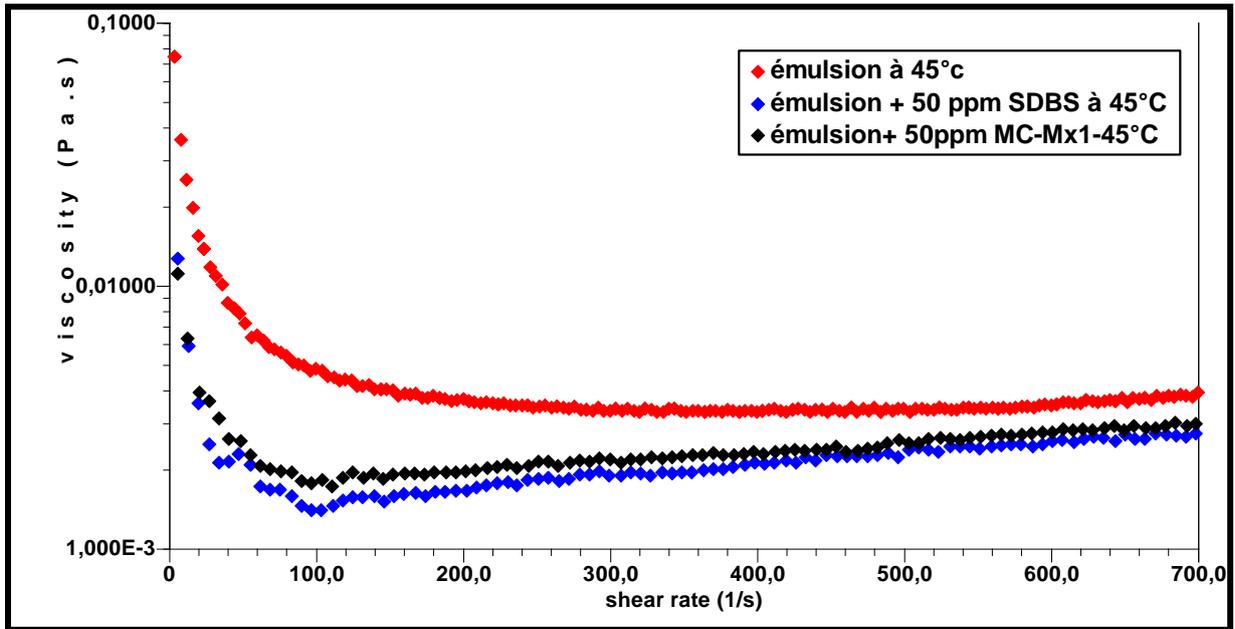


Figure V.32 : Courbe d'écoulement d'émulsion avec SDBS et désémulsifiant à un pourcentage de 50 ppm à une température de 45°C.

D'après la Figure V.31 et V.32 on peut conclure que le SDBS donne de meilleurs résultats à des haute températures, par contre le désémulsifiant donne de meilleurs résultats à des basse températures à partir de la température ambiante.

V. 5. Stabilité cinétique des systèmes (pétrole brut /eau distillée) (émulsion/ SDBS) et (émulsion / Désémulsifiants)

Les figures V.33 et V.34 présente le taux de séparation des phases de l'émulsion avec et sans additif en fonction du temps.

