

# THÈSE

présentée à

**L'UNIVERSITE de PAU et des PAYS de l'ADOUR**

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE  
LEURS APPLICATIONS**

par

***Guillaume VARET***

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : **PHYSIQUE**

---

**CARACTERISATION DES BRUTS LOURDS EN PRESENCE DE SOLVANT**

---

Soutenu le 23 mars 2012

**Après avis des rapporteurs :**

**M. ROGALSKI Marek**

Professeur – Université de Lorraine

**M. SHAW John**

Professeur – Université d'Alberta

**Devant la Commission d'examen formée de :**

**M. BAYLAUCQ Antoine**

Docteur – HDR – Total

**M. CREUX Patrice**

Maître de conférences – Université de Pau et des Pays de l'Adour

**M. DARIDON Jean-Luc**

Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour

**M. MONTEL François**

Expert en Thermodynamique – Total

**M. ROGALSKI Marek**

Professeur – Université de Lorraine

**M. SHAW John**

Professeur – Université d'Alberta (Président du Jury)







# *Remerciements*

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

Je tiens à adresser ma plus grande reconnaissance à mes directeurs de thèse, Messieurs Jean-Luc Daridon et François Montel, pour m'avoir offert la chance de travailler sur ce sujet. Je leur en suis infiniment reconnaissant. Je les remercie pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont toujours témoignés ainsi que pour leurs conseils avertis.

C'est un grand honneur que m'ont fait Messieurs Marek Rogalski et John Shaw en acceptant de rapporter ce mémoire. Je leur adresse mes plus sincères remerciements pour avoir jugé ce travail et pour avoir participé au jury de soutenance.

Je souhaite également que Monsieur Antoine Baylaucq et Monsieur Patrice Creux trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance pour leur participation en tant que membres du jury.

Je tenais également à exprimer ma gratitude envers les autres membres du LFC-R qui m'ont côtoyé et aidé durant cette thèse. Je remercie en particulier Djamel Nasri pour toute l'aide qu'il m'a apporté. Je remercie également Véronique Giancola et Catherine Urrea pour la facilité avec lesquelles les tâches administratives sont expédiées et Alain Berthelot pour la disponibilité dont il fait preuve quotidiennement. Un grand merci à Alain Graciaa, toujours aimable et bienveillant envers tous les membres du laboratoire.

Je tenais également à remercier les membres des différentes entités de TOTAL qui m'ont suivi de manière régulière pendant les trois années de thèse. J'adresse mes remerciements les plus sincères à Xavier Britch, Honggang Zhou et tous les membres du département FGO, Julie, Marie, Valérie, Didier, Christine, Sébastien, Gauthier, Thomas, les Martine's et tous ceux que je dois oublier.

D'un point de vue plus personnel, j'adresse mes premiers remerciements à Cindy qui m'a soutenu pendant ces trois années et aidé à tenir le coup lorsque les temps étaient durs. J'adresse également ces remerciements aux autres doctorants que j'ai côtoyés pendant ma thèse. Dans le désordre Lionel, Christophe, Marlene, Mathieu, Guillaume, Rachid, Adil, Cédric, Khaled, Eric, Elhadji qui ont soutenu ou vont bientôt soutenir leurs travaux et je pense à eux en espérant une bonne réussite dans leurs carrières et leurs vies.

Enfin, je remercie tout particulièrement avec une grande émotion ma famille qui a toujours été là avec une grande pensée pour mon père et ma grand-mère.

# Sommaire

<i>Introduction Générale</i> .....	15
<b>CHAPITRE I GENERALITES SUR LES FLUIDES PETROLIERS</b> .....	17
<b>1 LES HUILES LOURDES ET LE MILIEU PETROLIER</b> .....	17
1.1 Généralités sur les bruts lourds .....	17
1.2 Localisation des Huiles Lourdes.....	20
1.3 Estimation des ressources .....	20
1.4 Production des Huiles Lourdes.....	21
1.5 Conclusion .....	26
<b>2 PROPRIETES DES ASPHALTENES</b> .....	27
2.1 Introduction .....	27
2.2 Les propriétés physico-chimiques .....	29
2.3 Les Asphaltènes en solution.....	33
2.4 Notion de précipitation et floculation .....	38
2.5 Problématique Industrielle liée à la présence d’asphaltènes.....	42
2.6 Conclusion .....	46
<b>CHAPITRE II NOTION DE THERMODYNAMIQUE</b> .....	47
<b>1 INTRODUCTION</b> .....	47
<b>2 LES EQUILIBRES LIQUIDE - VAPEUR</b> .....	47
2.1 Variance et règle des phases .....	47
2.2 Les mélanges binaires .....	48
2.3 Les mélanges complexes : les fluides pétroliers .....	54
<b>3 MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASES : LES EQUATIONS D’ETAT (EOS)</b> .....	58
3.1 Le modèle de van der Waals.....	59
3.2 Les équations d’états cubiques.....	60
3.3 Règles de mélange .....	63
3.4 Le paramètre d’interaction binaire $k_{ij}$ .....	64
<b>4 PROPRIETES CRITIQUES ET FACTEUR ACENTRIQUE</b> .....	65

4.1	<i>Corrélation de Sancet</i> .....	65
4.2	<i>Corrélation de Lee-Kesler</i> .....	66
4.3	<i>Corrélation de Twu</i> .....	66
4.4	<i>Corrélation de Riazi Daubert</i> .....	67
4.5	<i>Contributions de groupes</i> .....	67
5	CONCLUSION .....	70
<b>CHAPITRE III ETUDE DES ASPHALTENES EN SOLUTION</b> .....		<b>71</b>
1	CARACTERISATION THERMO-PHYSIQUE DES ASPHALTENES EN SOLUTION .....	71
1.1	<i>Introduction</i> .....	71
1.2	<i>Protocole d'extraction des Asphaltènes</i> .....	71
1.3	<i>Préparation des Echantillons</i> .....	72
1.4	<i>Mesures de la masse volumique apparente</i> .....	73
1.5	<i>Mesure de la viscosité</i> .....	83
1.6	<i>Mesures de la vitesse du son</i> .....	92
1.7	<i>Conclusion</i> .....	101
2	EFFET DES ASPHALTENES SUR LES EQUILIBRES DE PHASE LIQUIDE VAPEUR .....	102
2.1	<i>Introduction</i> .....	102
2.2	<i>Equipement expérimental et mode opératoire</i> .....	102
2.3	<i>Description du montage</i> .....	103
2.4	<i>Protocole expérimental</i> .....	104
2.5	<i>Equilibre de phase des mélanges</i> .....	105
2.6	<i>Conclusion</i> .....	114
<b>CHAPITRE IV MESURE DE LA SOLUBILISATION DE GAZ DANS UNE HUILE LOURDE</b> .....		<b>115</b>
1	INTRODUCTION .....	115
2	HOMOGENEISATION D'UN SYSTEME HUILE LOURDE + GAZ.....	115
3	CONCEPTION D'UNE CELLULE PVT SPECIFIQUE POUR MELANGE HUILE LOURDE GAZ .....	121
3.1	<i>Homogénéisation</i> .....	121
3.2	<i>Cellule PVT</i> .....	128
4	MESURES DES EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR DES MELANGES .....	133
4.1	<i>Protocole expérimental</i> .....	133

<b>5 RESULTATS EXPERIMENTAUX.....</b>	<b>136</b>
5.1 <i>Mélange Huile Lourde Canadienne + CO<sub>2</sub></i> .....	137
5.2 <i>Mélange Huile Lourde Canadienne + CH<sub>4</sub></i> .....	139
5.3 <i>Mélange Huile Lourde vénézuélienne + CO<sub>2</sub></i> .....	140
5.4 <i>Mélange Huile Lourde vénézuélienne + CH<sub>4</sub></i> .....	141
<b>6 DISCUSSION .....</b>	<b>142</b>
6.1 <i>Validation de notre cellule</i> .....	142
6.2 <i>Comparaison des résultats</i> .....	143
<b>7 CONCLUSION .....</b>	<b>147</b>
<b>CHAPITRE V MODELISATION DES EQUILIBRES DE PHASE LIQUIDE</b>	
<b>VAPEUR .....</b>	<b>148</b>
<b>1 INTRODUCTION .....</b>	<b>148</b>
<b>2 MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR DES MELANGES BINAIRES .....</b>	<b>148</b>
2.1 <i>Mélange Gaz - Toluène</i> .....	148
2.2 <i>Mélange CH<sub>4</sub> – Toluène/Polystyrènes</i> .....	151
2.3 <i>Mélange Gaz – Toluène/Asphaltènes</i> .....	153
<b>3 MODELISATION DES EQUILIBRES LIQUIDE VAPEUR POUR LES MELANGES</b>	
<b>MULTICOMPOSANTS .....</b>	<b>154</b>
3.1 <i>Etat de l'art</i> .....	154
3.2 <i>Caractérisation des bitumes</i> .....	158
3.3 <i>Modélisation</i> .....	160
3.4 <i>Calcul de la solubilité des gaz dans les différentes huiles lourdes</i> .....	174
<b>4 CONCLUSION .....</b>	<b>175</b>
<i>Bilan et Perspectives</i> .....	175
<i>Référence</i> .....	178

# *Liste des Figures*

Figure I-1 Classification des Huiles Lourdes en fonction du degré API .....	18
Figure I-2 Huile Lourde .....	19
Figure I-3 Localisation des Huiles Lourdes .....	20
Figure I-4 Principe du Huff & Puff .....	22
Figure I-5 Principe du SAGD.....	23
Figure I-6 Principe du VAPEX .....	26
Figure I-7 Analyse SARA d'une huile.....	28
Figure I-8 Dépôt d'asphaltènes induit par un changement de composition.....	29
Figure I-9 Structure moléculaire de type archipel.....	31
Figure I-10 Structure moléculaire de type continental.....	31
Figure I-11 Graphique représentant la limite de solubilité des asphaltènes dans une solution Heptane/Toluène .....	32
Figure I-12 Représentation de l'égalité des seuils de précipitation .....	33
Figure I-13 Particule d'Asphaltènes selon Yen .....	34
Figure I-14 Représentation du model d'agrégation des asphaltènes selon Yen .....	35
Figure I-15 Mécanisme d'agrégation des Asphaltènes de la molécule au cluster selon Mullins .....	36
Figure I-16 Modélisation du model de Pfeifer et Saal .....	37
Figure I-17 Floculation des Asphaltènes suivant différents conditions .....	38
Figure I-18 Canalisation bouchée par un dépôt d'asphaltènes .....	43
Figure I-19 Représentation de la zone d'instabilité des asphaltènes pendant la production ....	44
Figure I-20 Diagramme de Boer .....	44
Figure II-1 Diagramme Binaire isotherme et isobare.....	49
Figure II-2 Condensation rétrograde en représentation P - T.....	51
Figure II-3 Représentation d'azéotropie négative et positive .....	52
Figure II-4 Classification des diagrammes de phases selon Van Konyeneburg et Scott .....	53
Figure II-5 Diagramme de phase d'un mélange .....	55
Figure II-6 Classification des fluides de réservoirs par diagramme de phase P - T.....	56
Figure II-7 Diagramme de phase P - T de deux huiles.....	56
Figure II-8 Diagramme P-T d'un gaz sec et d'un gaz humide .....	57
Figure II-9 Diagramme P-T d'une huile légère et d'une huile lourde .....	58

Figure III-1 Ensemble expérimental de détermination des masses volumiques .....	74
Figure III-2 Volume réduit en fonction de la fraction massique en AsphZ .....	78
Figure III-3 Volume réduit en fonction de la fraction massique en AsphD .....	79
Figure III-4 Volume réduit en fonction de la fraction massique en AsphO .....	79
Figure III-5 Volume réduit en fonction de la fraction massique en Poly500 .....	80
Figure III-6 Volume réduit en fonction de la fraction massique en Poly1000 .....	80
Figure III-7 Masse volumique apparente des particules en fonction de la température .....	81
Figure III-8 Masse Volumique apparente des particules .....	83
Figure III-9 Schéma représentant la notion de viscosité .....	84
Figure III-10 Détermination de la concentration critique $C^*(T=20^{\circ}\text{C})$ dans un mélange Xylène Asphaltènes .....	86
Figure III-11 Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique .....	87
Figure III-12 Viscosimètre SVM 3000 Stabinger .....	88
Figure III-13 Viscosité réduite en fonction de la fraction massique en Polystyrènes .....	89
Figure III-14 Viscosité réduite en fonction de la fraction massique en Asphaltènes .....	89
Figure III-15 Influence de la concentration en asphaltènes sur la viscosité relative dans du xylène ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ) .....	90
Figure III-16 Viscosité Intrinsèque des mélanges Polystyrènes Toluène .....	90
Figure III-17 Viscosité Intrinsèque des mélanges Asphaltènes Toluène .....	91
Figure III-18 Schéma de la cellule mesurant la vitesse du son .....	93
Figure III-19 Schéma de principe du fonctionnement de la cellule ultrason .....	94
Figure III-20 Schéma déplacement du piston .....	94
Figure III-21 Evolution de la vitesse du son en fonction de la fraction massique de Polystyrène 1000 .....	95
Figure III-22 Evolution de la vitesse du son en fonction de la fraction massique de Polystyrène 500 .....	96
Figure III-23 Vitesse du son des mélanges Toluène Polystyrènes à $20^{\circ}\text{C}$ .....	96
Figure III-24 Vitesse du son des mélanges Toluène Polystyrènes à $80^{\circ}\text{C}$ .....	97
Figure III-25 Evolution de la vitesse du son en fonction de la fraction massique en Asphaltène D .....	97
Figure III-26 Evolution de la vitesse du son en fonction de la fraction massique en Asphaltène O .....	98
Figure III-27 Evolution de la vitesse du son en fonction de la fraction massique en Asphaltène Z .....	98

Figure III-28 Vitesse du son des mélanges Toluène Asph à 20°C.....	99
Figure III-29 Vitesse du son des mélanges Toluène Asph à 80°C.....	99
Figure III-30 Linéarisation de la vitesse du son en fonction de la fraction volumique d'asphaltènes ( $u_{\text{asph}}=1452.7\text{m/s}$ ) .....	100
Figure III-31 Description schématique de la cellule haute pression .....	103
Figure III-32 Comparaison des pressions de saturation du mélange toluène CH <sub>4</sub> à 40°C.....	106
Figure III-33 Diagramme P-x d'un mélange Toluène CO <sub>2</sub> pour différentes températures ....	106
Figure III-34 Comparaison des pressions de saturation du mélange Toluène CO <sub>2</sub> .....	107
Figure III-35 Comparaison pressions de saturation Asphaltènes CO <sub>2</sub> .....	108
Figure III-36 Comportement à $z = 0.8$ pour le mélange Toluène/Asphaltènes + CO <sub>2</sub> .....	108
Figure III-37 Comparaison Asphaltènes CH <sub>4</sub> à 25°C.....	109
Figure III-38 Comparaison Asphaltènes CH <sub>4</sub> à 40° .....	109
Figure III-39 Comparaison Asphaltènes CH <sub>4</sub> à 60°C.....	110
Figure III-40 Comparaison Asphaltènes CH <sub>4</sub> à 80°C.....	110
Figure III-41 Représentation du processus avec CH <sub>4</sub> .....	111
Figure III-42 Comparaison diagramme P-z mélanges polystyrènes à 25°C .....	112
Figure III-43 Comparaison diagramme P-z mélanges polystyrènes à 40°C .....	112
Figure III-44 Comparaison diagramme P-z mélanges polystyrènes à 60°C .....	113
Figure III-45 Comparaison diagramme P-z mélanges polystyrènes à 80°C .....	113
Figure III-46 Comportement du mélange toluène/asphaltènes +CH <sub>4</sub> à $z = 0.8$ à haute pression .....	114
Figure IV-1 Evolution de la pression en fonction du temps .....	116
Figure IV-2 Schéma du dispositif PVT et d'injection de gaz .....	117
Figure IV-3 Système d'agitation mécanique .....	117
Figure IV-4 Diagramme PV du mélange Huile Lourde Méthane à 7°C.....	118
Figure IV-5 Comportement PV de l'huile + 25% CH <sub>4</sub> (en volume à 25Bar) .....	119
Figure IV-6 Diagramme PV pour les différents temps d'homogénéisation .....	120
Figure IV-7 $\Delta V/\Delta P$ en fonction de la pression pour l'huile + CH <sub>4</sub> après 3 semaines de contact .....	120
Figure IV-8 Principe de la traction magnétique .....	122
Figure IV-9 Produit énergétique maximum des différents aimants .....	124
Figure IV-10 Eléments mélangeur en forme d'obus.....	124
Figure IV-11 Schéma élément mélangeur obus .....	125
Figure IV-12 Bille magnétique en NdFeB .....	125

Figure IV-13 Système magnétique.....	126
Figure IV-14 Modélisation de l'évolution de la force visqueuse en fonction de la viscosité par Polyflow .....	127
Figure IV-15 Champ magnétique des différents systèmes ( <i>FEMM</i> ) .....	127
Figure IV-16 Prototypé Cellule PVT Huile Lourde.....	128
Figure IV-17 Capteur de pression à membrane affleurant.....	129
Figure IV-18 Detaille du bouchon de la cellule .....	129
Figure IV-19 Vue détaillée du dispositif de mélange.....	130
Figure IV-20 Détail du système de déplacement .....	131
Figure IV-21 Vue d'ensemble du dispositif expérimental.....	132
Figure IV-22 Seringue Huile Lourde .....	133
Figure IV-23 Temps d'homogénéisation mélange HL+CO <sub>2</sub> (2 wt%) à 60°C.....	134
Figure IV-24 Comparaison diagramme P-V pour système homogène ou non .....	135
Figure IV-25 Diagramme P-V pour une composition aux différentes températures .....	135
Figure IV-26 Diagramme P-V pour différentes composition en CO <sub>2</sub> à 60°C.....	136
Figure IV-27 Diagramme de phase Bitume CO <sub>2</sub> .....	137
Figure IV-28 Diagramme P-x mélange (Surmont CO <sub>2</sub> ).....	138
Figure IV-29 Comparaison diagramme P,x mélange Surmont CO <sub>2</sub> / Surmont Hexane CO <sub>2</sub> . .....	139
Figure IV-30 Diagramme P-x mélange (Surmont CH <sub>4</sub> ).....	140
Figure IV-31 Diagramme P-x mélange (Zuata CO <sub>2</sub> ) .....	141
Figure IV-32 Diagramme P-x mélange (Zuata CH <sub>4</sub> ) .....	142
Figure IV-33 Comparaison mélange Bitume CO <sub>2</sub> .....	142
Figure IV-34 Comparaison mélange Bitume CH <sub>4</sub> .....	143
Figure IV-35 Comparaison résultats mélange huile lourde CO <sub>2</sub> .....	144
Figure IV-36 Diagramme P-x Bitume + CO <sub>2</sub> à 60°C.....	144
Figure IV-37 Comparaison résultats mélange huile lourde CH <sub>4</sub> .....	145
Figure IV-38 Diagramme P-x Bitume + CH <sub>4</sub> à 60°C.....	145
Figure IV-39 Composition des Huile Lourdes .....	146
Figure V-1 $k_{ij}$ des mélanges CO <sub>2</sub> -Toluène en fonction de la température.....	149
Figure V-2 Courbes de bulle isothermes calculées par le model PPR78 du mélange CO <sub>2</sub> – Toluène.....	150
Figure V-3 Diagramme P-x mélange CH <sub>4</sub> Toluène .....	150
Figure V-4 Polymérisation du Styrène.....	151
Figure V-5 Diagramme P-x du mélange CH <sub>4</sub> Toluène Poly500.....	152