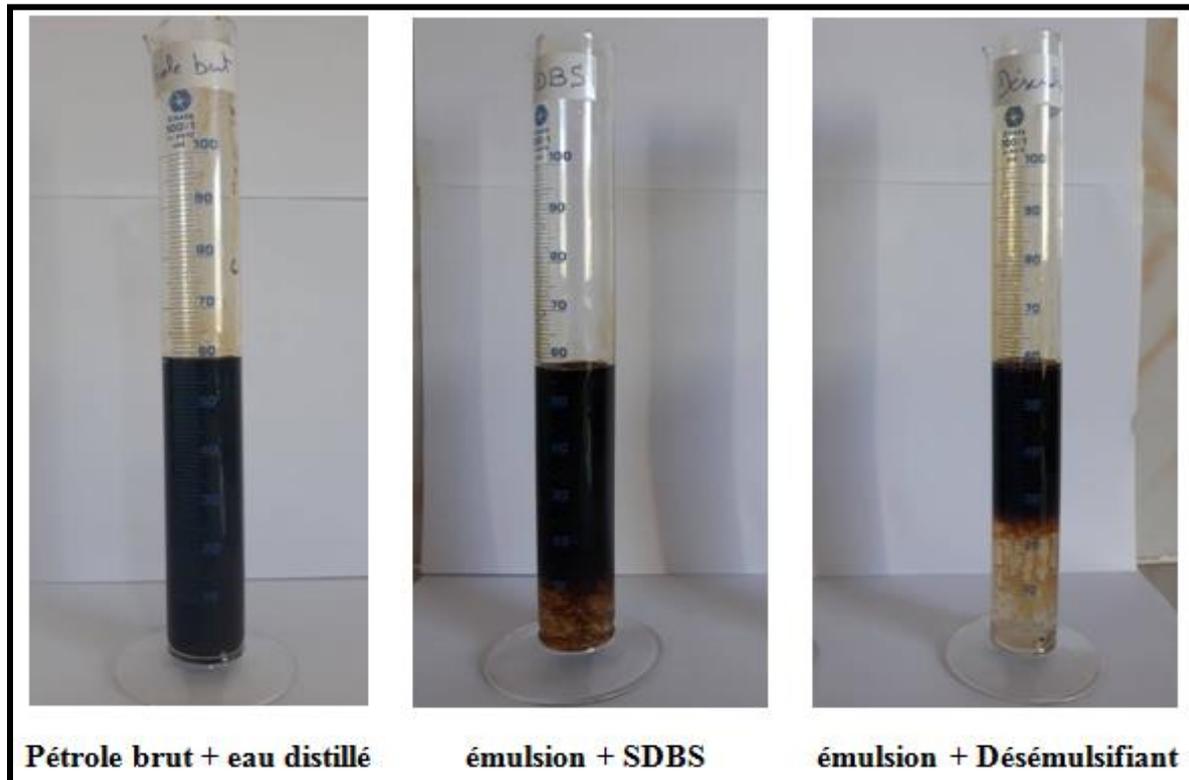


Figure V.33 : Stabilité des émulsions à 1 min.

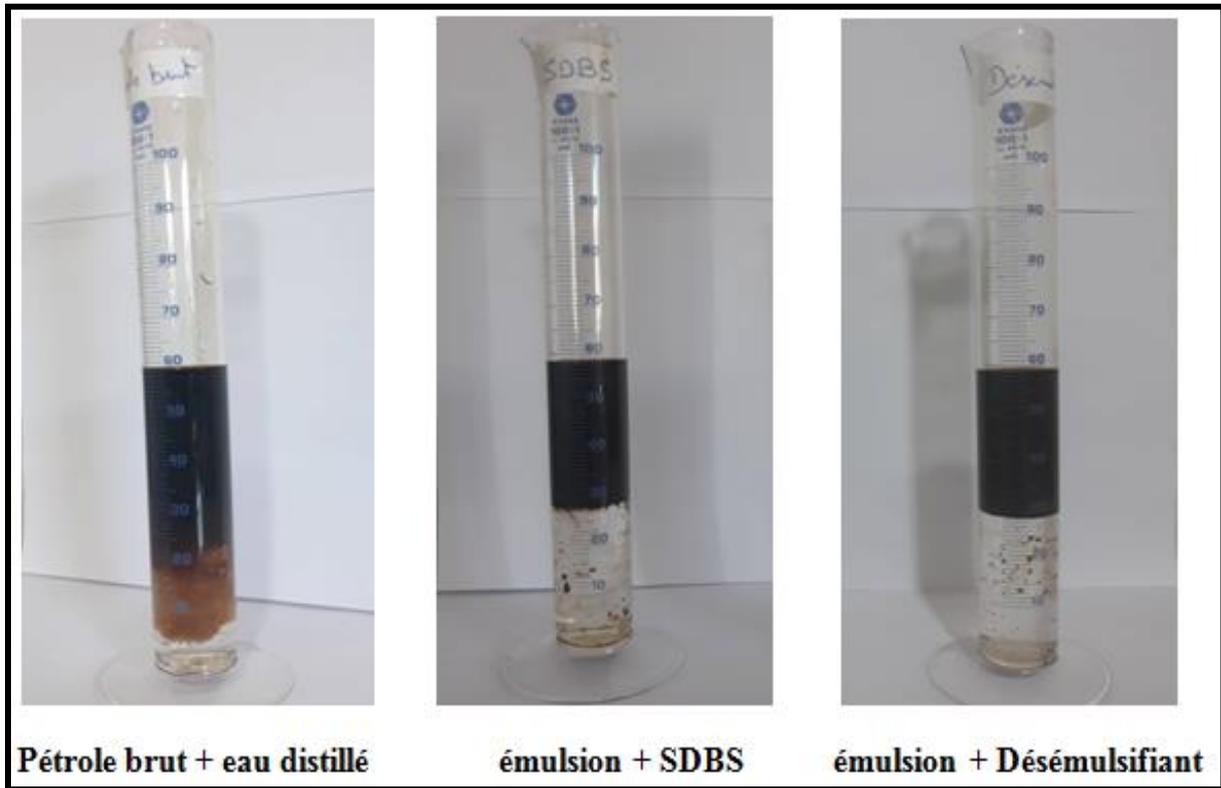


Figure V.34 : Stabilité des émulsions après 8h.