Figure V-6 Diagramme P-x mélange CH <sub>4</sub> Toluène Poly1000 .....	153
Figure V-7 Diagramme P-x mélange Gaz Toluène/Asphaltènes .....	154
Figure V-8 Diagramme P-x mélange Surmont CO <sub>2</sub> .....	162
Figure V-9 Diagramme P-T mélange Surmont-CO <sub>2</sub> .....	163
Figure V-10 Diagramme P-x mélange Surmont C6 CO <sub>2</sub> .....	163
Figure V-11 Diagramme P-x mélange Surmont CH <sub>4</sub> .....	164
Figure V-12 Diagramme P-T mélange Surmont CH <sub>4</sub> .....	165
Figure V-13 Diagramme P-x mélange Bitume CO <sub>2</sub> .....	167
Figure V-14 Diagramme P-T mélange Bitume CO <sub>2</sub> .....	167
Figure V-15 Diagramme P-x mélange Bitume C6 CO <sub>2</sub> à 60°C.....	168
Figure V-16 Diagramme P-x mélange Bitume CH <sub>4</sub> .....	169
Figure V-17 Diagramme P-T mélange Bitume CH <sub>4</sub> .....	169
Figure V-18 Diagramme P-x mélange Bitume CO <sub>2</sub> model sans asphaltènes .....	170
Figure V-19 Diagramme P-T mélange Bitume CO <sub>2</sub> model sans asphaltènes .....	171
Figure V-20 Diagramme P-x mélange Bitume C6 CO <sub>2</sub> pour model sans asphaltènes.....	171
Figure V-21 Diagramme P-x mélange Bitume CH <sub>4</sub> model sans asphaltènes.....	172
Figure V-22 Diagramme P-T mélange Bitume CH <sub>4</sub> model sans asphaltènes .....	173
Figure V-23 Constantes d'Henry en fonction de la température pour différentes bitumes ....	175

# Liste des Tableaux

Tableau 1 Paramètres des différentes EOS .....	62
Tableau 2 Paramètres pour les EOS .....	62
Tableau 3 Paramètre de la corrélation de Riazi-Daubert .....	67
Tableau 4 Constantes Corrélation Marrero Gani .....	69
Tableau 5 Référence Polystyrènes .....	73
Tableau 6 Paramètres du Toluène .....	82
Tableau 7 Paramètres des particules .....	83
Tableau 8 Vitesse du son Khammar (2011) .....	100
Tableau 9 Vitesse du son apparente des particules .....	100
Tableau 10 Pureté des composés.....	105
Tableau 11 Caractéristiques physiques des quatre classes.....	123
Tableau 12 Pression de saturation mélange Surmont CO <sub>2</sub> .....	137
Tableau 13 Pression de saturation mélange Surmont Hexane CO <sub>2</sub> .....	138
Tableau 14 Pression de saturation mélange Surmont CH <sub>4</sub> .....	139
Tableau 15 Pression de saturation mélange Zuata CO <sub>2</sub> .....	140
Tableau 16 Pression de saturation mélange Zuata CH <sub>4</sub> .....	141
Tableau 17 Propriétés critiques des composés .....	149
Tableau 18 Paramètre d'interaction du mélange Toluène CO <sub>2</sub> .....	149
Tableau 19 Paramètre d'interaction du mélange Toluène CH <sub>4</sub> .....	150
Tableau 20 Propriétés critiques des polystyrènes .....	151
Tableau 21 Propriétés des pseudos composant des bitumes .....	155
Tableau 22 Coefficients d'interactions .....	155
Tableau 23 Pseudo Composant Wabasca Bitume .....	156
Tableau 24 Pseudo Composant Peace River Bitume .....	156
Tableau 25 Pourcentage massique des pseudos composants .....	158
Tableau 26 Propriétés critiques des pseudos composants .....	158
Tableau 27 Masse Molaire des Bitumes.....	159
Tableau 28 Masse Molaire des bitumes étudiés.....	159
Tableau 29 Composition des deux huiles lourdes.....	160
Tableau 30 Propriétés critiques Huiles lourdes.....	161
Tableau 31 Propriétés critiques de la coupe C30+.....	161

Tableau 32 Propriétés critiques de l'hexane .....	163
Tableau 33 Propriétés critiques modèle binaire .....	166
Tableau 34 Déviation moyenne absolue (%AAD) pour les différents modèles .....	173
Tableau 35 Constantes d'Henry pour différents Bitumes.....	174

# *Introduction Générale*

La croissance de la demande en produits pétroliers (essence et gazole), en particulier dans les pays développés, et la nature limitée des ressources pétrolières conduisent l'industrie pétrolière à s'intéresser de plus en plus à l'exploitation et la transformation des huiles lourdes et extra-lourdes. Leurs propriétés non conventionnelles du fait de leur forte composition en asphaltènes (particules définies comme l'ensemble de constituants insolubles dans le n-heptane et solubles dans le toluène) nécessitent la mise en œuvre de procédés de plus en plus sophistiqués à toutes les étapes de leur exploitation et de leur production. Ces bruts, situés principalement au Canada et au Venezuela, sont caractérisés par leur forte viscosité de 1 à 55 Pa.s (1 000 cP à 55 000 cP), qui rend leur transport en surface impossible dans leur état naturel. Le développement de solutions technologiques nouvelles repose sur une meilleure connaissance des propriétés thermophysiques et du comportement colloïdal de ces produits.

Les méthodes de caractérisation expérimentale et de modélisation utilisées pour les bruts conventionnels sont inadaptées pour les bruts lourds et extra lourds.

La caractérisation PVT des bruts lourds fait l'objet de nombreux travaux à l'heure actuelle. Les propriétés à déterminer sont les équilibres de phase et les propriétés thermophysiques des phases en équilibre.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objectifs principaux le développement de méthodes expérimentales et de modèles adaptés aux bruts lourds et aux procédés de récupération envisagés pour ces bruts (production froide, injection de solvant VAPEX, injection de vapeur SAGD, etc...).

L'échantillonnage des bruts lourds est généralement impossible in situ et il est nécessaire de reconstituer le fluide de gisement par recombinaison du gaz et du brut. De même, l'étude de l'injection de solvant gazeux implique la préparation d'un mélange homogène en proportion maîtrisée. Il n'existe pas aujourd'hui de méthode efficace de recombinaison. Sur les volumes nécessaires aux études, cette opération peut durer des mois. L'une des étapes préalables à toutes études expérimentales et à tout développement consiste donc dans le développement d'un dispositif de mélange adapté aux propriétés du brut en évitant la formation d'émulsion stable.

Le développement d'un tel dispositif permettant de pouvoir recombinaison dans des temps corrects constitue donc **l'enjeu majeur de cette thèse**.

La présentation du travail produit au cours de cette thèse sur la caractérisation des bruts lourds en présence de solvant s'articule en cinq grandes parties.

Nous ferons dans une première partie l'état de l'art des fluides pétroliers et plus particulièrement des huiles lourdes et de leur coupe lourde, les asphaltènes.

Dans une deuxième partie, nous ferons un rappel sur les équilibres de phase liquide vapeur de système binaire et complexe (les fluides pétroliers), puis nous détaillerons les différents outils mathématiques permettant de modéliser ces systèmes.

Dans une troisième partie, nous mesurerons les équilibres de phase et les différentes propriétés thermophysiques de mélange contenant des asphaltènes. En parallèle nous ferons les mêmes mesures en remplaçant les asphaltènes par des polystyrènes ayant des masses molaires comparables.

Dans une quatrième partie, nous nous intéresserons aux équilibres de phases gaz huile lourd obtenue grâce à un nouvel appareillage développé durant la thèse. Pour cela, nous mesurerons la solubilité de différents gaz dans deux huiles lourdes.

Dans une cinquième partie, nous modéliserons les résultats obtenus à l'aide d'une équation d'état afin de proposer un modèle cohérent permettant de décrire le comportement des asphaltènes en présence de solvant (dioxyde de carbone et méthane) et ainsi utiliser ce modèle pour la caractérisation des huiles lourdes.

En conclusion, nous ferons le bilan sur le travail établi et proposerons quelques perspectives toujours dans le but de mieux décrire le comportement des huiles lourdes.

# *Chapitre I*

## *Généralités sur les fluides pétroliers*

### **1 Les Huiles Lourdes et le milieu pétrolier**

#### **1.1 Généralités sur les bruts lourds**

##### **1.1.1 Introduction**

L'appellation brut lourd recouvre les pétroles lourds, extra-lourds et les bitumes. Ils constituent un potentiel très important pour l'approvisionnement des pays consommateurs. Les ressources connues se chiffrent à environ 4 700 milliards de barils, soit une quantité analogue à celle du pétrole dit «conventionnel» restant aujourd'hui en terre.

Quant aux volumes susceptibles d'être récupérés avec les techniques actuelles de production, on les estime à quelques 950 milliards de barils, soit une quantité presque équivalente aux réserves récupérables de pétrole conventionnel, lesquelles sont évaluées à 1050 milliards de barils.

Cette ressource non conventionnelle est un enjeu stratégique puisqu'elle devrait permettre de doubler les réserves accessibles et que ces ressources supplémentaires sont, en outre, localisées en grande partie hors du Moyen-Orient.

Afin de différencier les fluides pétroliers (huile légère/lourde), l'industrie pétrolière utilise le degré API (American Petroleum Institute). Celui-ci est relié à la densité par l'équation suivante :

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{d(15^{\circ}C)} - 131.5$$

Avec  $d(15^{\circ}C)$  la densité de l'huile à  $15^{\circ}C$ .

On appelle "pétroles lourds " des bruts dont la densité mesurée en degrés API se situe entre 20 et 10. A titre de comparaison, le Brent de la mer du Nord, qui sert de référence dans les cotations sur les marchés européens, est un pétrole léger de 38° API. Les pétroles extra-lourds et les bitumes titrent, eux, moins de 10° API (qui correspond à la densité de l'eau). Ce sont donc des hydrocarbures plus denses que l'eau, les bitumes se distinguant des extra-lourds, non par leur densité ou leurs caractéristiques chimiques, mais par une viscosité plus élevée dans les conditions de pression et de température du réservoir pétrolier.

L'industrie pétrolière recommande une segmentation A, B & C basée sur la viscosité en conditions de fond et la densité API .On pourra résumer ces propriétés en disant que, pour une huile de **classe A (huile lourde HO)**, la production est "facile" et les taux de récupérations sont améliorables. Au contraire, l'écoulement d'un fluide de **classe B (huile extra-lourde XHO)** en condition gisement est difficile mais la production froide est possible. Les récupérations sont faibles. Enfin, **un bitume (classe C)** ne coule pas en condition gisement. La Figure I-1 montre la répartition des bruts de différentes origines entre ces 3 classes.

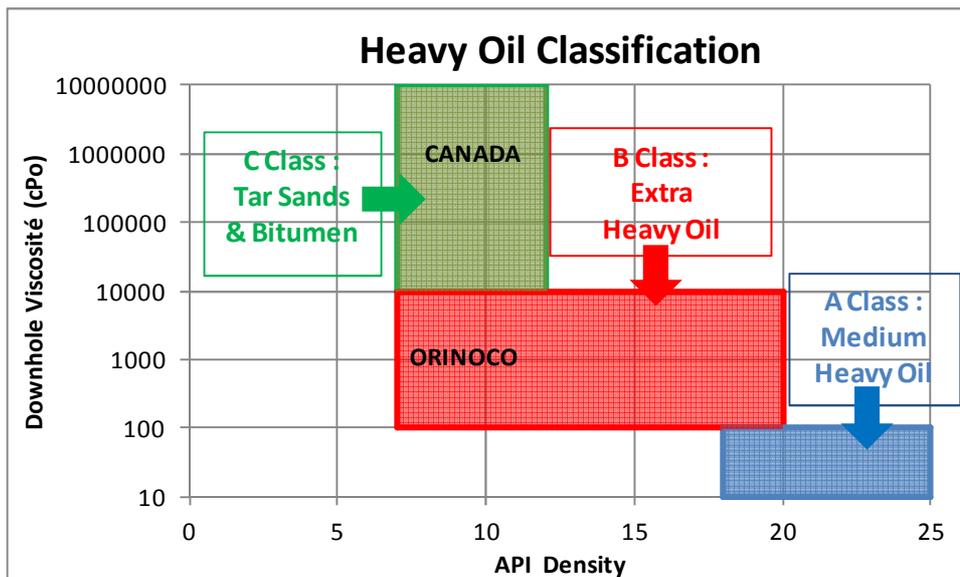


Figure I-1 Classification des Huiles Lourdes en fonction du degré API

A la couleur près, tous ces pétroles ont une consistance comparable à du miel, les plus fluides coulant comme un sirop tandis que les bitumes restent figés à la température normale (Figure I-2). Leur exploitation reste limitée car les pays qui les possèdent ont préféré concentrer, jusqu'ici, leurs efforts sur des ressources accessibles.



Figure I-2 Huile Lourde

Ces pétroles non conventionnels sont, pour leur plus grande part, des bruts "dégradés". Situés à faible profondeur dans des sables non consolidés et donc très perméables, ils ont subi une altération liée à des infiltrations d'eau et de bactéries ; phénomène qui a détruit les molécules les plus légères et enrichi artificiellement l'huile en asphaltènes et en résines. Ils contiennent, en outre, des métaux lourds, de l'azote et du soufre, qui impliquent un traitement particulier lors du raffinage.

### 1.1.2 La biodégradation

La biodégradation s'attaque aux accumulations enfouies à une faible température donc sous un faible recouvrement. En effet, la plupart des bactéries responsables de ce phénomène ont leur maximum d'activité à des faibles températures, vers 30-40 °C, et n'ont plus d'activité au-delà de 80°C. Un autre paramètre est la salinité des eaux de formation : plus les eaux sont salées, plus l'activité bactérienne est limitée ; 120 g/l apparaît comme une limite supérieure à partir de laquelle l'activité bactérienne devient nulle.

Comme son nom l'indique, la biodégradation est un processus biologique : les agents biologiques impliqués sont des bactéries aérobies ou anaérobies. Les bactéries anaérobies consomment le carbone et l'hydrogène des hydrocarbures, et les aérobies l'oxygène provenant directement de l'aquifère ou des sulfates et nitrates contenus dans l'eau de gisement. Les bactéries s'attaquent d'abord aux composés les plus légers et les plus linéaires (alcanes), puis progressivement aux plus complexes, en libérant du méthane "biogénique" secondaire, du CO<sub>2</sub> et des acides organiques.

L'action de la biodégradation se traduit par une diminution du GOR<sup>1</sup> à conditions de pression et température égales, et par une augmentation de la densité, de la concentration en résines et asphaltènes, ainsi qu'en soufre, en acides organiques, et par élévation de la teneur en nickel et vanadium ; c'est la "plaie" des raffineurs. En outre, l'huile générée devient extrêmement visqueuse par biodégradation : la viscosité est alors si élevée que l'écoulement gravitaire est infiniment lent.

## 1.2 Localisation des Huiles Lourdes

Les réserves de pétrole lourd sont assez largement réparties (Figure I-3). On en trouve, au Moyen-Orient certes, mais aussi au Mexique, au Brésil, et en Russie. Les bruts extra-lourds sont localisés essentiellement au Venezuela, dans la "ceinture" qui borde le fleuve Orénoque. Les bitumes se trouvent principalement au Canada dans la région de l'Athabasca (province de l'Alberta) dans des sables non consolidés.



Figure I-3 Localisation des Huiles Lourdes

## 1.3 Estimation des ressources

Toutes catégories confondues, les quantités en place sont estimées à 4 700 milliards de barils (Gb), dont environ 1 000 milliards seraient récupérables, soit l'équivalent des réserves mondiales de pétrole brut conventionnel.

Si les réserves de pétrole extra-lourd sont réparties sur l'ensemble de la planète, c'est sur le continent américain que se concentrent les plus importantes : au Venezuela, dans les

<sup>1</sup> GOR = Volume de Gaz aux conditions (1Bar, 15°C) / Volume de Liquide à P et T

sables inconsolidés de la ceinture de l'Orénoque (1 300 Gb), et au Canada, dans la province de l'Alberta (2 000 Gb). Ces deux régions, déjà exploitées à grande échelle, assurent une production quotidienne d'environ 1,5 million de barils (Mb). Le Moyen-Orient, le Mexique, le Brésil et la Russie présentent également des accumulations importantes, mais l'exploitation y reste très limitée, les efforts portant davantage sur la récupération des hydrocarbures conventionnels.

## **1.4 Production des Huiles Lourdes**

Les bruts lourds sont situés à des faibles profondeurs comparées aux huiles standards. La pression et la température des réservoirs étant beaucoup plus faibles que dans les gisements conventionnels et l'huile beaucoup plus visqueuse, des techniques spécifiques doivent être développées pour les extraire.

### **1.4.1 Les procédés thermiques**

L'injection de vapeur est de loin le procédé le plus utilisé en récupération d'huile lourde mobile ou en bitume, en réservoir sableux comme carbonaté (production mondiale de 1,2 million bp/j en 2006). Il bénéficie de l'importante chaleur latente de la vapeur d'eau, cédée au réservoir grâce à la condensation de la vapeur. Cette chaleur réduit la viscosité de l'huile et facilite sa mobilité dans le réservoir. Elle génère également une expansion thermique des fluides ainsi que de la roche qui expulse les fluides de la matrice. Le procédé bénéficie également du pouvoir de balayage de la vapeur, comme en injection d'eau ou de gaz, et peut tirer avantage de la forte différence de densité entre vapeur et liquides du réservoir pour promouvoir un drainage gravitaire.

Le principal inconvénient de l'injection de vapeur est la forte dépense énergétique nécessaire à la génération de vapeur (chaudières à gaz) et les émissions de CO<sub>2</sub> associées. Elle nécessite de plus de disposer d'une source d'eau abondante et requiert un traitement de l'eau généralement onéreux (traitement de l'eau de production avant vaporisation et réinjection dans le réservoir) pour la rendre acceptable par les chaudières.

Le procédé se décline en trois grandes familles, avec de nombreuses variantes intermédiaires, à adapter en fonction de la géologie des réservoirs (épaisseur, perméabilité, hétérogénéité, présence d'aquifère, ...).

#### 1.4.1.a Le « Steam Flood »

Historiquement la plus ancienne, la famille des procédés *Steam Flood* (balayage vapeur) est utilisée en huile mobile. Cela consiste à injecter de la vapeur en continu par des puits verticaux, et à produire par d'autres puits verticaux à environ 100 mètres de distance, voire moins. Les arrangements de puits sont nombreux : injecteur central et producteurs périphériques, ou l'inverse, injecteurs et producteur en lignes, ...

La récupération peut être élevée, jusqu'à plus de 50% dans certains cas reportés, si le réservoir est suffisamment continu latéralement.

Plus récemment, des dispositions utilisant des puits horizontaux (producteurs et/ ou injecteurs) ont été proposées, avec un possible échange cyclique des rôles de producteur et d'injecteur dans certains cas.

#### 1.4.1.b Le Huff & Puff ou CSS (*Cyclic Steam Soaking*)

La seconde grande famille, utilisable en huile mobile comme en bitume, est celle des procédés cycliques (CSS, ou "*Huff&Puff*").

La méthode utilise un seul puits et consiste en trois étapes, répétées plusieurs fois à la suite (Figure I-4) :

- la vapeur est d'abord injectée par un puits (quelques semaines typiquement) ;
- suit une période de quelques jours de marinage (*soaking*), pendant laquelle la vapeur condense et cède sa chaleur au réservoir ;
- vient enfin la période de production par le même puits (quelques semaines ou mois).

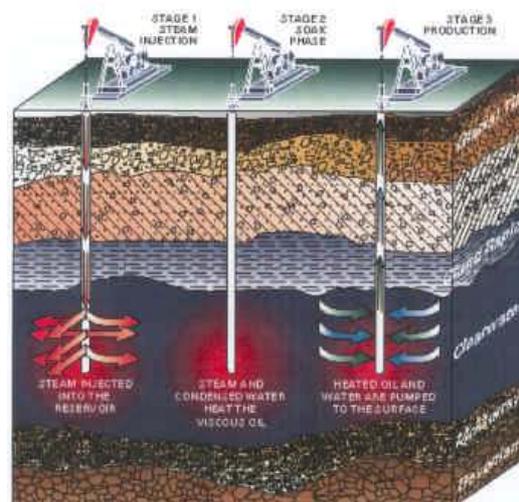


Figure I-4 Principe du Huff & Puff

### 1.4.1.c Le drainage gravitaire

La troisième famille et la plus récente est celle reposant sur le mécanisme de drainage gravitaire. Son représentant le plus connu est le SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage), inventé au début des années 80 par **Roger Butler (1982)** pour les sables bitumineux d'Alberta.

Applicable en huile mobile comme en bitume, le procédé SAGD utilise deux puits horizontaux superposés à quelques mètres de distance. La vapeur est injectée de manière continue dans le puits supérieur, développant une chambre de vapeur au-dessus de la paire de puits. L'huile et la vapeur condensée s'écoulent gravitairement le long des murs de la chambre jusqu'au puits producteur (puits inférieur) d'où ils sont extraits par pompage ou *gas lift*. Efficace dans des réservoirs épais et homogènes, le SAGD peut dépasser un taux de récupération de 50% dans les bons cas. En bitume, une phase initiale de préchauffage du réservoir par circulation de vapeur dans les deux puits est nécessaire pour assurer la communication entre eux.

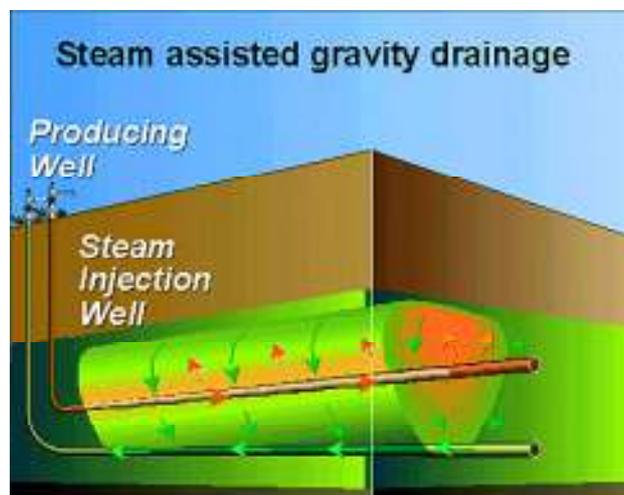


Figure I-5 Principe du SAGD

Déjà très performant, le SAGD devrait encore être amélioré avec l'ajout d'un solvant dans la vapeur. L'action conjuguée solvant/vapeur permettrait, en effet, à la fois d'optimiser les taux de récupération et de consommer moins de vapeur, donc moins d'eau. Un test avec cette technologie, dite ES-SAGD (*Expanding Solvent-SAGD*), est envisagé sur le site de Surmont.

## 1.4.2 Les Procédés Froids

### 1.4.2.a Production par Expansion des Gaz Dissous (SGD : « Solution Gas Drive »)

Procédé de base mis en œuvre sur le site de Petrocedeño et réservé aux huiles mobiles, il se caractérise par des coûts d'extraction modérés. Il ne permet malheureusement qu'un taux de récupération assez modeste (10% environ au mieux), toutefois supérieur à celui des huiles conventionnelles.

L'huile est extraite par simple pompage (par des puits horizontaux dans le cas de Petrocedeño, pour une productivité suffisante) : le gaz dissout sort de l'huile sous l'effet de la déplétion, et remplace l'huile produite jusqu'à atteindre une saturation critique permettant sa mobilité dans le réservoir. Cette technique est souvent le premier procédé à être mis en place pour extraire les huiles lourdes.

### 1.4.2.b Le CHOPS (Cold Heavy Oil Production with Sand)

Le CHOPS est une variante du SGD, originaire du Canada où elle est mise en œuvre à grande échelle (dizaines de milliers de puits) sur des réservoirs peu épais (typiquement 5 à 12 mètres de profondeur) avec un espacement entre puits d'environ 100 mètres.

Alors que, dans les techniques de production classiques, l'objectif est d'éviter de produire du sable, responsable de l'abrasion et de la dégradation des installations, c'est le mélange sable/ hydrocarbures qui est pompé avec la méthode Chops (Cold Heavy Oil Production with Sand). Ce mélange est ensuite traité pour en retirer le pétrole selon un procédé se rapprochant des techniques d'extraction minière classiques. Seulement applicable à des sables inconsolidés et à des viscosités inférieures à 15 000 cP, cette technique permet de produire 100 000 b/j au Canada grâce à l'usage de pompes "moineau" et à une perforation agressive.

Le principe est d'accroître la perméabilité autour des puits (soit par développement de *wormholes* (**wormholes** (litt. "trous de ver") : conduits macroscopiques créés par la production de sable du réservoir, et qui se développent de manière radiale aux abords du puits.), soit par déconsolidation du massif sableux) pour augmenter la productivité (jusqu'à 10 ou 20 fois pour atteindre environ 30 m<sup>3</sup>/j) et si possible doubler la récupération.

La durée de vie typique d'un puits CHOPS est d'environ 3 à 4 ans. Dans bon nombre de cas rapportés au Canada, la production CHOPS se compare tout à fait à la production par

puits horizontaux avec contrôle des sables. Les mécanismes mis en jeu sont très complexes (développement de la production de sable, géomécanique et transport du sable, impact de l'expansion des gaz dissouts) et la technique reste très empirique.

#### 1.4.2.c L'injection de solvant

Dans cette famille de procédés, l'effet recherché est la réduction de viscosité de l'huile par dissolution d'un solvant hydrocarbure dans l'huile. le solvant peut être injecté froid (à température de surface) ou chauffé. Parmi les solvants envisagés, on compte le propane et le butane, seuls ou en mélange avec un autre composant ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , ...), de manière à obtenir un état recherché dans le réservoir (gazeux, liquide, au point de rosée, ...) dans une gamme de température et de pression données. ).

Les avantages de ces procédés sont nombreux : bonne efficacité de récupération (au moins théorique), pas d'utilisation d'eau, besoins limités en énergie et faibles émissions de  $\text{CO}_2$ , pas de séparation huile-eau massive à la production, effet gravitaire, absence (ou faibles – solvant chaud) de pertes thermiques dans les épontes. L'injection de solvant peut être une bonne alternative aux procédés d'injection de vapeur lorsque ceux-ci sont inefficaces (en particulier pour la production de bancs minces, où les pertes thermiques vers les épontes sont trop pénalisantes pour la vapeur).

Le principal inconvénient est la faible vitesse de dissolution du solvant dans l'huile du fait de la vitesse lente de diffusion moléculaire, d'autant plus faible que la viscosité de l'huile est élevée (d'où des débits plus faibles qu'en procédés vapeur). Cette faible vitesse implique des productions plus lentes que les procédés thermiques. Les procédés "solvants" sont également sensibles aux pertes en solvant dans le réservoir, et nécessitent une source de solvant(s) peu éloignée (*upgrader*, raffinerie) pour un développement industriel.

Le plus connu de ces procédés est le VAPEX (Figure I-6), proposé par **Roger Butler (1991)**. Il consiste en une injection continue de solvant gazeux froid près du point de rosée, dans une configuration de puits de type SAGD. Le solvant est injecté par le puits supérieur, créant une chambre de solvant gazeux le long de laquelle le bitume dilué s'écoule de façon gravitaire vers le puits inférieur comme en SAGD.

A l'origine conçu pour l'exploitation des sables bitumineux de l'Athabasca, ce procédé peut être mis place en huile mobile, avec beaucoup plus de latitude pour la position des puits, le solvant n'ayant pas besoin de fluidifier le bitume entre injecteur et producteur avant démarrage de la production. De plus, on s'attendra à des productions plus rapides en huile lourde mobile qu'en contexte bitumineux, à cause de la viscosité moins élevée de l'huile.

L'injection de solvant peut également être réalisée de manière cyclique (*Huff & Puff*) ou en balayage d'un puits vers un autre, avec des puits verticaux ou horizontaux.

Cette technologie a été tentée sur des pilotes au Canada (bitume et huile mobile) et de nouveaux tests sont en préparation. Les tests en huile mobile ont été généralement plus positifs que le seul test connu en bitume, dont la production a été très faible. En huile mobile, les simulations laissent espérer des taux de récupération du même ordre de grandeur qu'en injection de vapeur (> 40%), mais sur des périodes nettement plus longues.

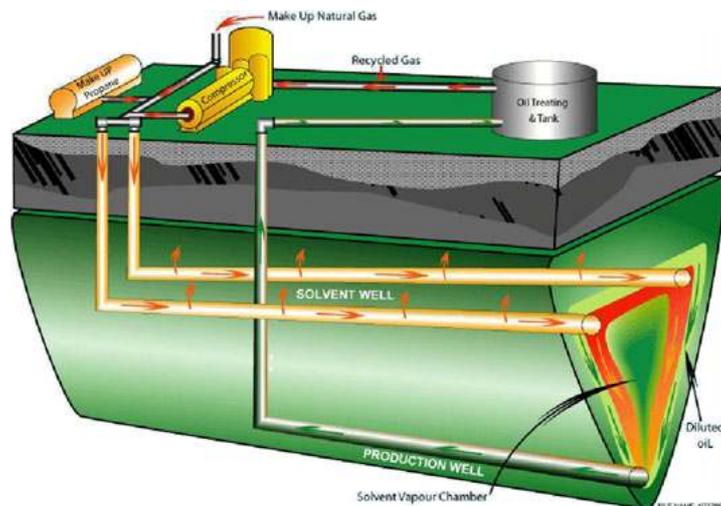


Figure I-6 Principe du VAPEX

## 1.5 Conclusion

La conception et le développement de ces techniques nécessite de connaître la solubilité des solvants gazeux ou liquides dans ces huiles en fonction des conditions P et T ainsi que l'influence de leur dissolution sur les propriétés thermodynamiques des huiles. Pour cela, nous allons étudier, dans la suite de ce mémoire, la solubilisation de différents solvants gazeux dans deux huiles lourdes aux conditions du process VAPEX.

## 2 Propriétés des Asphaltènes

### 2.1 Introduction

Les effluents pétroliers contiennent un grand nombre de composants de différentes structures constitués principalement par des atomes d'hydrogène et de carbone, auxquels s'ajoutent quelque hétéro atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, et divers métaux. Ces éléments peuvent former de nombreuses molécules présentant un grand nombre d'isoméries possibles.

Afin de pouvoir comparer les différents bruts entre eux, l'industrie pétrolière utilise une analyse permettant de séparer leur composants en 4 familles (SARA) : les Saturés, les Aromatiques, les Résines et les Asphaltènes.

Les *Saturés* sont des composés non polaires constitués principalement par les paraffines ou les cires. Ils peuvent être aussi cycliques (cyclo-paraffines) ou ramifiés (iso-paraffines). Les *Aromatiques* sont des composés comportant des éléments aromatiques de type benzénique. Les *Résines* sont des molécules de poids moléculaire plus important, et ayant un caractère polaire plus fort. Elles sont stables dans les alcanes légers (n-pentane par exemple) mais insolubles dans le propane. Elles peuvent comporter des cycles aromatiques ou naphthéniques. Enfin les *Asphaltènes* sont les composés insolubles dans les alcanes (n-heptane, n-hexane, n-pentane) mais solubles dans le toluène et le benzène. Ces molécules ont des points communs avec les résines (présence de cycles polyaromatiques) mais ont des masses molaires plus élevées (environ 1000g/mol alors que pour les résines on est de l'ordre de quelques centaine de g/mol) et contiennent des hétéroatomes (l'azote, l'oxygène et le soufre). La frontière entre *asphaltènes* et *résines* n'est pas clairement définie. Elle dépend du procédé de fractionnement.

Pour fractionner le brut en coupe SARA (Figure I-7), on doit, dans un premier temps, ajouter au pétrole brut un excès d'alcane léger, typiquement du pentane ou de l'heptane. La fraction soluble contient les maltènes, alors que les produits insolubles sont appelés asphaltènes. Les maltènes sont ensuite séparés par chromatographie liquide en fonction de leurs affinités pour divers supports polaires, en diluant avec des solvants de polarités différentes.

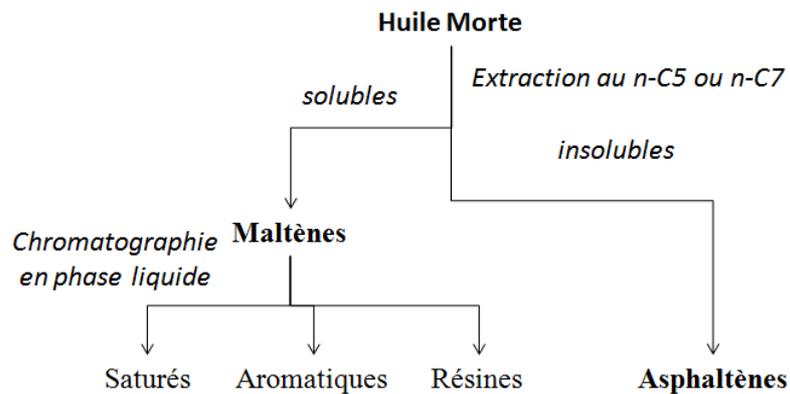


Figure I-7 Analyse SARA d'une huile

Les bruts lourds sont constitués de plus de 50% massiques d'aromatiques, de résines et d'asphaltènes. Ils contiennent moins de 10% de paraffines et moins de 20% de naphthènes et se distinguent par une teneur en soufre plus élevée de l'ordre de 1% et qui peut atteindre 9% dans certains bruts. Ce sont généralement des bruts qui ont perdu tous leurs composés légers du fait de leur biodégradation.

Les Asphaltènes ont une grande importance. Ils correspondent à la fraction lourde et polaire du brut. Cette fraction varie quelque peu en quantité et en composition suivant la norme utilisée pour les obtenir:

- **Norme française AFNOR T 60-150** (équivalente à la norme britannique IP 143-57 et à la norme allemande DIN 51-595): Ce sont les constituants insolubles dans le n-heptane à sa température d'ébullition, mais solubles dans le toluène chaud.
- **Norme américaine ASTM D 893-69** : C'est la fraction insoluble dans le n-pentane et soluble dans le benzène. La quantité d'asphaltènes ainsi extraite est supérieure à celle issue de l'application de la norme française du fait que selon cette dernière, une partie des résines est classée dans la fraction asphalténique de la norme américaine.
- **Norme soviétique GOST 11858-66** : Ce sont les constituants insolubles dans l'éther de pétrole à sa température d'ébullition, mais solubles dans le benzène chaud.

Non seulement les asphaltènes représentent la fraction la moins valorisée du pétrole, mais aussi ils sont considérés comme la cause de divers problèmes parmi lesquels on peut citer d'une part leur floculation qui forme des dépôts qui obstruent les tuyauteries de production et de transport (Figure I-8), d'autre part leur aptitude à stabiliser les émulsions.



Figure I-8 Dépôt d'asphaltènes induit par un changement de composition

Par ailleurs, de par leur tendance à former divers types d'agrégats fractaux qui s'enchevêtrent, les asphaltènes sont directement responsables de la viscosité élevée des bruts lourds.

## 2.2 Les propriétés physico-chimiques

### 2.2.1 Composition élémentaire

L'analyse élémentaire des asphaltènes montre qu'ils sont composés principalement en masse de carbone (80 %) et d'hydrogène (8 %) et que le rapport atomique H/C est de l'ordre de 1,1. Les asphaltènes contiennent aussi, suivant les cas, entre 0,5 et 4 % d'azote, entre 0,3 et 7 % d'oxygène et leur teneur en soufre est comprise entre 0,3 et 12 %. Ils contiennent aussi généralement quelques dizaines voire centaines de ppm de vanadium, nickel, fer et sodium. **Pina et al (2006)** citent de nombreuses analyses élémentaires d'asphaltènes de diverses sources.

## 2.2.2 Masse et structure moléculaire

### 2.2.2.a Masse moléculaire

La masse moléculaire des asphaltènes est encore un sujet qui fait débat du fait de la grande dispersion des données expérimentales.

A partir de la composition élémentaire moyenne, et en normalisant par rapport au composant le moins abondant, nous proposons de dire qu'une molécule d'asphaltène contient en moyenne 1 atome d'azote, entre 1 et 2 atomes d'oxygène et de soufre, 50-75 atomes de carbone et 60-90 atomes d'hydrogène. Avec cette structure de base d'une molécule d'asphaltène on a donc une masse molaire comprise entre 700 et 1 100 g/mol. Toutefois, il faut noter qu'on trouve dans la littérature des valeurs très variables de la masse molaire des asphaltènes, par exemple l'ultracentrifugation donne des masses molaires allant de 350 à 300 000 g/mol (**Ray et al (1957), Winniford (1963)**). Tout d'abord parce qu'il existe, en fait une distribution des molécules contenues dans le pétrole, de taille et structure différentes, qui font partie de la définition des asphaltènes et puis à cause de l'influence à la fois de la technique de mesure et de l'état d'association dans lequel les molécules se trouvent, qui dépend, entre autres choses, de leur concentration, de la nature du solvant et de la température (**Sheu (2002), Alboudwaej et al (2002)**).

Les méthodes de mesure qui permettent de travailler en milieu très dilué, et qui permettent donc d'éviter la formation d'agrégats, tendent à montrer que les molécules d'asphaltène présentent des masses molaires comprises entre 500 et 1000 g/mol.

### 2.2.2.b Structure moléculaire

Il existe deux structures moléculaires pour décrire les asphaltènes.

La première structure, modèle archipel, est composée d'un assemblage de petits groupes aromatiques (2-3 cycles) liées par des alcanes. Ce modèle a servi de base à la modélisation moléculaire de **Murgich et al (1999)**.

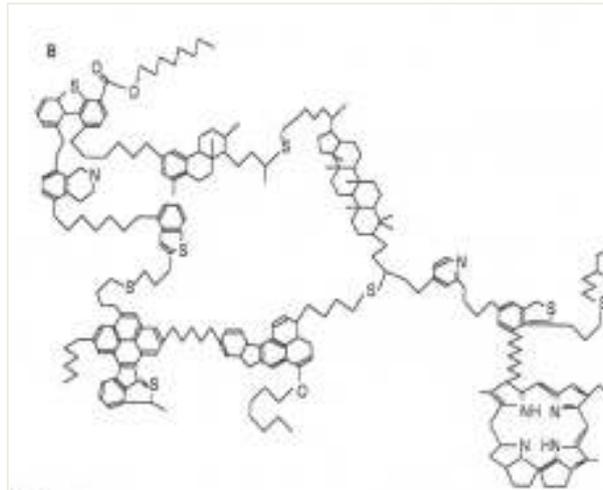


Figure I-9 Structure moléculaire de type archipel

Le deuxième modèle, modèle continental, décrit la molécule comme un large cœur composé de 7 cycles aromatiques condensés avec des petites chaînes alkyles périphériques. Ci-dessous la représentation de **Speight et Moschopedis (1981)**.

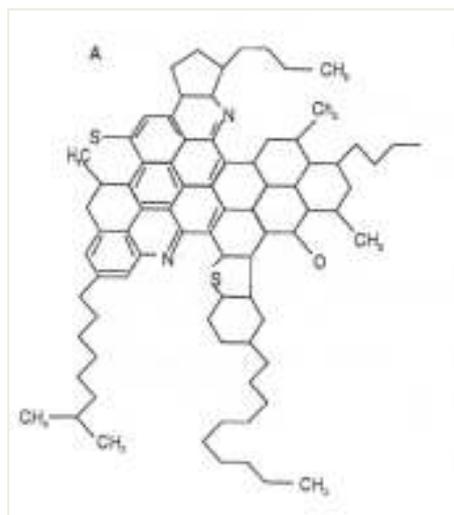


Figure I-10 Structure moléculaire de type continental

Le type de molécules définira la nature de l'auto-association des asphaltènes (**Yarranton (2005)**)

En outre, la taille, la structure et la forme de la molécule auront un impact majeur sur les propriétés des agrégats d'asphaltènes, et détermineront l'état colloïdal et la solubilité des asphaltènes dans le brut. Une molécule de type continental aura tendance à former des empilements de plans aromatiques, tandis qu'une molécule de type archipel pourra se replier sur elle-même par interactions moléculaires pour former des macroagrégats, piégeant plus facilement du solvant.