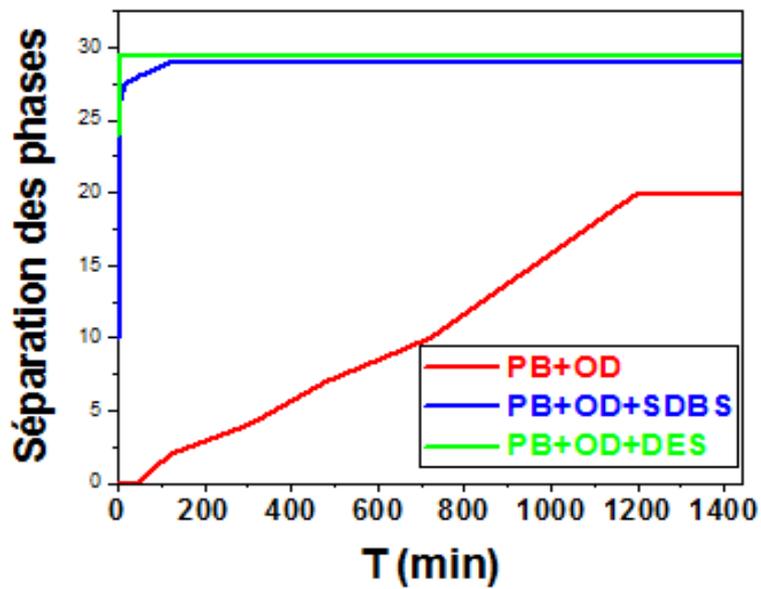


Figure V.35 : Courbe de séparation des phases en fonction du temps

V. 5.1. Stabilité du système (pétrole brut/ eau distillée)

D'après la Figures V.35 on remarque que la séparation des phases n'est pas atteinte au bout de 24h pour l'émulsion (pétrole brut / eau distillée) car la stabilité des émulsions pétrolières est due à la présence des molécules tensioactives naturellement présentes dans le pétrole (asphaltènes, résines). Ces molécules ont une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Elles se mettent à l'interface eau/ pétrole, créant un film interfacial qui stabilise les gouttelettes. Cela est bien clair sur les résultats microscopiques obtenus et représentés dans la Figure V.36.

Les échantillons sont soumis à des conditions de travail d'agitation afin d'assurer la perte de charge et la dispersion des gouttelettes d'eau dans le pétrole brut. Cela permet d'étudier le phénomène de séparation des phases.

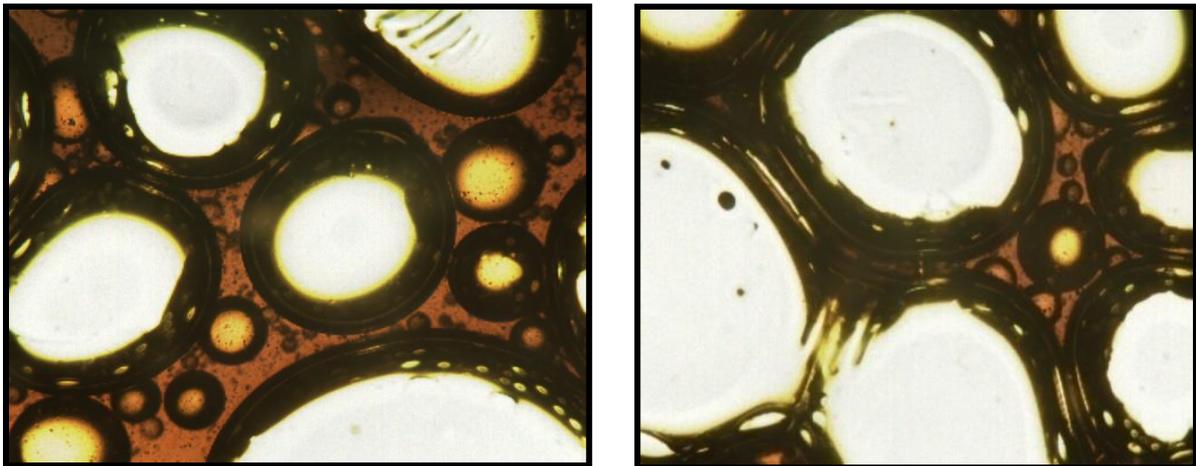


Figure V.36 : Vue microscopique de la stabilité d'émulsion (pétrole brut/ eau distillée)