Les travaux de **Gawrys et al (2006)** sur la structure fractale observée des asphaltènes valideraient le modèle archipel. Pourtant **Mullins et Groenzin (2007)** montre que par fluorescence, seul le modèle continental est acceptable.

Les travaux de **Acevedo et al (2004)** ont montré la coexistence des deux structures moléculaire (archipel/continental). La fraction insoluble dans le toluène est décrite comme un modèle rigide et plat (continental) alors que la fraction soluble dans le toluène est décrite comme un modèle flexible (archipel).

### 2.2.3 La solubilité

Lorsque l'on se trouve proche du point de changement de phase des asphaltènes, une faible modification de la qualité du solvant entraîne de très importantes variations de la limite de solubilité. En revanche, la concentration des asphaltènes ne semble jouer aucun rôle.

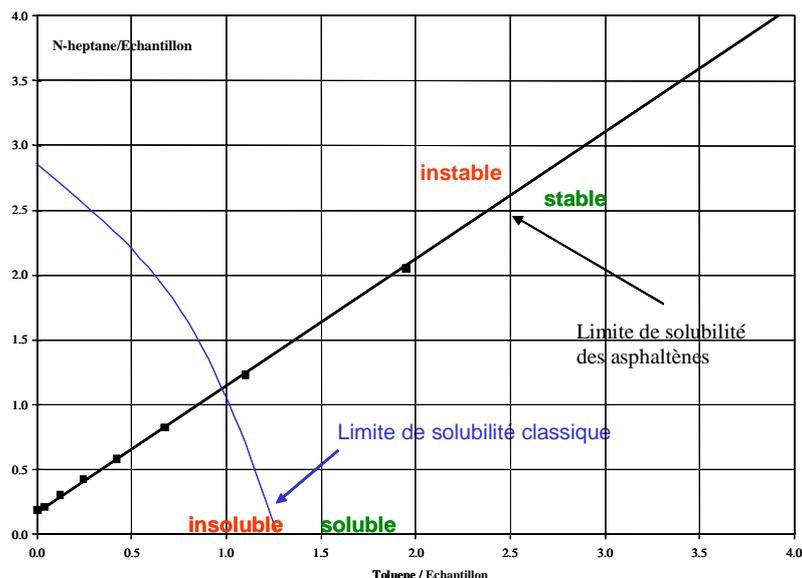


Figure I-11 Graphique représentant la limite de solubilité des asphaltènes dans une solution Heptane/Toluène

Ce graphique montre que la limite de solubilité des asphaltènes dans un mélange de toluène et de n-heptane est une droite, ce qui veut dire que seul le ratio n-heptane/toluène est important, la concentration en asphaltènes n'intervient pas.



Figure I-12 Représentation de l'égalité des seuils de précipitation

## 2.3 Les Asphaltènes en solution

On parle d'asphaltènes en solution car on considère les asphaltènes comme des colloïdes (agrégats). Nous utiliserons, dans la suite de ce travail, le mot *dissolution* pour décrire le phénomène de redispersion des précipités sous la forme de nano-agrégats.

### 2.3.1 Approche colloïdale

Le comportement des asphaltènes à former des agrégats en solution fait l'objet de beaucoup de travaux au sein de la communauté scientifique. De nombreux modèles permettant de représenter cette agrégation des asphaltènes. Nous allons décrire dans cette partie les modèles les plus connus

#### 2.3.1.a Model d'agrégation des asphaltènes

##### *Le model de Yen*

**Yen (1967)** a développé un modèle de micro et macrostructures au sein d'un brut asphalténique. Ce modèle prend en compte la capacité des asphaltènes à former des agrégats. Dans ce modèle, les asphaltènes peuvent se trouver sous quatre formes possibles

##### *Le Feuillet (ou monomère)*

Il est l'élément de base de la microstructure des asphaltènes. Il est constitué de cycles aromatiques condensés portant des chaînes aliphatiques des cycles naphthéniques ou encore des hétéroatomes. Le nombre moyen de cycles varie de 4 dans les systèmes les plus simples à 20 dans les systèmes les plus complexes. Les chaînes aliphatiques reliant les différents groupements aromatiques sont constituées en moyenne de 4 à 6 atomes de carbone (La masse molaire du feuillet est de l'ordre de 500 à 1000g/mol). La taille d'un feuillet est de l'ordre d'un nanomètre.

### *La particule*

Elle est constituée de l'empilement de quelques feuillets par liaisons  $\pi - \pi$ . L'analyse par diffraction des rayons X a permis de déterminer la distance inter-feuillet (0.37nm), ainsi que la hauteur totale de la particule et d'en déduire que chaque particule contient 3 à 5 feuillets.

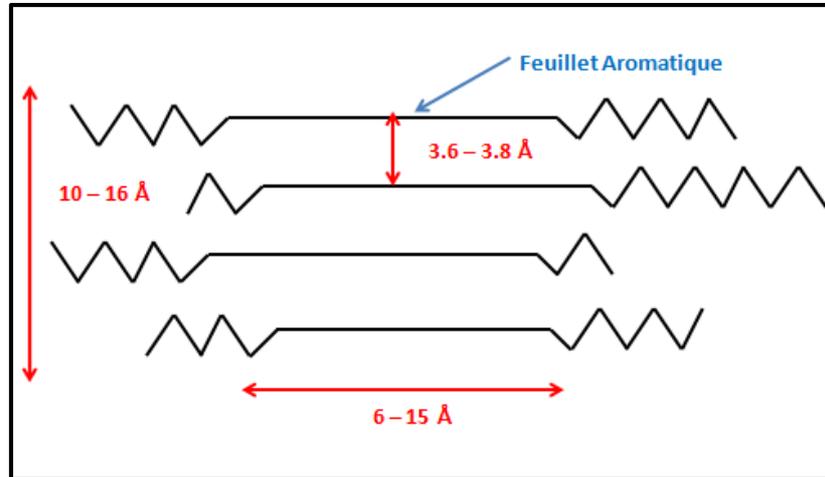


Figure I-13 Particule d'Asphaltènes selon Yen

### *La micelle*

L'agrégation des particules conduit à la formation des micelles dont la taille est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

### *L'agrégat*

Enfin, l'agrégation des particules de micelles conduit à la formation des agrégats qui contiennent plus d'une centaine de monomères et dont le poids moléculaire est de 10<sup>5</sup> à 10<sup>6</sup> uma.

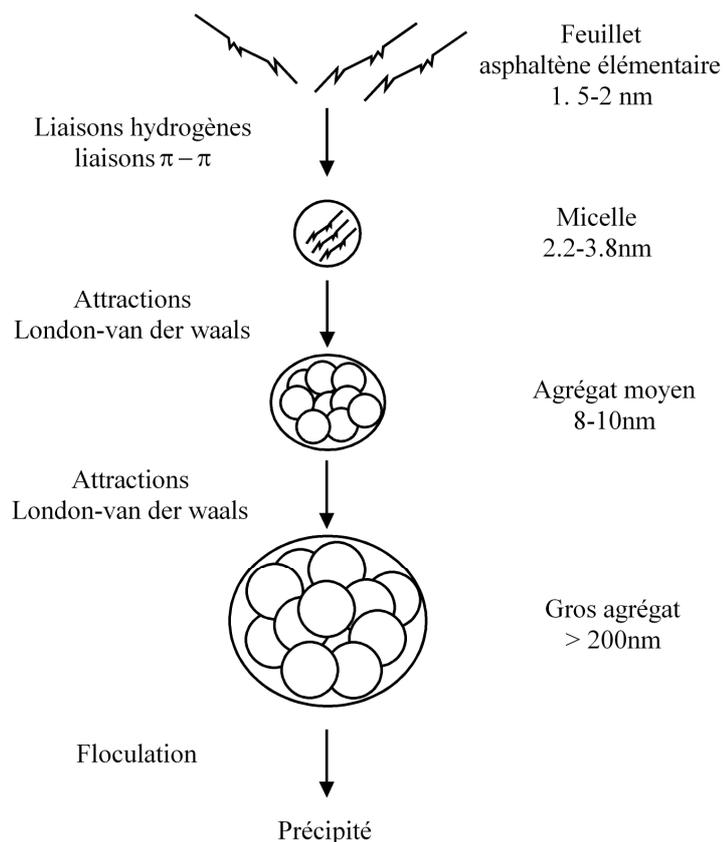


Figure I-14 Représentation du model d'agrégation des asphaltènes selon Yen

**Hénaut et al (2000)** ont montré qu'une solution diluée est caractérisée par une taille constante des particules d'asphaltènes alors que quand la concentration augmente le degré d'enchevêtrement des agrégats d'asphaltènes augmente progressivement. Ce phénomène expliquerait la forte viscosité des bruts lourds.

Les travaux de **Ignasiak et al (1997)** montrent que les liaisons hydrogène jouent le rôle le plus important dans la cohésion des micelles et des agrégats de micelles.

Des travaux plus récents ont apporté des modifications de ce modèle sans pour autant le changer significativement.

#### *Le model de Mullins*

**Mullins (2010)** a développé un modèle d'agrégation basé sur celui de **Yen (1967)**. Dans son modèle (Figure I-15), les asphaltènes en solution peuvent exister en trois états : le monomère (comme dans le model de **Yen**), le nano-agrégat ayant un nombre d'agrégation de l'ordre de 6 et enfin les clusters constitués de 8 nano-agrégats et formés à partir d'une concentration en asphaltènes de quelques grammes par litre.

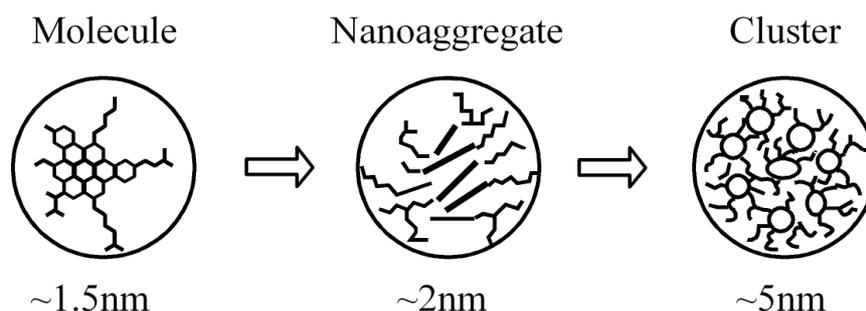


Figure I-15 Mécanisme d'agrégation des Asphaltènes de la molécule au cluster selon Mullins

### 2.3.1.b Notion de CMC

La formation de ces micelles constitue la première étape de l'agrégation des asphaltènes. La mesure de la CMC (Concentration Micellaire Critique) s'avère donc être un bon indicateur pour prédire la stabilité des bruts vis-à-vis de la floculation des asphaltènes.

La présence d'une CMC des asphaltènes a été signalée dans diverses études fondées sur des méthodes de détection différentes telles que la tension interfaciale (**Loh et al (1999)**), la tension superficielle, la calorimétrie (**Rogacheva et al(1980)**, **Sheu et al(1992)**) et l'osmométrie en phase vapeur (**Andersen et al(1991)**).

Les valeurs expérimentales de la CMC des asphaltènes varient considérablement, entre 0,1 et 4%, d'une étude à une autre. Elles dépendent à la fois des asphaltènes extraits des différents bruts, des méthodes de détection, du solvant utilisé pour l'extraction et celui utilisé pour sa dilution.

### 2.3.2 La polydispersité des agrégats d'asphaltènes

De nombreuses techniques expérimentales ont permis de déterminer la polydispersité des asphaltènes. En effet, on peut citer comme techniques montrant la polydispersité, la séparation par précipitation sélective (**Marques et al (2008)**), l'ultracentrifugation (**Fenistein et al (2001)**), la nanofiltration (**Zhao et al (2007)**), la diffusion membranaire (**Dechaine et al (2010)**).

Les travaux de **Fenistein et al (2001)** ont permis d'obtenir une détermination de taille et de masse d'agrégats par SAXS. Des tailles de 33 à 252 Å ont été mesurées, pour des masses d'agrégats allant de  $2.4 \cdot 10^4$  g/mol à  $1.56 \cdot 10^6$  g/mol.

### 2.3.3 Le rôle des résines

#### 2.3.3.a Model de Pfeifer et Saal

La dispersion des asphaltènes en solution peut être décrite par plusieurs modèles. D'après le modèle de **Pfeifer et Saal (1940)** les molécules d'asphaltènes se trouvent au centre de la structure du fluide pétrolier, les autres constituants s'arrangent en couche autour des asphaltènes par ordre de polarité décroissante dans l'ordre suivant : résines, hydrocarbures aromatiques, hydrocarbures saturés. Cette représentation (Figure I-16) permet de concilier la présence au sein d'un même fluide d'asphaltènes et d'hydrocarbures saturés, constituants à priori incompatibles entre eux. Ceci est rendu possible par la présence des résines qui s'opposent à l'agrégation des asphaltènes, tant que la teneur en hydrocarbures saturés n'est pas très élevée.

On dit que les asphaltènes sont peptisés par les résines.

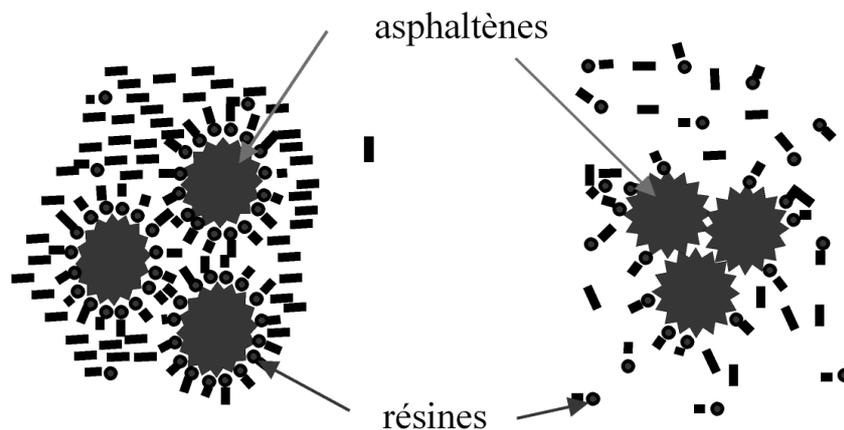


Figure I-16 Modélisation du model de Pfeifer et Saal

### 2.3.4 Les asphaltènes et les émulsions

Les asphaltènes sont des hydrocarbures et donc ils sont de nature apolaire. Toutefois, ils contiennent des noyaux aromatiques et des hétéroatomes (O, N, S), qui leur confèrent une certaine polarité. Du fait de cette dualité polaire-apolaire, les asphaltènes sont assimilables à des surfactants et ils présentent des propriétés semblables. La partie apolaire étant dominante, les asphaltènes sont solubles dans le brut dans les conditions de température et pression du gisement, et peuvent être donc considérés comme des surfactants lipophiles.

Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la stabilité des émulsions asphaltènes - eau – huile est étroitement liée à la présence des films interfaciaux d'asphaltènes (**Kilpatrick et al (2001), Sheu et al (1994, 1992)**).

D'après **Yarranton et al. (2000)**, même à très faible concentration (< 0,15 % en poids), les asphaltènes peuvent stabiliser des émulsions.

### 2.3.5 Flocculation des Asphaltènes

La précipitation et le dépôt d'asphaltènes peuvent se produire au cours de la production pétrolière, le transport et le raffinage. Les dépôts d'asphaltènes entraînent le bouchage des canalisations de transport, la perte de la capacité du réservoir, et un dysfonctionnement de l'équipement de raffinage. Les asphaltènes instables flocculent, précipitent, et se déposent dans les pores de la roche et sur les parois des équipements pétroliers. Ci-dessous (Figure I-17) trois cas différents ayant produit la flocculation des asphaltènes : dans un premier cas c'est par l'ajout de pentane, dans le second c'est l'injection de dioxyde de carbone à la pression et la température de réservoir du fluide et enfin dans le dernier cas, c'est en se mettant au niveau de la pression de saturation tout en restant à la température de réservoir.



Figure I-17 Flocculation des Asphaltènes suivant différentes conditions

## 2.4 Notion de précipitation et flocculation

Il est important de bien définir ces deux mécanismes. Pour cela une introduction au sujet de la différence entre la flocculation et la précipitation et les particularités de la précipitation des asphaltènes sera donné dans cette partie.

La flocculation est un mécanisme d'agrégation. Les agrégats d'asphaltènes agissent l'un sur l'autre pour former « un gros agrégats ». La flocculation n'est pas une transition de phase. La flocculation est plutôt liée à la stabilité colloïdale qu'à la thermodynamique et la solubilité.

La précipitation se produit quand la force de pesanteur est plus importante que les forces browniennes. Les « gros agrégats » sont trop lourds pour rester en suspension et, par conséquent, se décantent de la phase continue.

La stabilité colloïdale est un équilibre entre les forces attractives et répulsives : quand les particules se heurtent, si les forces attractives sont plus fortes que les forces répulsives, elles s'agrègent et la dispersion est déstabilisée. Quand les forces répulsives dominent, le système demeurera dans un état dispersé. Généralement la cause principale de l'agrégation est les forces attractives de van der Waals entre les particules, qui sont les forces à longue portée. Pour contrecarrer ces derniers et favoriser la stabilité, d'autres forces à longue portée sont nécessaires comme les forces électrostatiques et les forces stériques (**Shaw, 1992**). Lorsqu'un précipitant est ajouté (ou qu'une modification de pression ou de la température déstabilise le système), les agrégats d'asphaltène s'agglomèrent les uns aux autres: c'est la floculation. Puis, quand les forces de pesanteur sont plus importantes que les forces browniennes (cad : quand les particules sont plus grandes que les agglomérats de 1µm (**Ferworn et al, 1993**)), les agglomérats peuvent précipiter, c'est la précipitation des asphaltènes.

Le nombre de Péclet (terme adimensionnel) permet de définir le rapport entre la diffusion (forces browniennes) et les forces de sédimentation (pesanteur) :

$$Pe = \frac{\text{gravité}}{\text{Brownienne}} = \frac{Lv}{D}$$

ou  $L$ ,  $v$  et  $D$  sont respectivement la longueur, la vitesse et le coefficient de diffusion de la particule.

Quand il y a équilibre entre la force de pesanteur et la force de résistance du liquide, on peut écrire la relation suivante :

$$m_{particule} \left( 1 - \frac{\rho_{liquide}}{\rho_{particule}} \right) g = fv$$

Ou  $m$  est la masse,  $\rho$  la masse volumique,  $g$  l'accélération et  $f$  le coefficient de friction de la particule dans le milieu.

Le nombre de Péclet devient donc :

$$Pe = m_{particule} \left( 1 - \frac{\rho_{liquide}}{\rho_{particule}} \right) \frac{ag}{Df}$$

ou  $a$  est le diamètre de la particule (en considérant qu'elle est sphérique)

Selon la loi de diffusion de Nernst-Einstein, le coefficient de diffusion d'un objet au repos et sans turbulence est relié au coefficient de friction comme suivant :

$$Df = kT$$

Où  $k$  est la constante de Boltzman et  $T$  la température.

On obtient donc :

$$Pe = m_{particule} \left( 1 - \frac{\rho_{liquide}}{\rho_{particule}} \right) \frac{ag}{kT}$$

Un diamètre critique «  $a_c$  » peut donc être obtenu quand le nombre de Péclet est égal à 1 et défini donc le passage à la précipitation. Si on considère que la particule est sphérique, ce diamètre est facilement calculable. Un ordre de grandeur du diamètre critique peut donc être estimé pour les particules d'asphaltènes à 1  $\mu\text{m}$ . Cependant, ce calcul est applicable dans le cas de particule sphérique à l'équilibre et clairement ce n'est pas le cas pour les particules d'asphaltènes. Cette estimation donne, tout de même, un bon ordre de grandeur des floccs au seuil de précipitation.