V. 5.2. Stabilité du système (pétrole brut/ eau distillée / additif)

Pour le désémulsifiant la séparation totale est atteinte au bout de 15 min. Pour le SDBS elle est atteinte au bout de 8h. L'essai de stabilité cinétique était effectué à une température ambiante qui est d'environ 20°C. Par comparaison avec les résultats rhéologiques d'écoulement qui confirme que le désémulsifiant donne de meilleurs résultats de réduction de viscosité à une température de 20 °C. Cela est bien clair sur la courbe d'écoulement de la Figure V.37 pour des vitesses de cisaillement inférieure à 150 S⁻¹.

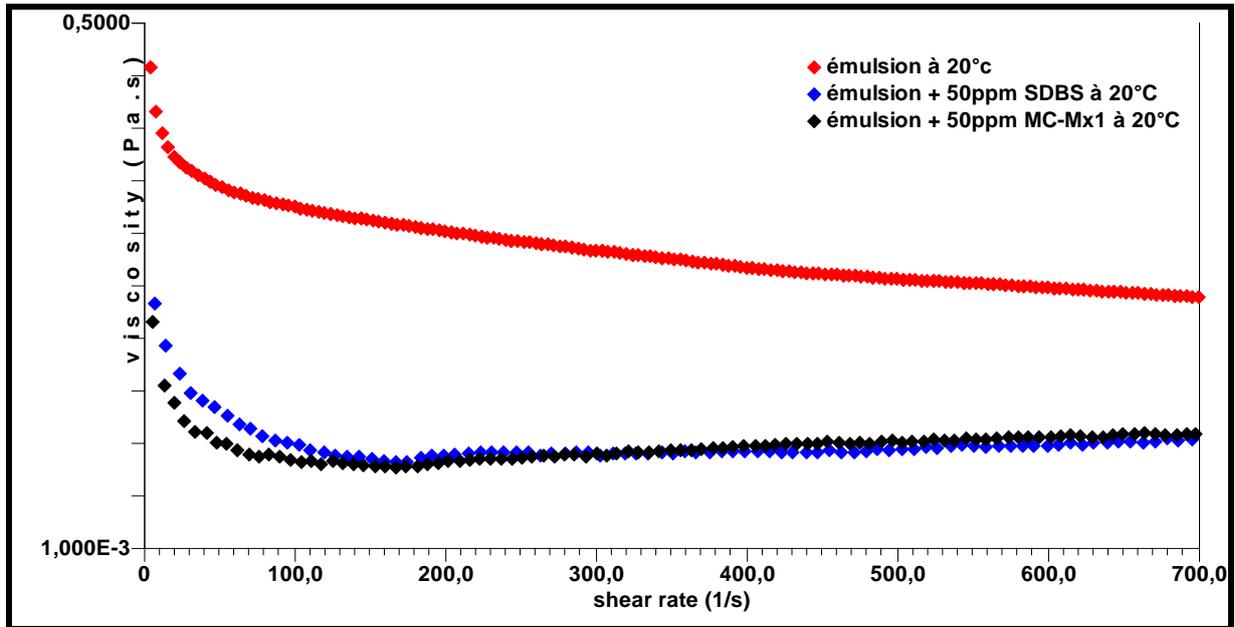


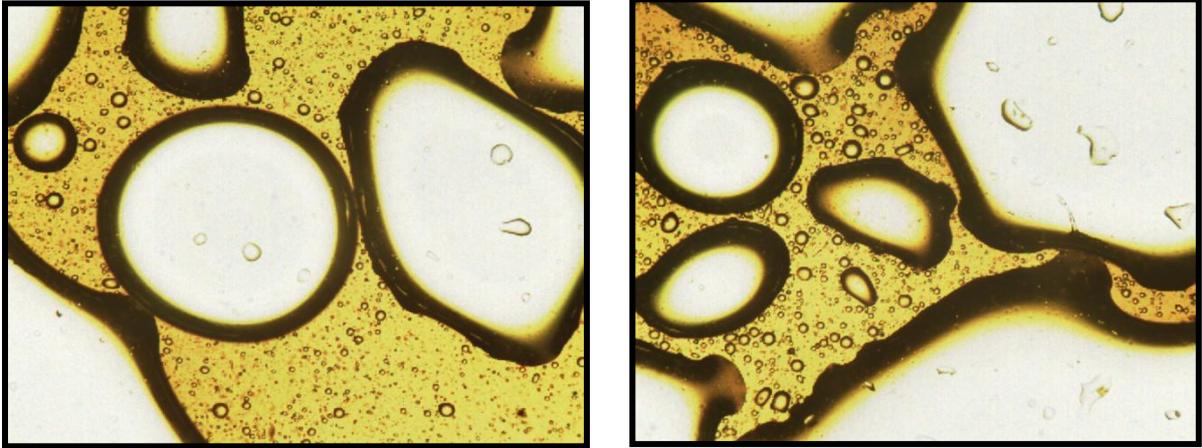
Figure V.37 : Courbe d'écoulement d'émulsion avec SDBS et désémulsifiant à un pourcentage de 50 ppm à une température de 20°C.