#### 2.4.1 Mesure du seuil de floculation des asphaltènes

Le seuil de floculation correspond à l'apparition des premiers floccs. Il a lieu dans des conditions où un brut asphalténique est déstabilisé par le changement des paramètres tels que la température, la pression ou la composition.

Le plus souvent on étudie la floculation induite par changements compositionnels. Le seuil de floculation est défini comme la quantité minimale de diluant qu'il faut ajouter à une quantité déterminée de produit pétrolier pour provoquer le début de floculation d'asphaltènes. L'addition d'un solvant paraffinique de faible masse moléculaire provoque la précipitation des asphaltènes en laissant les maltènes en solution.

La connaissance du seuil de floculation est un outil primordial pour caractériser la stabilité d'un brut. De nombreuses méthodes expérimentales permettant de détecter ce seuil ont été développées durant les dernières années.

La détection du seuil de floculation peut se faire par observation directe : en déposant un mélange huile solvant sur un papier filtre et regardant après évaporation si un dépôt s'est formé, par microscopie en regardant directement le mélange (mais cette méthode peut présenter des erreurs du fait de l'évaporation du solvant pendant l'observation). On peut aussi utiliser la technique basée sur la diffusion de la lumière (**Fuhr et al, 1991**) soit par opacimétrie en étudiant l'intensité transmise par la solution huile solvant ou par

néphélométrie en mesurant le ratio entre la lumière diffusée à 90° et la lumière transmise (**Rahmaniand et al, 2005**) mais aussi des mesures par fluorescence (**Goncalves et al (2004)**). On peut citer comme autres méthodes la résonance magnétique nucléaire (RMN) (**Prunelet et al, 2004**), les mesures de tensions interfaciales (**Vuong, 1985**) et de conductivité électrique (**Fotland et al, 1993**) et de filtration (**Rassamdana et al, 1996**).

Toutes ces méthodes sont utilisées pour des mélanges huile solvant, d'autres méthodes ont aussi été proposées pour détecter le seuil de floculation lors de la déplétion d'une huile de réservoir. Il s'agit le plus souvent de méthodes optiques ou de méthode par filtration. On peut citer les travaux de **Jamaluddin et al (2001)** qui ont utilisé la lumière infrarouge (1600nm) et mesuré la transmission du signal pendant la déplétion de l'huile. Avec cette technique ils peuvent observer la floculation puis la redissolution des asphaltènes durant le process. La méthode utilisant la filtration pour observer la floculation consiste à mélanger un fluide aux conditions de pressions et de température du réservoir et filtrer ce fluide à ces conditions pour mesurer le pourcentage d'asphaltènes floculée (**Verdier (2006)**). D'autres méthodes peuvent être employées pour déterminer la floculation dans un fluide de réservoir, par exemple la mesure de la conductivité électrique (**Fotland, 1996**) et de la résonance acoustique (**Jamaluddin et al, 1998**) et la gravimétrie (**Jamaluddin et al (2001)**). **Negahban et al (2003)** ont utilisé un microscope à haute pression pour l'observation de la taille des asphaltènes agrégés pendant la déplétion.

#### **2.4.2 Modélisation de la précipitation des asphaltènes**

Le développement des modèles de précipitation d'asphaltènes est basé principalement sur deux descriptions différentes d'asphaltènes en solutions: (1) les asphaltènes et les résines sont considérés en tant qu'entités moléculaires dissoutes dans le pétrole brut ; et (2) les molécules d'asphaltènes et de résine forment des agrégats de résine/asphaltènes et d'asphaltènes-asphaltènes dispersés dans une huile.

Les modèles correspondant à la description (1) peuvent être classifiés dans trois catégories différentes.

La première catégorie emploie une approche moléculaire de solubilité (**Mannistu et al, 1997**) pour décrire un fluide contenant des asphaltènes. Le fluide est décrit comme mélange d'asphaltènes et de solvant à l'état liquide. Les propriétés thermodynamiques peuvent être calculées en utilisant la théorie de Flory-Huggins avec le paramètre solubilité de Hildebrand.

La deuxième catégorie correspond aux modèles basés sur des équations d'état cubiques (EOS) (**Kohse et al, 2000**). Dans ce modèle, le fluide contenant les asphaltènes est décrit comme un mélange à plusieurs éléments, où le composant le plus lourd est décomposé en deux composants : un composé qui ne précipite pas (faisant référence aux micelles d'asphaltènes/résine), et un composé qui précipite formant la phase asphalténique.

La troisième catégorie peut être représentée par le modèle développé par **Ting et al (2003)** où les asphaltènes sont traités comme des molécules dont la taille et les interactions de van der Waals régissent le comportement de phase des asphaltènes. Les propriétés thermodynamiques sont calculées grâce à une version modifiée de (SAFT) développée par **Chapman et al (1990)**.

Dans la description (2), le fluide est caractérisé par trois composants : les asphaltènes, les résines et le solvant. Plusieurs modèles utilisent cette représentation. On peut citer, par exemple, le modèle thermodynamique colloïde (**Leontaritis et Mansoori, 1987**) où la précipitation des asphaltènes est modélisée par un équilibre entre les résines absorbées dans les asphaltènes et les résines présentes dans le solvant, le modèle de SAFT-McMillan-Mayer développé par **Wu et al (1998)** où les asphaltènes et les résines sont décrits comme des composés dissouts dans un solvant.

A l'heure actuelle, l'utilisation du modèle SAFT s'est répandue du fait de son efficacité pour prédire le comportement de phase de ces systèmes. Parmi toutes les variantes de ce modèle, SAFT-VR (variable range) est celui qui fournit une meilleure description des propriétés thermodynamiques des systèmes.

## **2.5 Problématique Industrielle liée à la présence d'asphaltènes**

Durant l'extraction, les asphaltènes peuvent précipiter et se déposer dans le réservoir ce qui entraîne une réduction de la perméabilité de l'espace poreux. Cela affecte aussi la mouillabilité (**Cuiec (1984)**). En outre, la forte teneur en asphaltènes élève la viscosité des huiles et réduit donc leur mobilité.

Au cours du transport, le mélange de différentes huiles dans le même réseau peut mener à la précipitation des asphaltènes (Figure I-18). Le dépôt de ces asphaltènes réduit les canalisations et peut conduire à terme à une obstruction complète des pipelines.



Figure I-18 Canalisation bouchée par un dépôt d'asphaltènes

Les bénéfices économiques liés à l'exploitation du brut dépendent de sa composition chimique. Plus le brut a une teneur forte en asphaltènes (18-22%) et plus son coût est élevé du fait des difficultés d'extraction et de raffinage, le bénéfice économique diminue notamment.

D'un point de vue environnemental, la production d'huile lourde nécessite l'utilisation de grandes quantités d'eau qui doivent être retraitées après production.

### 2.5.1 Solutions apportés

#### 2.5.1.a Enveloppe de phase des asphaltènes

De nombreux travaux (**Jamaluddin et al (2002)**) ont permis de déterminer une enveloppe de phase des asphaltènes. Cette enveloppe (Figure I-19) est délimitée par les lignes noires en pointillées. La zone de risque de précipitation des asphaltènes (hachurée en rouge) se trouve entre les deux courbes d'enveloppe de phase, zone où se trouve la courbe de bulle. Plus l'écart entre la pression réservoir initiale et la pression de bulle est grand, plus le fluide va potentiellement subir une expansion volumique monophasique importante, ce qui se traduit par une baisse de son pouvoir solvant envers la fraction lourde asphalténique. En dessous de la pression de bulle, le gaz est libéré, la densité de l'huile augmente. Le pouvoir solvant de la phase liquide vis-à-vis des asphaltènes augmente à nouveau. Ce comportement explique que la précipitation des asphaltènes peut intervenir au sein du réservoir alors que rien n'apparaît en surface (baisse de l'indice de productivité apparemment inexplicable). La présence de la courbe de bulle dans l'enveloppe de phase des asphaltènes est à l'origine de l'idée reçue suivante : les asphaltènes précipitent au point de bulle. Il faut souligner que c'est une erreur d'appréciation car la précipitation peut avoir lieu bien avant.

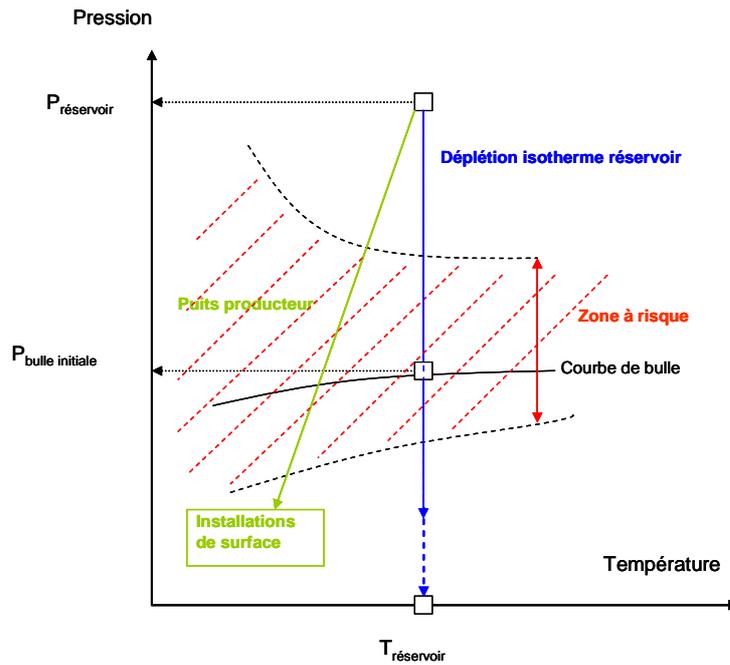


Figure I-19 Représentation de la zone d'instabilité des asphaltènes pendant la production

La pression de bulle est cependant utilisée dans le monde pétrolier pour déterminer les risques de précipitation. Pour cela un degré de sous-saturation du fluide, défini par la différence entre la pression réservoir et la pression de bulle, est utilisé. Ce degré de sous-saturation associé à la mesure de la masse volumique in situ du fluide permet de cartographier les fluides sur un graphe appelé diagramme de Boer (1995) (Figure I-20).

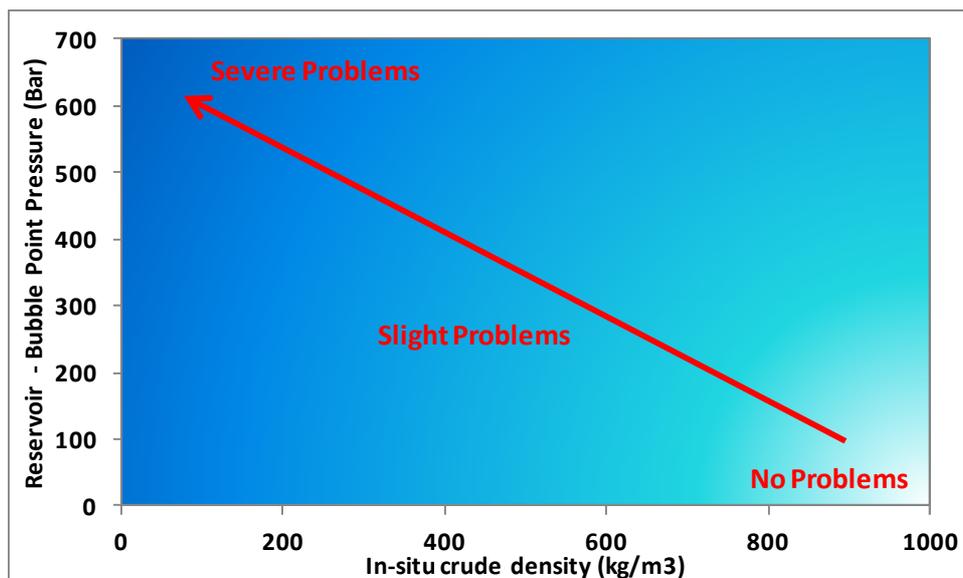


Figure I-20 Diagramme de Boer

Le diagramme **de Boer (1995)** indique que les problèmes liés à la précipitation des asphaltènes apparaissent aussi bien sur un fluide de concentration en asphaltènes de plusieurs pourcents que sur une huile très légère (concentration massique en asphaltène de l'ordre de 0,2%).

Une des méthodes de prévention possible est le maintien d'une pression élevée dans le réservoir pour rester hors de la zone à risques. Mais l'application de cette méthode a forcément un fort impact sur le taux de récupération, sur la productivité et sur le coût de la production. Elle n'est donc pas toujours possible. De plus, cette méthode ne permet pas d'éviter le problème de dépôts dans les puits et dans les installations de surface.

L'injection d'additifs contenant des dispersants d'asphaltènes au fond ou en tête de puits permet également de prévenir l'accumulation de dépôts dans les tubings et dans les installations de surfaces. Pour pouvoir injecter des dispersants dans les puits, il est cependant nécessaire d'anticiper cette possibilité au moment du design des puits et le coût d'un tel système peut être très significatif, ce qui peut potentiellement changer l'économie d'un projet. C'est pourquoi, la prévision des risques est un élément clé, notamment en offshore ou encore quand la survie des puits coûteux ou complexes est en jeu.

Il a été observé, à de nombreuses reprises, l'absence de bouchage de puits ou de réduction de productivité malgré l'évidence du franchissement des conditions de précipitation des asphaltènes dans les puits. Les conditions thermodynamiques de précipitation ne sont en effet pas les seules clés de la flowassurance. La cinétique de précipitation d'une part, et la compétition entre le dépôt et l'arrachage d'autre part, jouent également un rôle primordial. Augmenter la vitesse et le cisaillement des fluides dans les conduites de production peut, en effet, dans certains cas diminuer les risques de formation de dépôts.

## 2.6 Conclusion

Nous avons, dans cette partie, fait un état des lieux des informations sur les asphaltènes disponibles dans la littérature scientifique. Ce chapitre nous a permis de faire le point sur les propriétés physiques des asphaltènes. En effet, si nous voulons décrire thermodynamiquement une huile lourde, il est obligatoire de prendre en compte la partie asphalténique qui représente environ 15% en masse du fluide. De cette étude nous avons une vision plus précise sur les asphaltènes. Ceux sont les molécules les plus polaires et les plus lourdes du pétrole. Elles sont composées de cycles aromatiques et de chaînes aliphatiques et nous pouvons dire, même si suivant la méthode expérimentale utilisée la valeur varie fortement, que la molécule d'asphaltène a une masse molaire de l'ordre de 750 g/mol. De plus, un mécanisme d'agrégation des asphaltènes a été défini et ce mécanisme se fait sur plusieurs échelles de taille. Tout d'abord, les molécules d'asphaltènes (monomères) s'auto-associent pour former des nano-agrégats d'une taille de l'ordre de 20Å. Ensuite ces nano-agrégats s'associent pour former des clusters. Ces clusters sont polydisperses.

# *Chapitre II*

## *Notion de Thermodynamique*

### **1 Introduction**

Un rappel sur les équilibres de phase liquide vapeur de mélange binaire puis complexe sera fait dans cette partie. Afin de modéliser le comportement de ces systèmes complexes sous pression, des modèles mathématiques sont nécessaires. Un rappel sur les différentes équations d'états cubiques utilisées dans le monde pétrolier sera ainsi faite. Les fluides pétroliers sont des mélanges complexes à multicomposants ce qui impose l'utilisation de corrélation pour déterminer les propriétés critiques utilisées dans les équations d'états. Un récapitulatif des différentes corrélations développées ces dernières années sera donc fait. Cette partie s'appuie sur l'ouvrage de **Vidal** et le cours de **Montel**.

### **2 Les équilibres Liquide - Vapeur**

#### **2.1 Variance et règle des phases**

Parmi les variables nécessaires à la définition d'un système, on distingue les variables extensives qui sont dépendantes de la quantité de matière et les variables intensives également appelées variables d'état qui sont indépendantes de la quantité de matière. La température, la pression, la densité ou encore la composition des phases sont des variables intensives caractérisant un système tandis que le volume et la masse totale sont des variables extensives. On définit la variance (ou nombre de degrés de liberté) d'un système comme étant le nombre de variables intensives indépendantes décrivant ce système.

C'est la règle des phases de **Gibbs (1899)** qui permet de calculer la variance ( $v$ ) d'un système connaissant le nombre de constituants ( $C$ ) du mélange et le nombre de phases ( $\phi$ ). Cette règle s'écrit de la façon suivante :

$$v = C + 2 - \phi$$

Prenons l'exemple d'un système binaire en équilibre liquide – vapeur. On a donc  $C = 2$  et  $\phi = 2$ . La variance du système est donc de deux, ce qui signifie qu'il faut se fixer deux variables intensives indépendantes (T et P par exemple) afin de pouvoir définir l'état intensif du système biphasé. Pour un mélange en équilibre liquide – vapeur, la variance du système est donc égale au nombre de constituants du mélange. Généralement, pour un calcul d'équilibre liquide – vapeur, les variables d'état retenues sont la température du mélange, sa pression et la composition des deux phases ( $x_i$  et  $y_i$ ).

Ainsi, pour un mélange à C constituants, un calcul d'équilibre liquide – vapeur consiste à déterminer les  $2C + 2$  variables intensives suivantes : T, P,  $x_i$ ,  $y_i$  (i variant de 1 à C) avec  $x_i$  et  $y_i$  les fractions molaires du constituant i dans la phase liquide et la phase vapeur, respectivement. Il s'agit de fixer C variables intensives et de calculer les C + 2 manquantes. C + 2 équations seront donc nécessaires à la résolution du problème. Les conditions thermodynamiques d'équilibre liquide – vapeur fourniront C équations tandis que les deux dernières seront fournies par un bilan de matière sur les deux phases en équilibre.

## **2.2 Les mélanges binaires**

Dans cette partie, il sera défini plusieurs termes et notions qui seront utilisés par la suite. Les diagrammes utilisés dans cette partie sont purement illustratifs. On ne traitera ici que de systèmes binaires en équilibre liquide – vapeur. La représentation isotherme ou isobare des mélanges n'est possible que pour le cas particulier des mélanges binaires. Ces mélanges étant de loin les plus étudiés, nous détaillerons ces représentations. Les mélanges dont le nombre de constituants excède deux (ex : fluides pétroliers) sont représentés dans le plan (P, T) à composition fixée.

### **2.2.1 Diagramme isotherme et diagramme isobare**

La description d'un mélange nécessite la connaissance de la température, de la pression et de la composition. Nous illustrerons ici les changements de phase d'un système binaire théorique évoluant dans un premier temps à température constante (diagramme isotherme) puis à pression constante (diagramme isobare).

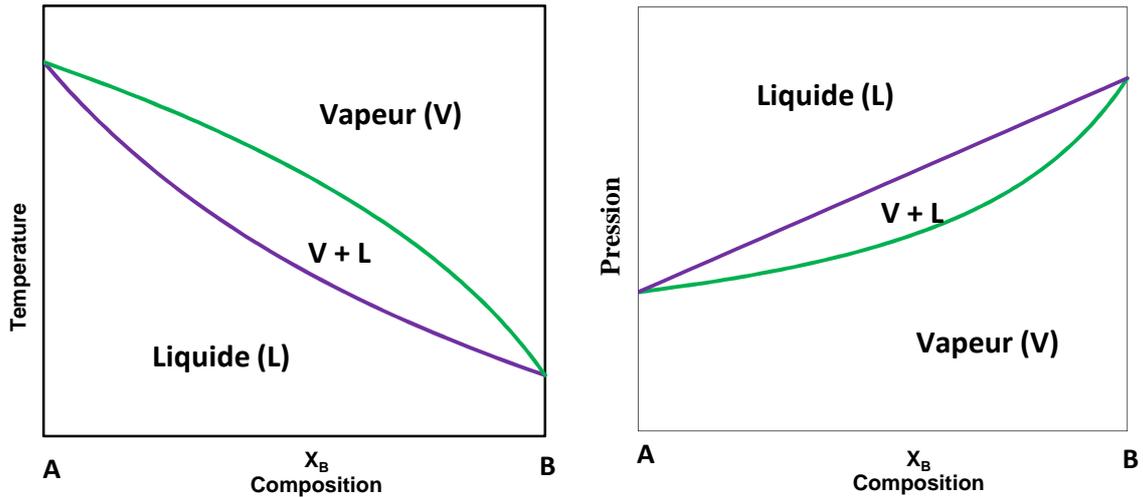


Figure II-1 Diagramme Binaire isotherme et isobare

Un diagramme isobare correspond au tracé de l'équilibre liquide – vapeur du système binaire considéré à pression constante. La température est portée en ordonnée. Un diagramme isotherme correspond au tracé de l'équilibre du même système à température constante avec la pression en ordonnée. Sur les deux graphiques, l'abscisse correspond aux compositions, c'est-à-dire la fraction molaire de l'un des constituants en phase liquide ( $x_1$ ). L'indice 1 sera attribué au constituant le plus volatil (température d'ébullition la plus basse) du mélange. Les fractions molaires du second constituant se déduisent par cette équation  $1 = x_1 + x_2$ .

Sur les deux graphiques de la Figure II-1, la portion du diagramme où le système est monophasique liquide est repérée par un L et la partie correspondant à un système monophasique vapeur est indiquée par un V. La courbe violette est appelée courbe de bulle ou d'ébullition et la courbe verte est appelée courbe de rosée. Ces deux courbes délimitent la zone d'équilibre liquide – vapeur (zone diphasique), indiquée L + V. Cette zone est également souvent appelée fuseau d'équilibre liquide – vapeur.

### 2.2.2 Point de bulle et point de rosée

On appelle pression de bulle d'un mélange de composition donnée, à température donnée, la pression pour laquelle le système est à l'état de liquide bouillant c'est-à-dire formé d'une phase liquide en équilibre avec une bulle de gaz. De même, on appelle température de bulle d'un mélange de composition donnée, à pression donnée, la température pour laquelle le système est à l'état de liquide bouillant. Par extension, en diagramme isotherme comme en diagramme isobare, un point de la courbe de bulle est appelé point de bulle.

On appelle pression de rosée d'un mélange de composition donnée, à température donnée, la pression pour laquelle le système est à l'état de vapeur saturante c'est-à-dire formé d'une phase vapeur en équilibre avec une goutte de liquide. De même, on appelle température de rosée d'un mélange de composition donnée, à pression donnée, la température pour laquelle le système est à l'état de vapeur saturante. Par extension, en diagramme isotherme comme en diagramme isobare, tout point de la courbe de rosée est appelé point de rosée.

### **2.2.3 Point critique et lieu des points critiques**

Lorsque la température du mélange considéré devient supérieure à la température critique de l'un des constituants, le fuseau d'équilibre liquide – vapeur ne s'étend plus sur la gamme complète de composition. Les courbes de bulle et de rosée ne se rejoignent plus sur l'axe mais en un point critique de mélange liquide – vapeur.

Au point critique, les compositions des deux phases sont identiques et leurs propriétés le sont également. Il est possible de représenter le lieu des points critiques d'un système dans le plan  $T - x$  ;  $P - x$  ou encore dans le plan  $P - T$ .

### **2.2.4 Condensation rétrograde et vaporisation rétrograde**

En représentation isotherme ou isobare, lorsque le fuseau d'équilibre liquide – vapeur est détaché de l'un des axes représentatifs des corps purs, à une composition donnée, celui ci peut ne présenter aucun point de bulle et deux points de rosée. Ce phénomène est appelé condensation rétrograde. Il implique qu'à la température ou à la pression considérée, le mélange ne peut pas être monophasique liquide. Le même mécanisme est représenté sur un diagramme P-T (Figure II-2) :

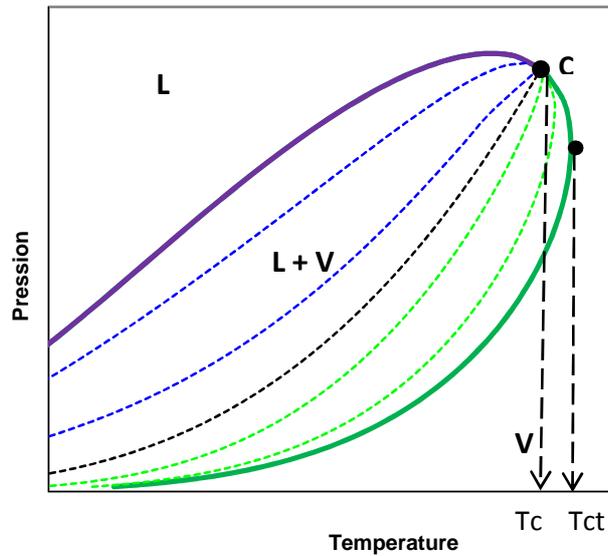


Figure II-2 Condensation rétrograde en représentation P - T

L'enveloppe de la Figure II-2 ci-dessus met en évidence l'existence d'un maximum en température de la courbe de rosée (maxcondentherme). La zone de condensation rétrograde se situe donc entre la température critique du mélange  $T_c$  et la température du maxcondentherme  $T_{ct}$  car entre ces deux points le mélange possède deux points de rosée et aucun point de bulle.

Si des systèmes binaires présentent de tels phénomènes, il en va de même pour les systèmes multiconstituants et parfois de manière beaucoup plus significative.

### 2.2.5 Azéotropie

Les diagrammes isothermes et isobares présentés jusqu'ici montrent une évolution monotone de la température de bulle (ou de rosée) à pression constante et de la pression de bulle (ou de rosée) à température constante en fonction de la composition du mélange. Il peut en être autrement. En effet, les courbes de bulle et de rosée de certains systèmes binaires présentent un extremum commun. On parle alors d'azéotropie pour ces systèmes.

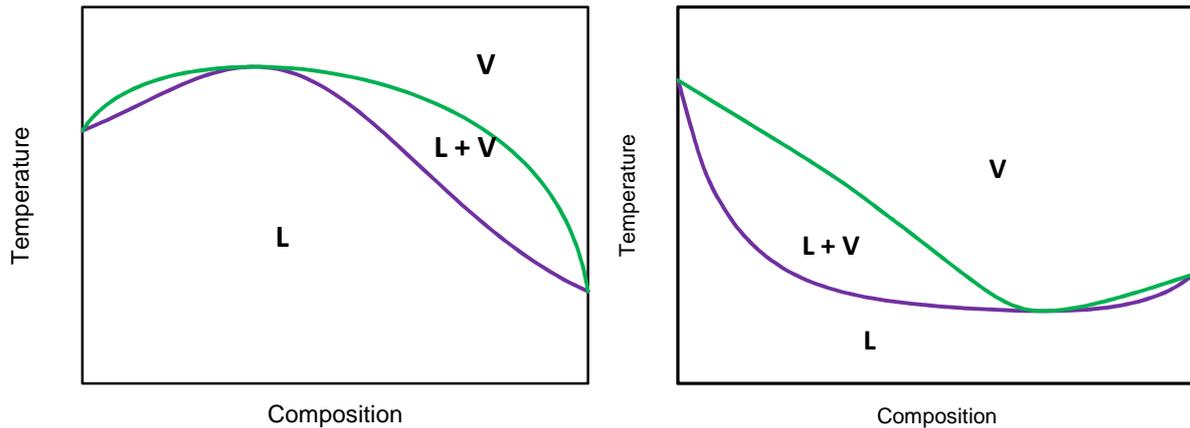


Figure II-3 Représentation d'azéotropie négative et positive

En représentation isobare, la température de bulle et la température de rosée sont identiques tandis qu'en représentation isotherme, la pression de bulle et de rosée sont identiques. Le phénomène d'azéotropie est fréquent pour des mélanges dont les constituants ont des volatilités voisines ainsi que pour des mélanges présentant de fortes déviations à l'idéalité. En isotherme, l'extremum des pressions de bulle et de rosée est le plus souvent un maximum, on parle d'azéotrope à maximum ou d'azéotrope positif. Plus rarement, pour des systèmes présentant des déviations négatives à l'idéalité, l'extremum est un minimum des pressions de bulle et de rosée, on parle alors d'azéotrope à minimum ou d'azéotrope négatif.

### 2.2.6 Classification des ELV des mélanges binaires

Une classification des diagrammes de phase (Figure II-4) en six classes a été proposée par **Van Konyenburg et Scott (1980)**.

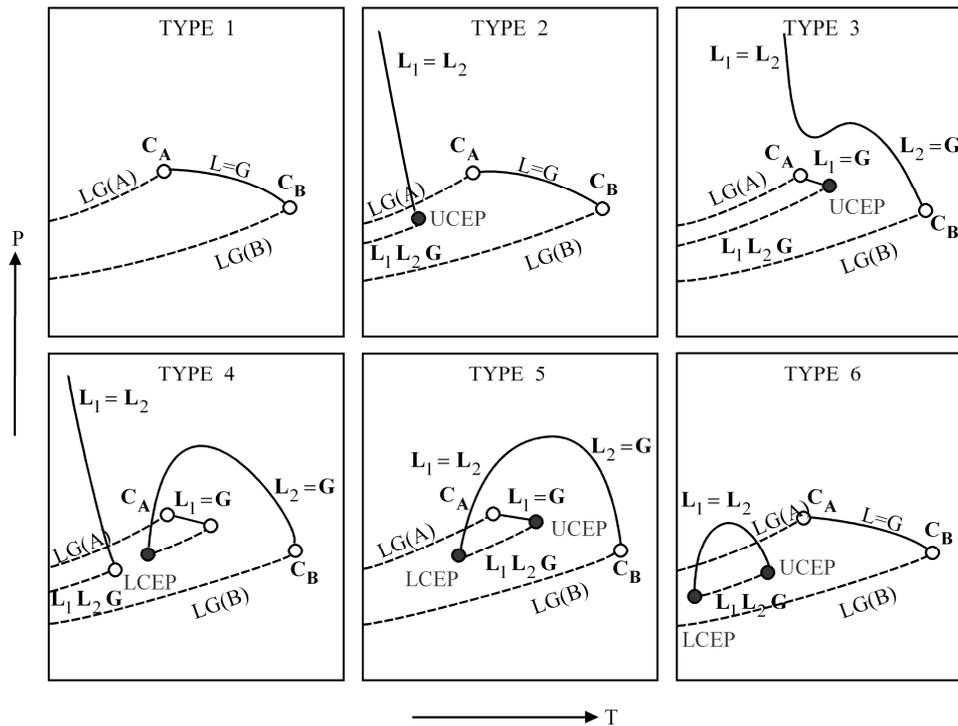


Figure II-4 Classification des diagrammes de phases selon Van Konyenburg et Scott

### 2.2.6.a Comportement de type I

Dans ce type de systèmes, le lieu des points critiques reliant le point critique du composé CA (composé le plus volatil) au composé CB forme une ligne continue. Au-dessus de cette ligne, le système est monophasique liquide. Ce diagramme est caractéristique du comportement des phases d'un mélange binaire dont les constituants ont des propriétés chimiques et critiques similaires. Il y a absence d'équilibre liquide liquide L-L

### 2.2.6.b Comportement de type II

Ce type de comportement est similaire à celui de type I, excepté la présence d'une immiscibilité L-L à basse température. Dans ces conditions, les composés A et B ne sont pas miscibles en toute proportion à l'état liquide. L'intersection entre la courbe  $L_1=L_2$  et la courbe d'équilibre triphasique  $L_1-L_2-V$  forme un point critique terminal supérieur (UCEP).

### 2.2.6.c Comportement de type III

Ce type de comportement est caractéristique pour des mélanges binaires ayant une importante zone d'immiscibilité L-L. La courbe  $L_1=L_2$  se déplace vers les températures

élevées et interfère avec la courbe critique  $L_2=G$ . Cette courbe critique débute ainsi du point critique du constituant B (le moins volatil) et s'étend vers les hautes pressions : la nature de cet équilibre passe continument d'un équilibre L-V à L-L. La deuxième courbe critique débute du point critique CA et s'étend vers l'UCEP à l'intersection avec la courbe d'équilibre L1-L2-V.

#### *2.2.6.d Comportement de type IV*

Ce type de comportement similaire au type II à basse température de par la présence d'une immiscibilité L-L. Toutefois dans ce type, l'intersection de la courbe d'équilibre triphasique L1-L2-V avec la courbe d'immiscibilité forme ainsi un premier point critique UCEP. La courbe critique débutant en CB, s'achève au point critique terminal inférieur (LCEP) à l'intersection avec la courbe d'équilibre L1-L2-V. La deuxième courbe critique débute du point critique CA et s'étend vers l'UCEP à l'intersection avec la courbe d'équilibre L1-L2-V.

#### *2.2.6.e Comportement de type V*

Ce type de comportement est similaire au type IV, excepté qu'il n'existe pas d'immiscibilité à basse température. Ainsi, les deux phases liquides coexistent seulement entre les points critiques LCEP et UCEP situés sur la courbe d'équilibre L1-L2-V.

#### *2.2.6.f Comportement de type VI*

Les diagrammes binaires de ce type possèdent deux courbes critiques. L'une relie les deux points critiques CA et CB des deux constituants. La deuxième courbe critique relie les points critiques LCEP et UCEP. En dessous de cette courbe, la zone délimitée par la courbe d'équilibre L1-L2-V forme une enveloppe d'immiscibilité L-L alors qu'au-dessus, il y a miscibilité.

### **2.3 Les mélanges complexes : les fluides pétroliers**

Dans cette partie, nous nous intéresserons seulement aux équilibres Liquides Vapeurs (il peut y avoir aussi présence d'un équilibre Liquide Liquide L-L et Liquide Liquide Vapeur L-L-V). Pour les systèmes multicomposants comme ces fluides, le comportement de phase ne

peut être donné qu'en représentation P-T. Le diagramme P-T de ces fluides montre, comme dans le cas d'un mélange binaire, une région appelée enveloppe de phase où coexiste une phase liquide et vapeur. Le plus souvent, le diagramme est de la forme suivante (Figure II-5) :

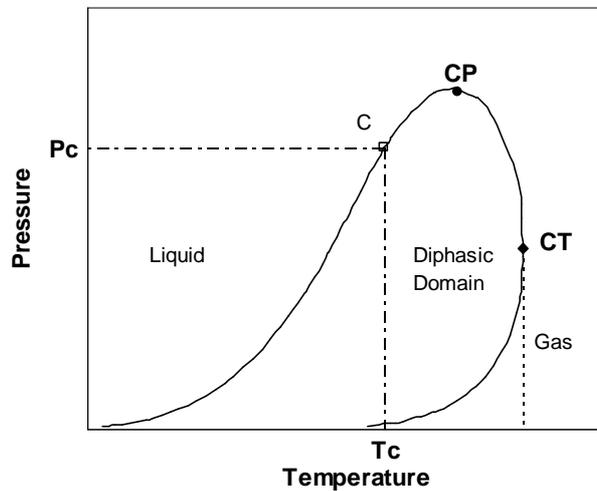


Figure II-5 Diagramme de phase d'un mélange

où C correspond au point critique du mélange, CP est la pression maximale (cricondenbar) et CT la température maximale (cricondentherme).

Le point critique peut occuper des positions extrêmement diverses sur l'enveloppe de phase selon la composition du mélange.

### 2.3.1 Diagramme de phase d'un fluide de réservoir

Dans le diagramme P-T, la nature du fluide dépend de l'endroit où se trouve le point critique. Si le point critique est situé du côté droit de la température de réservoir le fluide est de type huile, s'il est situé sur la gauche, il est de type gaz. Malheureusement ce critère ne peut pas être appliqué facilement. Il est très difficile de placer le point critique expérimentalement et beaucoup de fluides de réservoir ont un diagramme de phase de type III sans point critique sur la branche supérieure.

On appelle fluide de réservoir, les fluides allant des gaz naturels aux huiles lourdes. Chaque type de fluide a un diagramme correspondant. Ci-dessous, les diagrammes P-T des différents fluides pétroliers (Figure II-6) :

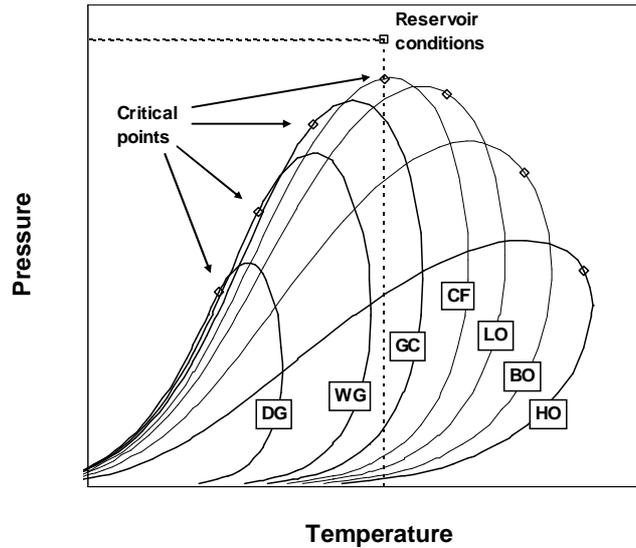


Figure II-6 Classification des fluides de réservoirs par diagramme de phase P - T

Les fluides de type gaz (DG gaz sec, WG gaz humides, GC gaz à condensats) ont des points critiques situés à gauche de la température de réservoir tandis que les fluides de type huile (LO huile légère, HO huile lourde) ont le point critique à droite. Les fluides critiques (CF) ont une température de réservoir égale à la température critique.

Les fluides de réservoir peuvent être saturés ou sous saturés aux états de réservoir. Saturé signifie que la pression de saturation (point de condensation ou point de bulle) est égale à la pression de réservoir à la température de réservoir. La Figure II-7, ci-dessous, montre deux huiles dont l'une huile 1 est saturée aux conditions réservoir et l'autre huile 2 est sous saturée.

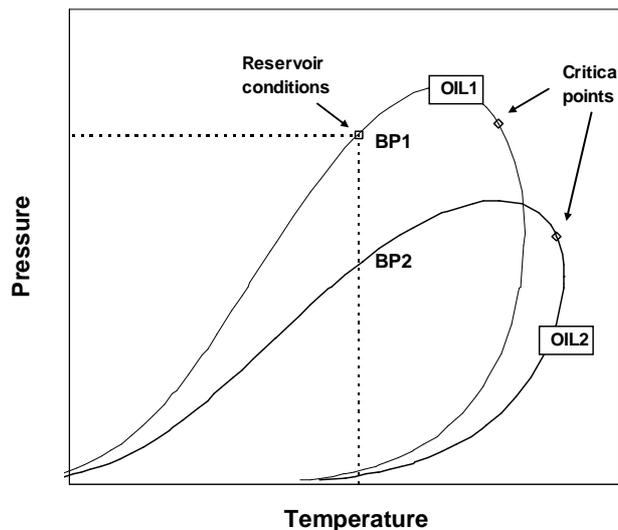


Figure II-7 Diagramme de phase P - T de deux huiles

Une présentation des fluides pétroliers de type gaz et huile va être représentée ci-dessous.