Les mécanismes de séparation des phases pour les émulsions sont comme suit :

- La floculation est le premier mécanisme de déstabilisation des émulsions.
- La coalescence est le deuxième mécanisme dans lequel les gouttelettes grandissent et deviennent plus large. Le film interfacial devient de plus en plus fin puis la rupture et la séparation (*Sadeghi, M. B., Ramazani SA 2013*)

V. 5.2.1 Stabilité du système (émulsion / SDBS)

a)



b)

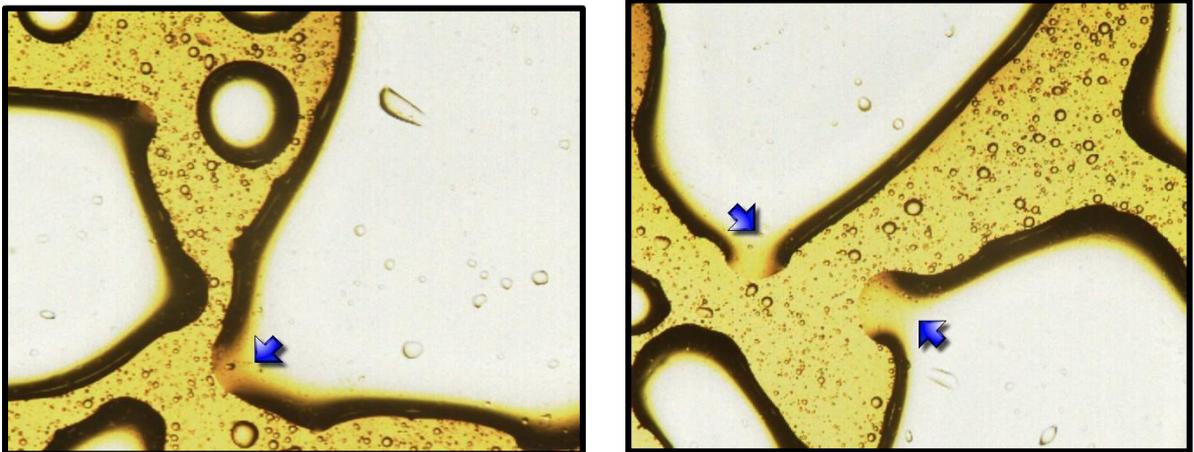
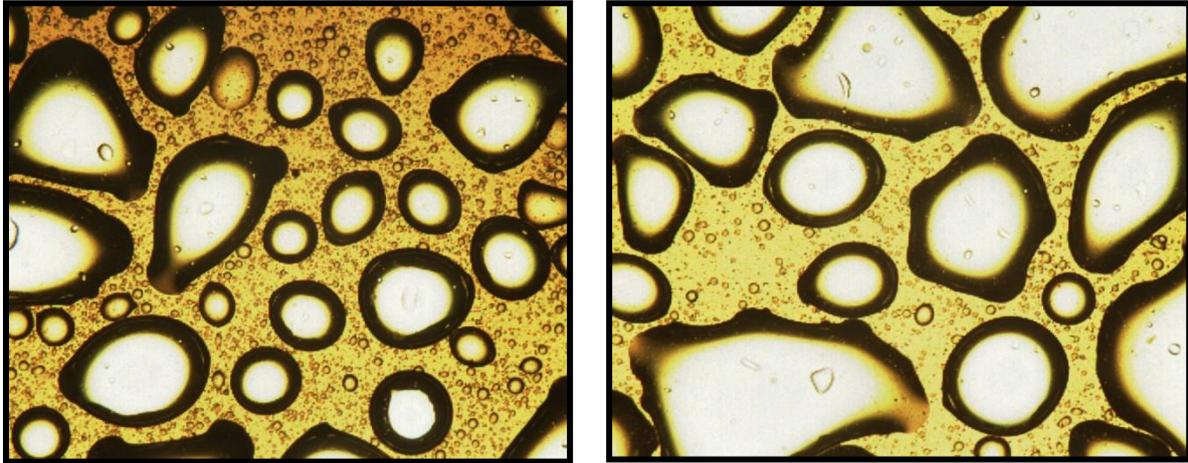