### 2.3.1.a Les gaz

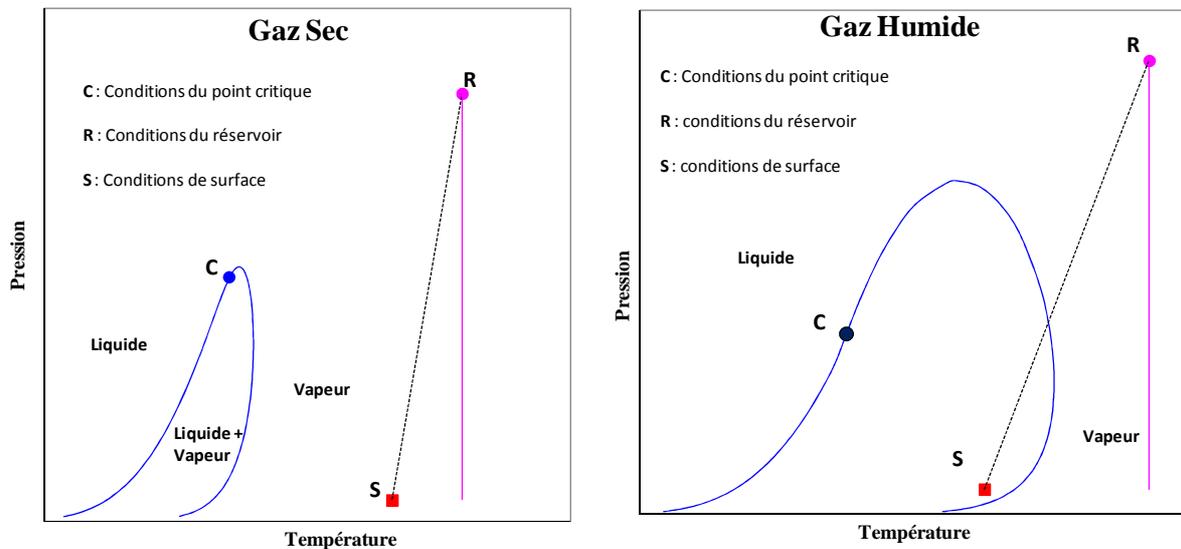


Figure II-8 Diagramme P-T d'un gaz sec et d'un gaz humide

Un gaz sec n'engendre aucune production d'huile, aussi bien dans les conditions de réservoir qu'en surface. Les deux points correspondant à chacune de ces conditions ainsi que le passage de l'un à l'autre sont situés à l'extérieur de l'enveloppe de phases. Les gaz secs sont essentiellement composés de méthane.

Un gaz est humide s'il apparaît au cours de sa production une phase liquide. Dans les conditions de réservoir, le fluide est monophasique gaz mais les chutes de pression et de température le conduisant aux conditions de surface entraînent la production d'huile.

### 2.3.1.b Les huiles

Les huiles, dont la température critique est supérieure à la température d'équilibre du réservoir sont différenciées selon le volume de gaz que leur production engendre. Les huiles peuvent se trouver à l'origine dans le réservoir dans des conditions de saturation ; à savoir que l'équilibre est à la pression de bulle du fluide, signifiant que tout le gaz est en solution, dissout dans l'huile. Toute chute de pression entraînera le mélange dans un état diphasique avec une vaporisation.

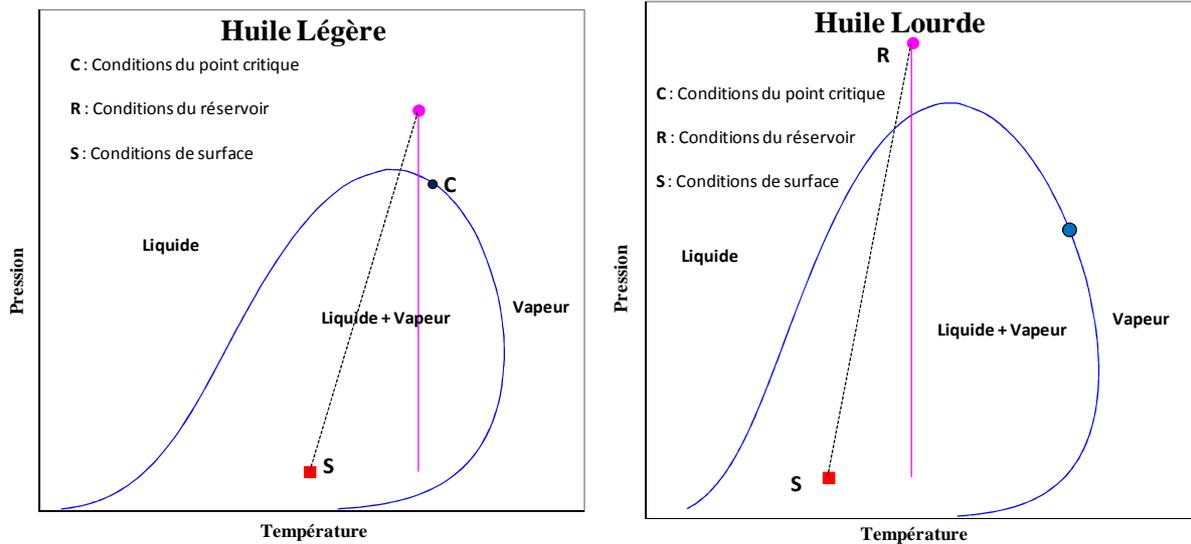


Figure II-9 Diagramme P-T d'une huile légère et d'une huile lourde

Les huiles légères appartiennent à la famille des huiles comportant le plus de composés volatiles, avec par conséquent, une température critique relativement proche de la température d'équilibre du réservoir. Les huiles produisent plus de 200 volumes de gaz par volume de liquide stocké dans les conditions de surface (15°C, pression atmosphérique).

Une huile lourde est, comme son nom l'indique, relativement riche en composés lourds. Contenant peu de composés volatils en solution, sa température critique est de ce fait relativement élevée et 80 % du liquide dans les conditions de fond est récupéré dans les bacs de stockage dans les conditions de surface ; on parle alors d'huile à faible contraction.

### 3 Modélisation des équilibres de phases : les Equations d'Etat (EOS)

Les équations d'état représentent une expression mathématique reliant la température, la pression, le volume et la quantité de matière pour un corps pur ou un mélange :

$$f(T, P, v, n) = 0$$

L'intérêt d'utiliser des équations d'états est de pouvoir corréler les données expérimentales des équilibres de phases et de prévoir leur comportement. Il existe plusieurs types d'équations regroupées en trois principales catégories : les modèles issus de l'équation du Viriel, les modèles issus de l'équation de van der Waals et enfin les modèles issus d'une approche moléculaire (SAFT).

### 3.1 Le modèle de van der Waals

Le premier modèle thermodynamique qui a permis de représenter le comportement des gaz est le modèle du gaz parfait. Ce modèle postule que l'interaction entre les molécules assimilées à des masses ponctuelles est nulle. Son écriture est la suivante :

$$Pv = RT$$

Dans cette équation,  $P$  est la pression,  $T$  la température,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $v$  représente le volume molaire du gaz. Cette équation se limite à la phase gazeuse et aux basses pressions.

**Van der Waals (1873)** a modifié ce modèle en prenant en compte le volume propre des molécules et les interactions intramoléculaires et a développé une nouvelle équation:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Avec  $a$  le paramètre d'attraction et  $b$  le covolume.

Elle correspond à l'équilibre de deux forces opposées, une répulsive représentée par le terme  $RT/(V-b)$  et l'autre attractive ( $-a/V^2$ ). La force répulsive, prépondérante aux très fortes densités, se traduit par la présence d'un volume exclu lors du contact de deux molécules,  $b$  appelé covolume. Au niveau de la force attractive, le paramètre  $a$  caractéristique du fluide intervient pour prendre en compte les interactions moléculaires à longue distance.

La détermination de  $a$  et  $b$  s'effectue au point critique avec :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0$$

Cette équation a été l'une des premières à traduire l'existence d'une transition de phase liquide-vapeur et à rendre compte de l'existence d'un point critique.

Malheureusement, la simplicité de l'équation ne permet pas de fournir une représentation quantitative acceptable des propriétés thermodynamique et en particulier de la pression de saturation. Des modifications sont donc nécessaires pour améliorer les prédictions.

## 3.2 Les équations d'états cubiques

Les équations d'états cubiques correspondent à de simples améliorations de l'équation de van der Waals. Parmi ces équations, nous ne présenterons que les équations d'états les plus utilisées, celle de Redlich Kwong Soave et de Peng Robinson (SRK et PR).

### 3.2.1 L'équation d'état cubique SRK

**Redlich et Kwong (1949)** ont proposé une nouvelle équation d'état comprenant une modification du terme d'attraction de l'équation de van der Waals et une dépendance du paramètre  $a$  par rapport à la température.

Cette équation prend la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)}$$

Avec

$$a(T) = \Omega_a \frac{R^2 T_C^2}{P_C \sqrt{T_r}} \quad \text{et} \quad b = \Omega_b \frac{RT_C}{P_C}$$

$$\Omega_a = 0.42748 \quad ; \quad \Omega_b = 0.08664 \quad \text{et} \quad T_r = \frac{T}{T_C}$$

Cette équation constitue une amélioration de celle de van der Waals, notamment concernant les masses volumiques calculées mais la pression de vapeur des corps purs est encore mal restituée et le calcul des équilibres de phase liquide-vapeur des systèmes multiconstituants n'est pas satisfaisant.

Afin de pallier aux problèmes, **Soave (1972)** a modifié le terme attractif en faisant intervenir une fonction dépendant de la température de façon à améliorer le calcul des tensions de vapeur. La nouvelle fonction  $a(T)$  est la suivante :

$$a(T) = a_c \alpha(T)$$

$$\text{Avec } a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \quad \text{et} \quad \alpha(T) = \left[ 1 + m(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2$$

$\Omega_a$  reste inchangé (0.42748) et  $m = 0.480 + 1.574\omega - 0.175\omega^2$

Le paramètre  $m$ , ou facteur de forme, est propre au constituant considéré. Il dépend du facteur acentrique «  $\omega$  » du constituant. L'introduction de ce facteur ajoute un troisième paramètre à l'équation.

Cette modification a permis une amélioration du calcul de la pression de vapeur des corps purs mais pas à la densité des phases liquides

### 3.2.2 L'équation d'états PR

L'équation d'état de Peng-Robinson est l'équation d'état cubique la plus couramment utilisée en thermodynamique chimique. En effet, elle reste une équation d'état assez simple et qui fournit de bons résultats.

**Peng et Robinson (1976)** ont proposé une nouvelle équation (PR76). Dans cette équation, le terme d'attraction est aussi modifié comme dans l'approche de Soave. L'équation PR76 est de la forme suivante :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{(v^2 + 2vb - b^2)}$$

Avec  $a(T) = a_c \alpha(T)$      $\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_R})]^2$

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{et} \quad b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$$

$$\Omega_a = 0.457235529 \quad \text{et} \quad \Omega_b = 0.0777960739$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

Puis en 1978, la forme définitive de l'équation d'état de Peng Robinson fut fixée (PR78).

Cette modification ne touche que le calcul du paramètre  $m$  en fonction du facteur acentrique.

Ainsi

$$\text{Si } \omega < 0.49 \quad m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$\text{Sinon} \quad m = 0.379642 + 1.48503\omega - 0.164423\omega^2 + 0.01666\omega^3$$

Dans le Tableau 1 ci-dessous, les différents paramètres des équations d'états.

<i>Equation</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	$\Omega_a$	$\Omega_b$	$Z_c$
<b>vdW</b>	$\frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c}$	$\frac{1 RT_c}{8 P_c}$			$\frac{P_c v_c}{RT_c} = 0.375$
<b>SRK</b>	$\Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$\Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$	0.42748	0.08664	1/3
<b>PR</b>	$\Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$	$\Omega_b \frac{RT_c}{P_c}$	0.45724	0.0778	0.3074

Tableau 1 Paramètres des différentes EOS

Nous utiliserons dans la suite de ce travail, l'équation PR78 pour le calcul des équilibres de phase des différents mélanges. Cette équation, comme celle de SRK, est une équation à trois paramètres ( $T_c$ ,  $P_c$  et  $\omega$ ).

**Schmidt et Wenzel (1980)** ont donné une expression générale des équations cubiques :

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v^2 + ubv + wb^2}$$

Avec les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $u$  et  $w$  donné dans le Tableau 2 :

<i>Equation d'état</i>	<i>u</i>	<i>w</i>
vdW	0	0
SRK	1	0
PR	2	-1

Tableau 2 Paramètres pour les EOS

On parle d'équations d'états cubiques car en factorisant par le facteur de compression  $Z$ , toutes les équations peuvent se mettre sous la forme d'un polynôme d'ordre 3. Par exemple, l'expression cubique de l'équation de Peng Robinson est :

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0$$

Avec  $Z = \frac{PV}{RT}$ ,  $A = \frac{aP}{R^2 T^2}$  et  $B = \frac{bP}{RT}$

Les équations utilisées dans cette partie (vdW, SRK et PR78) sont des équations à trois paramètres. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés critiques du corps purs ( $T_c$ ,  $P_c$ ) et de son facteur de forme  $\omega$ .

Le facteur acentrique est calculé à partir de l'équation d'**Edminster (1955)** :

$$\omega = \frac{3 \log(P_c)}{7 \left( \frac{T_c}{T_b} - 1 \right)} - 1$$

avec  $P_c$  pression critique (en Bar) et  $T_c$  et  $T_b$  respectivement température critique et température d'ébullition (en K).

### 3.2.3 Translation de volume

L'équation d'état de **Peng et Robinson (1978)** fut modifiée par plusieurs chercheurs, notamment **Peneloux et al (1982)**. Cette équipe a montré qu'il était possible de corriger les volumes sans modifier le calcul des pressions de saturation, en appliquant à l'équation d'état une translation le long de l'axe des volumes. Les calculs de toutes les propriétés dans lesquelles intervient le volume seront alors faits avec un pseudo volume.

$$\tilde{v} = v + c$$

Avec  $c$  = volume shift, représentant la translation de volume, exprimé en litre.mol<sup>-1</sup>.

et  $v$  = volume calculé par EoS

Cette approche conduit à l'écriture de l'équation d'état cubique générale corrigée :

$$P = \frac{RT}{\tilde{v} - \tilde{b}} - \frac{a(T)}{\tilde{v}(\tilde{v} + \gamma\tilde{b})}$$

Il existe des translations de volume dépendant de la température comme celles de **Chou et Prausnitz (1989)** ou **Ji et Lempe (1997)** mais nous ne les utiliserons pas, car elles mènent à un comportement physique impossible dans la zone des fortes densités.

## 3.3 Règles de mélange

Les équations d'état cubiques sont principalement utilisées dans l'industrie pétrolière pour la modélisation des équilibres de phases L-V des mélanges à plusieurs constituants. Pour déterminer les propriétés d'un mélange, on utilise les mêmes équations d'état que les corps

purs auquel on adjoint des règles de mélange pour déterminer le terme d'attraction  $a$  et le covolume  $b$  du mélange. La règle de mélange la plus utilisée est celle de van der Waals :

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$$

$$b = \sum_i b_i x_i$$

Avec respectivement  $x_i$ ,  $x_j$ ,  $a_i$ ,  $a_j$ ,  $b_i$  et  $b_j$  les fractions molaires et les termes attractifs et répulsifs des composés purs  $i$  et  $j$  ;  $k_{ij}$  est le paramètres d'interactions binaires.

### 3.4 Le paramètre d'interaction binaire $k_{ij}$

Le paramètre d'interaction binaire est introduit afin de prendre en compte les phénomènes physiques négligés par l'équation d'état et par les règles de mélanges. Mais il est plus généralement utilisé comme valeur d'ajustement. Il a une valeur généralement proche de zéro et doit rester strictement inférieur à l'unité.

Il existe plusieurs corrélations permettant de déterminer ce paramètre suivant le type de mélange étudié. En effet pour les mélanges d'hydrocarbures, **Chueh et Prausnitz (1967)** ont développé une corrélation applicable aux mélanges paraffiniques utilisant les volumes critiques. **Stryjek (1990)** proposa une corrélation dépendante de la température pour les mélanges d'alcanes linéaires.

Pour des mélanges contenant du dioxyde de carbone, **Graboski et al (1978)** ont développé un coefficient dépendant des paramètres de solubilité, **Kato et al (1981)** ont développé une corrélation prenant en compte le facteur acentrique d'alcane et la température

Récemment une corrélation à partir de la méthode de contribution de groupe a été développée par **Péneloux et al (1989,1991)**. Cette corrélation prend en compte les groupes constituant le mélange ainsi que la température :

$$k_{ij} = \frac{-\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk}) (\alpha_{il} - \alpha_{jl}) A_{kl} \left( \frac{298.15}{T} \right)^{\left( \frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} - \left( \frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j} \right)^2}{2 \frac{\sqrt{a_i(T) a_j(T)}}{b_i b_j}}$$

Avec  $T$  la température en K,  $N_g$  le nombre total de groupes ( $N_g=12$ ).  $k$  et  $l$  sont deux groupes différents.  $\alpha_{ik}$  correspond à la fraction de la molécule  $i$  occupée par le groupe  $k$ .  $A_{kl}$  et  $B_{kl}$  sont

des paramètres constants que l'on peut qualifier de paramètres d'interaction de groupes. On a  $A_{kl} = A_{lk}$  et  $B_{kl} = B_{lk}$  et  $A_{kk} = A_{ll} = B_{kk} = B_{ll} = 0$

L'utilisation de l'équation d'état PR avec ce modèle de  $k_{ij}$  porte le nom de modèle PPR78 (predictive 1978, Peng-Robinson equation of state) (Jaubert et al (2004,2005) ; Vitu et al (2006)).

## 4 Propriétés critiques et facteur acentrique

Nous venons de voir que pour résoudre les équations d'états cubiques (PR78 et SRK) nous avons besoin de connaître les paramètres  $T_c$ ,  $P_c$  et  $\omega$  des corps purs. Or, pour les fluides pétroliers et encore plus particulièrement pour les huiles lourdes, les propriétés critiques et le facteur acentrique au-dessus de C7 sont inconnus.

Plusieurs corrélations ont été développées pour prédire ces propriétés. Etant à l'origine utilisées pour les hydrocarbures légers, elles sont utilisées en prédiction pure pour établir une première estimation des propriétés critiques des composés de haut poids moléculaire.

### 4.1 Corrélations de Sancet

La corrélation de Sancet (2007) ne dépend que de la masse molaire  $M_w$  de la coupe, ce qui la rend simple. Cependant, cette corrélation peut donner des problèmes puisque des fractions ayant des mêmes  $M_w$  n'ont pas nécessairement les mêmes propriétés.

La corrélation de Sancet est la suivante :

$$T_c = -778.5 + 383.5 \ln(M_w - 4.075)$$

$$T_b = 194 + 0.001241 T_c^{1.869}$$

$$P_c = 82.82 + 653 \exp(-0.007427 M_w)$$

Où  $T_c$  est la température critique en degré Rankine ( $^{\circ}\text{R}$ ),  $T_b$  est la température d'ébullition,  $M_w$  est la masse molaire en g/mol et  $P_c$  est la pression critique en psia.

Pour obtenir le facteur acentrique, la corrélation d'Edmister peut être utilisée :

$$\omega = \frac{3 \log_{10}(P_c / 14.7)}{7 \frac{T_c}{T_b} - 1} - 1$$

Où  $\omega$  est le facteur acentrique,  $T_c$  et  $T_b$  sont en  $^{\circ}\text{R}$ , et  $P_c$  en psia.

## 4.2 Corrélation de Lee-Kesler

La corrélation développée par **Lee-Kesler (1976)** nécessite la connaissance de la température d'ébullition et de la masse volumique de chaque coupe.

La température critique est donnée par la relation suivante :

$$T_c = 341.7 + 811SG + (0.4244 + 0.1174SG)T_b + (0.4669 - 3.2623SG)10^5 / T_b$$

La pression critique est calculée comme suivant :

$$\ln P_c = 8.3634 - 0.0566 / SG - (0.24244 + 2.2898 / SG + 0.11857 / SG^2)10^{-3} T_b \\ + (1.4685 + 3.648 / SG + 0.47227 / SG^2)10^{-7} T_b^2 - (0.42019 + 1.6977 / SG^2)10^{-10} T_b^3$$

Enfin le calcul de la masse molaire est calculé par :

$$M_w = -12272.6 + 9486.4 SG + (4.6523 - 3.3287 SG)T_b \\ + (1 - 0.77084SG - 0.02058SG^2)(1.3437 - 720.79 / T_b)10^7 / T_b \\ + (1 - 0.80882SG + 0.02226SG^2)(1.8828 - 181.98 / T_b)10^{12} / T_b^3$$

Avec  $T_b$  et  $T_c$  en °R,  $P_c$  en psia,  $M_w$  en g/mol.

## 4.3 Corrélation de Twu

La corrélation de **Twu (1984)** permet d'obtenir les propriétés critiques des paraffines. C'est une corrélation simple à utiliser mais qui présente des problèmes au niveau des paraffines lourdes.