Figure V.38 : Vue microscopique de la stabilité d'émulsion avec SDBS a) après 1 min de la prise d'échantillon b) après 2 min de la prise d'échantillon.

V. 5.2.1 Stabilité du système (émulsion / désémulsifiant)

a)



b)

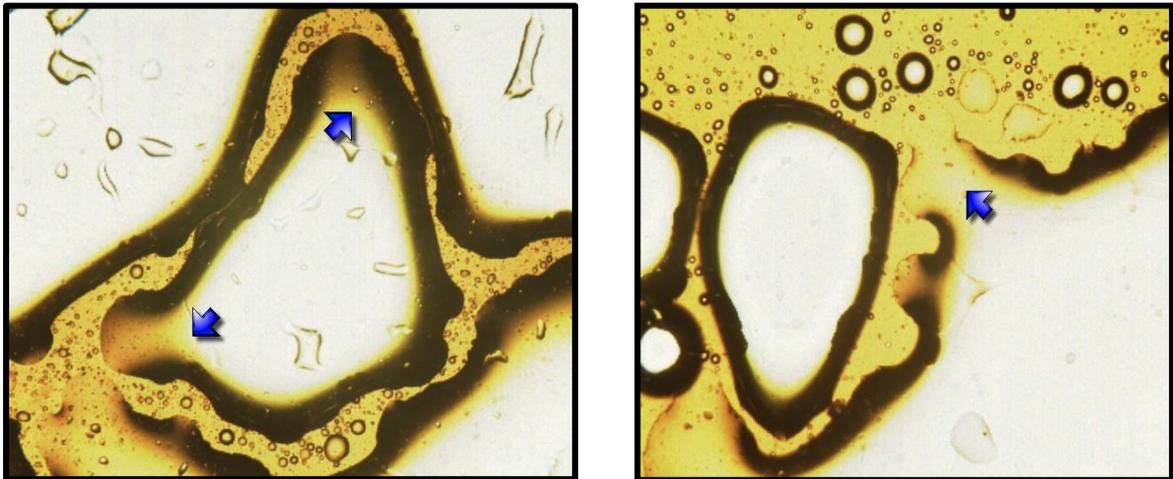


Figure V.39 : Vue microscopique de la stabilité d'émulsion avec désémulsifiant a) après 1 min de la prise d'échantillon b) après 2 min de la prise d'échantillon.

D'après les Figures V.38 et V.39 on remarque clairement l'effet des additifs sur la déstabilisation de l'émulsion et la séparation des phases. Pour les figures a) on voit clairement la floculation de l'émulsion. Par contre pour les figures b) et après 2 minutes de la prise d'échantillon on remarque que les gouttelettes coalescent puis le film interfacial devient de plus en plus fin ; après on observe la rupture comme l'indiquent les flèches bleues sur les images. Et par la suite les deux phases se séparent.

Conclusion :

Les résultats de l'étude rhéologique et morphologique du pétrole brut associé à un tensioactif aromatique qui est le xylène contenant des molécules appropriées pour s'adapter aux écart entre les agglomérats d'asphaltènes réduisant ainsi la viscosité qui entraîne une plus grande rupture des agglomérats d'asphaltène qui contribue en suite à la séparation des phases d'émulsion comme le montre les résultats sur le Sodium Dodécyl Benzène Sulfonate.

Les émulsions avec la présence d'un surfactant montre que le SDBS est un tensioactif qui contribue à la séparation des deux phases d'une émulsion donc il peut être utilisé comme désémulsifiant et réducteur de viscosité au même temps.

Conclusion générale :

Le comportement du pétrole brut utilisé dans notre étude est un comportement non newtonien (rhéofluidifiant) avec contrainte seuil suivant le modèle rhéologique de Herschel- Bulkley avec un indice de consistance (k) et indice d'écoulement (n) qui varient avec la variation de la température cela est due à la destruction de la structure tridimensionnelle du pétrole brut conduisant à la déformation du réseau élastique formé par les agrégats de particules connectées entre elles.

D'après les études rhéologiques du pétrole brut associé à un additif aromatique qui est le xylène qui contient des molécules plus petites ou des molécules ayant les caractéristiques physiques et chimiques appropriées pour s'adapter aux écarts entre les agglomérats d'asphaltènes réduisant ainsi la viscosité et cela est due à la profondeur de pénétration de composé aromatique (le para- xylène) qui entraîne une plus grande rupture des agglomérats d'asphaltène.

Le comportement du pétrole brut est aussi influencé par l'ajout d'eau distillée en créant des émulsions, ces émulsions ont augmenté le volume ainsi que la viscosité du pétrole brut cela est due à la dispersion des gouttelettes d'eau dans le pétrole, ces émulsions sont stables et homogénéisées par la présence des molécules tensioactives naturellement présentes dans le pétrole (asphaltènes, résines); Ces molécules ont une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Elles se mettent à l'interface eau/ pétrole, créant un film interfacial épais qui stabilise les gouttelettes d'eau et les garde en suspension dans la phase huileuse, cette stabilité est considérablement influencée par la variation de la température qui diminue la stabilité du film interfacial et son élasticité au tour des gouttelettes, cette déstabilisation accroît aussi la vitesse de sédimentation des gouttelettes d'eau en conséquence favorise la rupture du film interfacial et augmente le taux de séparation des phases en réduisant la viscosité de l'émulsion et facilitant son écoulement, la rigidité du film est aussi influencée par la présence des désémulsifiants ainsi que les tensioactifs réducteurs de viscosité, les molécules de surfactant sont adsorbées à la surface des gouttelettes d'eau contribuant ainsi à la réduction de la rigidité du film interfacial. La concentration des surfactants est aussi un facteur responsable sur la capacité de séparation et de réduction de viscosité et cela a été bien déterminé dans la partie d'étude des systèmes (émulsion/SDBS) et (émulsion/désémulsifiant) car à une concentration de 50 ppm on a une meilleure réduction de viscosité puis à une concentration supérieure qui est de 200 ppm l'efficacité de séparation diminue. Cela est due à la formation

d'une deuxième couche de désémulsifiant à l'interface qui devient saturée et diminue ainsi la capacité de séparation des phases.

La molécule de surfactant ou tensioactif est constituée d'une chaîne à caractère hydrophobe et d'un groupement polaire fortement hydrophile. De par leur structure chimique, ces molécules vont avoir tendance à se placer à une interface. Au-dessus d'une certaine concentration appelée CMC (concentration micellaire critique), les molécules de tensioactifs ont tendance à former des structures appelées micelles avec les parties polaires tournées vers le solvant (eau distillée), de façon à minimiser la surface offerte par les parties hydrophobes au solvant suivant la température, la nature et la concentration des molécules de tensioactif.

Les résultats rhéologiques sus cités sont confirmés par les essais de stabilité cinétique ainsi que les observations microscopiques qui montrent que le désémulsifiant industriel et le tensioactif (Dodécyl Benzène Sulfonate de Sodium) sont des séparateurs de phase eau/pétrole brut et cela suivant deux mécanismes qui sont la floculation et la coalescence dans laquelle les gouttelettes grandissent et deviennent de plus en plus large puis les deux phases se séparent. Ces mécanismes sont bien clairs sur les résultats microscopiques.

Références bibliographiques :

- [1] Criqui, P. (2009) Vers une rupture profonde du modèle énergétique mondial, Questions internationales - La Documentation française 38, 67-78.
- [2] Saniere, A, Hénaut, I, and Argillier, J. (2004) Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge, Oil & Gas Science and Technology 59, 455-466.
- [3] Ashrafizadeh, S., and Kamran, M. (2010) Emulsification of heavy crude oil in water for pipeline transportation, Journal of Petroleum Science and Engineering.
- [4] Groupe Français de Rhéologie., (1990). "*Dictionnaire de rhéologie*", Groupe Français de rhéologie, volume 56 p.
- [5] Persoz.B., (1969). "La rhéologie", Monographie Masson et Cie.
- [6] Dusseault, M. (2001) Comparing Venezuelan and Canadian heavy oil and tar sands, pp 12–14.
- [7] Dictionnaire du pétrole. Paris France. Edition SCM 92081 collection ISBN 2 -201 133-19-3. 198.
- [8] S.E.CHITOUR. Corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolières (tome2). Office des Publications Universitaires L'Algérie .1983.
- [9] J.P.WAUQUIER : Le Raffinage du pétrole brut, Tome 1, Edition TECHNIP 1994 – Paris, p 3 – 13.
- [10] V.PROSKOURIAKOV et A. DRABKINE. La chimie du pétrole et du gaz. Edition MIR. MOSCOU.1981.
- [11] P.WITHIER : le pétrole raffinage et génie chimique (tome 1). Edition Technip.1972 Paris.
- [12] J-PWAUQUIER pétrole brut et produits pétrolier (tome 1). EDITIONS TECHNIP
- [13] P.WUITHIER. Raffinage pétrochimie et génie chimique. Édition Technip (PARIS). 1971.
- [14] ASTM Standards.
- [15] Koroleva M., Tokarev A., Yurtov E. (2015). Simulation of flocculation in W/O emulsions and experimental study, Colloids and Surfaces, Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 481, Pages 237–243

[16] Bird R.B., Armstrong R.C. et Hassager O., (1987). “*Dynamics of Polymeric Liquids*” Wiley, New York.

Partie d’interprétation des résultats

B. Herzhaft1 Additifs réducteurs de perte de charge en écoulement Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 55 (2000), No. 5.

Dehaghani, A. H. S., & Badizad, M. H. (2016). Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluène, gas condensat and naphtha. *Petroleum*, 2(4), 415-424.

Hasan, S. W., Ghannam, M. T., & Esmail, N. (2010). Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 89(5), 1095-1100.

Kumar, R., Mohapatra, S., Mandal, A., & Naiya, T. K. (2014). Studies on the effect of surfactants on rheology of synthetic crude. *Journal Of Petroleum Science Research*, 3(2), 90-99.

Mark W. Badger and Harold H. Schobert The Laboratory for Hydrocarbon Process Chemistry The Energy Institute. 209 Academic Projects Building The Pennsylvania State University .University Park. Pennsylvania. 16802-2303

Sadeghi, M. B., Ramazani SA, A., Taghikhani, V., & Ghotbi, C. (2013). Experimental investigation of rheological and morphological properties of water in crude oil emulsions stabilized by a lipophilic surfactant. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(3), 356-368.

Zargar, G., Gheysari, R. G., Takassi, M. A., Rostami, A., & Zadehnazari, A. (2018). Evaluation of a sulfanilic acid based surfactant in crude oil demulsification: an experimental study. *Oil & Gas Sciences and Technology–Revue d’IFP Energies nouvelles*, 73, 20.

Annexe 01 : Fiche de sécurité (FDS) de multi-Chem MC MX 1-3242

multi-chem [®]		FICHES DE SÉCURITÉ			
A HALLIBURTON SERVICE					
Nom du produit		MC MX 1-3242			
Fiche technique de sécurité selon la Réglementation (CE) No. 1907/2006 (REACH)					
Date d'émission	17-janv.-2013	Date de révision	17-janv.-2013	Numéro de révision	1
			3		
1. IDENTIFICATION DE LA SUBSTANCE / PRÉPARATION ET DE LA SOCIÉTÉ / ENGAGEMENT					
Code du produit	MC MX 1-3242				
Nom du produit	MC MX 1-3242				
Substance ou de la préparation	Préparation				
Usage recommandé	Désémulsifiant				
Compagnie					
Multi-Chem Group LLC®					
2905 Southwest Blvd					
San Angelo, TX 76904					
Phone: 1 325 223 6200					
Pour plus de renseignements, veuillez contacter:					
Personne	Spécialiste de Données de Produit				
Adresse électronique	MSDS_Request@multichem.com				
Numéro de téléphone des Urgences	1 800 535 5053				
	+1 352 323 3500 (À l'extérieur des États-Unis)				
2. IDENTIFICATION DES RISQUES					
La préparation est classifiée dangereuse conformément à la directive 1999/45/CE.					
Classification					
Carc. Cat. 3,R40 - Xn,R65 - R66 - R67 - Xi,R41 - N,R51/53					
Product Label Symbols					
Xn - Nocif					
Xi - Irritant					
N-nocif pour l'environnement					
Dangers les plus importants					
Effet cancérigène suspecté - preuves insuffisantes. Risque de lésions oculaires graves. Nocif : peut provoquer une atteinte des poumons en cas d'ingestion. Une exposition répétée peut provoquer un dessèchement de la peau ou des gerçures. Les vapeurs peuvent entraîner des étourdissements et un endormissement.					
Toxique pour les organismes aquatiques, peut provoquer des effets nuisibles sur l'environnement à long terme.					
3. COMPOSITION/INFORMATIONS RELATIVES AUX INGRÉDIENTS					
Intitulé chimique	CE No	No. d'enregistrement REACH	No de CAS	% [poids]	Classification