On obtient la température critique à l'aide de la température d'ébullition grâce à l'équation suivante :

$$T_c(Teb) = \frac{Teb}{0.533272 + 0.191017 \cdot 10^{-3} \cdot Teb + 0.779681 \cdot 10^{-7} \cdot Teb^2 - 0.284376 \cdot 10^{-10} \cdot Teb^3 + \frac{0.959468 \cdot 10^{28}}{Teb^{13}}}$$

avec  $Teb, T_c$  en °R (Rankine)

Pour le calcul de la pression critique et du volume critique, on doit définir une nouvelle variable pour simplifier le calcul :

$$\alpha = 1 - \frac{Teb}{T_c}$$

$$P_c(\alpha) = (3.83354 + 1.19629 \cdot \alpha^{0.5} + 34.8888 \cdot \alpha + 36.1952 \cdot \alpha^2 + 104.193 \cdot \alpha^4)^2$$

avec  $P_c$  en psia

$$V_c(\alpha) = \frac{1}{\left(1 - (0.419869 - 0.505839 \cdot \alpha - 1.56436 \cdot \alpha^3 - 948.7 \cdot \alpha^{14})^8\right)}$$

avec  $V_c$  en  $\text{ft}^3 \text{lb}^{-1} \text{mol}^{-1}$

#### 4.4 Corrélation de Riazi Daubert

La méthode de **Riazi et Daubert (1980)** permet d'obtenir, grâce à une équation empirique, les différentes propriétés critiques du fluide ( $M_w$ ,  $T_c$ ,  $P_c$ , et  $V_c$ ) à partir de la température d'ébullition  $T_{eb}$  et de la densité  $d$  en modifiant les coefficients de l'équation (Tableau 3).

$$X = a \cdot T_{eb}^b \cdot d^c$$

<b>X</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>
<b>Mw (g/mol)</b>	4.57E-05	2.1962	-1.0164
<b>Tc (°R)</b>	24.2787	0.58848	0.3596
<b>Pc (psia)</b>	3.13E+09	-2.3125	2.3201
<b>Vc (ft<sup>3</sup> lb<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)</b>	7.52E-03	0.2896	-7.6666

Tableau 3 Paramètre de la corrélation de Riazi-Daubert

#### 4.5 Contributions de groupes

Les méthodes de contribution de groupe se basent sur la structure de la molécule qui est décomposée en plusieurs groupes fonctionnels auxquels sont attribués des contributions bien particulières.

##### 4.5.1 Méthode de Joback

Les propriétés critiques sont d'un grand intérêt car elles apparaissent dans de nombreuses équations d'état. Beaucoup d'auteurs ont donc tenté de mettre en place des méthodes permettant d'estimer ces valeurs (température critique, pression critique et volume critique), à commencer par **Lydersen (1950)**. Une trentaine d'années plus tard, Joback (1984-1987) a ré-évalué les contributions de groupes de premier ordre établies par Lydersen et a ajouté plusieurs groupes fonctionnels. De nouvelles valeurs de contributions de groupes ont ainsi été déterminées. Les relations suivantes ont alors été proposées

$$T_C = T_b \left[ 0.584 + 0.965 \sum N_k(t_{ck}) - (\sum N_k(t_{ck}))^2 \right]^{-1}$$

$$P_C = \left[ 0.113 + 0.0032 N_{\text{atomes}} - \sum N_k(p_{ck}) \right]^{-2}$$

$$V_C = 17.5 + \sum N_k(v_{ck})$$

Avec  $t_{ck}$ ,  $p_{ck}$  et  $v_{ck}$  les contributions de groupes pour la détermination respectivement de  $P_c$ ,  $T_c$  et  $V_c$

$N_k$ : nombre de groupes de type  $k$  dans la molécule

$N_{\text{atomes}}$ : nombre d'atomes dans la molécule

Le point d'ébullition,  $T_b$ , nécessaire à l'évaluation des températures critiques peut être une valeur expérimentale ou bien une valeur calculée.

$$T_f = 122 + \sum N_k(t_{fk})$$

$$T_b = 198 + \sum N_k(t_{bk})$$

Avec  $t_{fk}$  et  $t_{nk}$  les contributions de groupes.

#### 4.5.2 Méthode de Constantinou Gani

Souvent, les méthodes de contribution de groupes ne parviennent pas à distinguer les différentes formes isomériques de composés similaires. **Constantinou et Gani (1994)** ont donc proposé une méthode alternative. Chaque propriété est définie par une fonction qui inclut des groupes de premier ordre et des groupes de deuxième ordre. Les auteurs ont ainsi démontré qu'en tenant compte d'un nombre plus important de données relatives à la structure moléculaire d'une substance, il est possible d'améliorer significativement la précision de certaines grandeurs thermodynamiques concernant des composés purs.

Les relations suivantes permettent d'évaluer les propriétés critiques  $T_c$ ,  $P_c$  et  $V_c$

$$T_C = 181.128 \ln \left[ \sum N_k(t_{c1k}) + \sum M_j(t_{c2j}) \right]$$

$$P_C = \left[ \sum N_k(p_{c1k}) + \sum M_j(p_{c2j}) + 0.10022 \right]^{-2} + 1.3705$$

$$V_C = -0.00435 + \left[ \sum N_k(v_{c1k}) + \sum M_j(v_{c2j}) \right]$$

Où  $N_k$  nombre de groupe de 1<sup>er</sup> ordre de type  $k$  dans la molécule

$M_j$  nombre de groupe du 2<sup>nd</sup> ordre de type  $j$  dans la molécule

$t_{c1k}, p_{c1k}, v_{c1k}$  : contribution de groupes de 1<sup>er</sup> ordre

$t_{c2k}, p_{c2k}, v_{c2k}$  : contribution de groupes de 2<sup>nd</sup> ordre

Les températures de fusion et d'ébullition sont calculées selon :

$$T_f = 102.425 \ln \left[ \sum N_k (t_{f1k}) + \sum M_j (t_{f2j}) \right]$$

$$T_b = 204.359 \ln \left[ \sum N_k (t_{b1k}) + \sum M_j (t_{b2j}) \right]$$

$t_{f1k}, t_{b1k}$ : contribution de groupes de 1<sup>er</sup> ordre

$t_{f2j}, t_{b2j}$ : contribution de groupes de 2<sup>nd</sup> ordre

#### 4.5.3 Méthode de Marrero Gani

En 2011, **Marrero et Gani (2001)** ont amélioré la méthode précédente en rajoutant une contribution du 3eme groupe afin de mieux prendre en compte la structure de la molécule.

Les relations suivantes permettent d'évaluer les propriétés critiques (Température d'ébullition  $T_b$ , Température critique  $T_c$  et Pression critique  $P_c$ ) :

$$\exp(T_b / T_{b0}) = \sum N_i T_{bi} + w \sum M_j T_{bj} + z \sum O_k T_{bk}$$

$$\exp(T_c / T_{c0}) = \sum N_i T_{ci} + w \sum M_j T_{cj} + z \sum O_k T_{ck}$$

$$(P_c - P_{c1})^{-0.5} - P_{c2} = \sum N_i P_{ci} + w \sum M_j P_{cj} + z \sum O_k P_{ck}$$

Ou  $N_i$  nombre de groupe de 1<sup>er</sup> ordre de type  $i$  dans la molécule

$M_j$  nombre de groupe du 2<sup>nd</sup> ordre de type  $j$  dans la molécule

$O_k$  nombre de groupe du 3<sup>eme</sup> ordre de type  $k$  dans la molécule

$T_{ci}, T_{bi}, P_{ci}$  : contribution de groupes de 1<sup>er</sup> ordre

$T_{cj}, T_{bj}, P_{cj}$ : contribution de groupes de 2<sup>nd</sup> ordre

$T_{ck}, T_{bk}, P_{ck}$ : contribution de groupes de 3<sup>eme</sup> ordre

Avec :

Paramètres	Valeur
$T_{b0}$	222.543 K
$T_{c0}$	231.239 K
$P_{c1}$	5.9827 bar
$P_{c2}$	0.108998 bar <sup>-0.5</sup>

Tableau 4 Constantes Corrélation Marrero Gani

## **5 Conclusion**

L'étude des modèles thermodynamiques nous a conduit à utiliser comme équation d'état cubique celle de Peng Robinson. En effet, cette équation du fait de ces qualités à prédire le comportement des équilibres liquide vapeur est la plus utilisée dans le monde pétrolier.

# *Chapitre III*

## *Etude des Asphaltènes en solution*

### **1 Caractérisation Thermo-Physique des Asphaltènes en Solution**

#### **1.1 Introduction**

Le but de cette partie est d'obtenir des propriétés thermophysiques d'asphaltènes en solution dans du toluène en régime dilué (concentration massique inférieure à 10%). Pour cela, nous allons récupérer des asphaltènes sur trois huiles différentes et étudier leur masse volumique et viscosité ainsi que la vitesse du son de ces mélanges. Les différentes données pourront nous apporter des informations sur la structure des asphaltènes. Afin d'avoir un système de référence, les mêmes mesures seront effectués sur des mélanges polystyrènes toluène. Nous utiliserons des polystyrènes ayant des masses molaires proches de celle de la molécule d'asphaltènes (500 et 1100 g/mol).

#### **1.2 Protocole d'extraction des Asphaltènes**

Le principe d'extraction des asphaltènes est d'utiliser la faible solubilité des asphaltènes dans un alcane léger ajouté en grande quantité à l'huile brute. Une fois les asphaltènes précipités, l'excédent de solvant doit être évaporé. Un des paramètres important à choisir est la nature du solvant. En effet, les différentes définitions des asphaltènes prennent comme référence le pentane ou l'heptane. Les quantités d'asphaltènes extraits étant très différentes selon l'alcane utilise (**Branco et al (2001)**), il a été choisi d'effectuer les deux types d'extraction.

Outre le type de solvant, il convient également de choisir le ratio solvant/huile utilisé pour faire précipiter les asphaltènes. La littérature montre que le choix de ce ratio impacte fortement la masse d'asphaltènes extraits. En effet, selon **Wang et Buckley (2007)**, un

maximum de récupération (avec pentane, hexane et heptane) est obtenu lorsque le ratio est autour de 20 :1. D'autre part, certains auteurs (**Branco et al (2001)**) ont montré qu'il existait un ratio minimum de 10 volumes (pour pentane, hexane et heptane) pour un volume d'huile en deçà duquel l'extraction des asphaltènes n'est pas considérée comme totale.

D'autres paramètres comme la taille du filtre utilisé pour récupérer les asphaltènes, le mélangeage de la solution solvant/brut, le temps de repos avant filtration peuvent avoir un effet important sur le résultat de l'extraction. La littérature reporte une grande disparité de ces paramètres (**Rajagopal et al(2004)**, **Alboudwarej et al (2002)**).

Le protocole d'extraction des asphaltènes retenu ici est le suivant :

- Ajout de 1/20 volumes de solvant (pentane) à un volume d'huile.
- Mélange dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes.
- Repos pendant 16 heures.
- Filtration sur filtres de porosité contrôlée, sous léger vide.

Les produits et matériaux utilisés pour ces expériences sont :

- Pentane (qualité analytique, Prolabo).
- Heptane (qualité analytique, Prolabo).
- Filtres PTFE (porosité 5  $\mu\text{m}$ , Mittex).
- Pompe à vide.
- Système filtrant compose d'une fiole à vide et d'un support filtrant Mittex.

Nous extrairons trois asphaltènes provenant de trois huiles différentes, une d'Angola (AsphD), une de la Mer Baltique (AsphO) et une du Kazakhstan (AsphZ).

Cette extraction a été faite grâce aux travaux de Thèse de **Flesinski (2011)** au sein du Laboratoire des Fluides Complexes.

### **1.3 Préparation des Echantillons**

Nous allons dans ce paragraphe présenter la technique qui nous a permis d'obtenir les échantillons qui seront utilisés par la suite.

Nous préparons tout d'abord un mélange de base de concentration de 10% massique en asphaltènes dans du toluène. Nous mettons ce mélange à agiter (agitation magnétique par

barreau aimanté) pendant une semaine (éviter tous phénomène de cinétique). Une fois ce mélange homogène ; agrégats d'asphaltènes dissout dans le toluène, nous en prélevons la moitié pour faire un nouveau mélange à 5% massique en rajoutant du toluène. Nous répétons ce procédé jusqu'au mélange à 1.25% massique. Nous obtenons donc 5 mélanges à concentrations différentes (10, 5, 2.5, 1.25 et 0% massiques en asphaltènes).

$$x_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_0}$$

avec  $x_1$  la fraction massique de la phase dispersée,  $m_1$  et  $m_0$  respectivement la masse de la phase dispersée (Asphaltènes ou Polystyrènes) et de la phase continue (Toluène).

Nous procédons de même pour les mélanges Polystyrènes + Toluène.

Nous mesurons les différentes masses à l'aide d'une balance de chez *Denver Instrument (modèle S-403)* avec comme incertitude  $\Delta m = 0.001$  g. L'incertitude absolue sur la fraction massique est donc de l'ordre de  $\Delta x_1 = 0.0001$ .

Les polystyrènes ainsi que le toluène (*ref : 244511-anhydrous, 99.8%*) ont été obtenus chez *Sigma Aldrich* (Tableau 5).

Polystyrène	Mw (g/mol)	réf
Poly <sub>500</sub>	520	81401
Poly <sub>1000</sub>	1110	81402

Tableau 5 Référence Polystyrènes

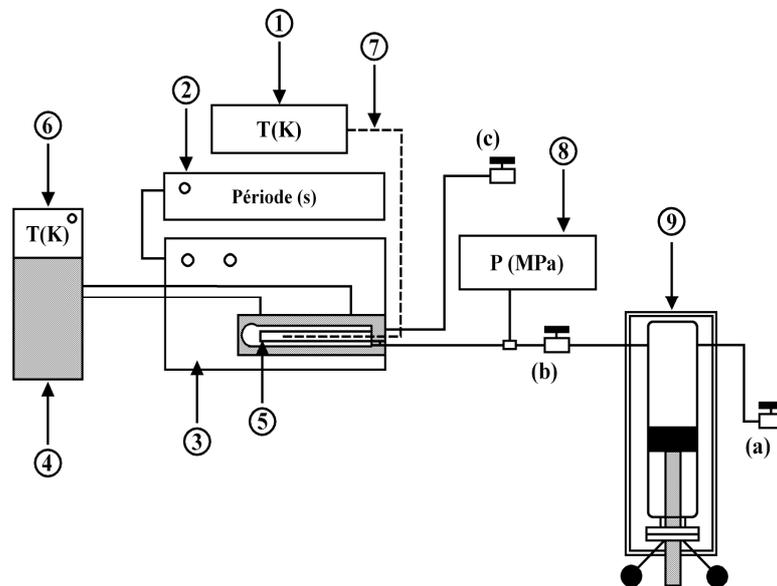
## 1.4 Mesures de la masse volumique apparente

Il existe différentes techniques permettant de mesurer la masse volumique d'un mélange. Nous pouvons citer comme exemple le Pycnomètre qui permet de déterminer la masse volumique d'un fluide à P et T donnés, à partir de la mesure de la masse exacte de fluide contenue dans une cellule de volume précisément connu. Pour notre part, nous avons utilisé dans notre travail une technique basée sur la mesure de la période d'oscillation d'un tube vibrant.

Il s'agit d'un densimètre à tube vibrant *Anton Paar (512P)* effectuant aussi bien des mesures à pression atmosphérique que sous pression pour une gamme de température de 25 à

80°C. Le principe de ce dispositif réside dans l'évaluation de la fréquence des oscillations d'un diapason résultant d'une excitation imposée. Le fluide est maintenu à la pression voulue à l'aide d'une pompe, et est contenu à l'intérieur d'un tube en U, appelé diapason, d'un volume de quelques centimètres cube, qui est disposé à l'intérieur d'un cylindre à double paroi de verre scellé aux deux extrémités et rempli d'un gaz de haute conductivité thermique. L'ensemble est thermostaté à l'aide d'un bain à circulation d'huile de silicone, permettant de réguler la température au centième de degré. La partie électronique de l'appareil comporte un système d'excitation du diapason entraînant la mise en vibration de façon non amortie, ainsi qu'une horloge à quartz (fréquencemètre) mesurant le temps correspondant au nombre présélectionné de périodes (temps affiché en unité de  $10^{-6}$  secondes).

Sur la figure ci-dessous, nous avons schématisé l'ensemble du dispositif expérimental de détermination des masses volumiques.



**Figure III-1 Ensemble expérimental de détermination des masses volumiques**

(1) Thermomètre digital AOIP 5207, (2) Fréquence mètre, (3) DMA 512 P, (4) Bain à circulation de liquide caloporteur, (5) Diapason, (6) Thermostat JULABO, (7) Sonde Pt 100, (8) Cellule Tampon, (9) Manomètre HBM, (10) Pompe à piston, (a, b, c) Vannes

Dans ce type de dispositif, la masse volumique du fluide est corrélée au carré de la période, les deux constantes permettant son calcul étant déterminées à l'aide de la méthode d'étalonnage de **B.Lagourette et al (1992)**. Le principe consiste à mesurer la masse volumique de l'échantillon liquide à partir de la mesure de la période d'oscillation du tube d'acier en forme de U qui le contient. Le tube a un volume interne  $V_0(P, T)$  inconnu ainsi qu'une masse  $M_0$  inconnue mais fixe.

Ce diapason est rempli avec le fluide à étudier de masse volumique  $\rho$  (à P, T données) puis l'ensemble est excité de façon non amortie. Le phénomène peut être modélisé par un corps de masse M que l'on fait osciller sans frottement à l'extrémité d'un ressort dont le coefficient de raideur C, constant, est celui du diapason.

La fréquence propre de l'oscillateur à un degré de liberté étant définie par :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M_0 + \rho V_0}}$$

La période des oscillations est :

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{M_0 + \rho V_0}{C}}$$

D'où :

$$\tau^2 = \frac{4\pi^2}{C} (M_0 + \rho V_0)$$

On en déduit alors la masse volumique  $\rho$  de l'échantillon à partir de la mesure de  $\tau$  sous la forme :

$$\rho = A(P, T)\tau^2 + B(P, T)$$

$$\text{Avec : } A(P, T) = \frac{C(P, T)}{4\pi^2 V_0(P, T)} \quad \text{et} \quad B(P, T) = -\frac{M_0}{V_0(P, T)}$$

A et B sont des constantes de l'appareil qui peuvent théoriquement être déterminées en mesurant les périodes  $\tau_1$  et  $\tau_2$  avec deux produits de masses volumiques connues  $\rho_1$  et  $\rho_2$  pour chaque couple (P, T). Cependant, il est difficile de trouver pour tous les couples (P, T) de nos domaines expérimentaux ( $1 < P < 70 \text{ MPa}$ ,  $293.15 < T < 373.15 \text{ K}$  pour le DMA 512P) des valeurs précises mesurées de la masse volumique de deux corps de référence. Seule la masse volumique de l'eau (**G.S Kell et E.Whalley, 1975**) est donnée tous les 10K et tous les 5MPa dans le domaine qui nous intéresse, avec la précision de l'ordre de  $10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$ . Pour d'autres corps comme le benzène et le cyclohexane, les valeurs de la masse volumique sont données par la littérature (**T.F. Sun et al, 1987**) avec une précision légèrement moindre, mais pour certaines températures et pressions seulement. Ces données de base sont insuffisamment nombreuses pour procéder à l'étalonnage complet, à l'évaluation de A et B pour tout couple (P, T) appartenant aux intervalles rappelés ci-dessus.

Le constructeur de l'appareil, constatant que  $A$  et  $B$  varient faiblement avec la pression, conseille de considérer ces paramètres indépendants de  $P$  et de chercher exclusivement leurs variations avec  $T$ .

Supposant donc les paramètres  $A$  et  $B$  invariants avec  $P$ , il avait été remarqué, par **B.Lagourette et al (1992)** (après avoir mesuré les périodes d'oscillation de l'eau, du benzène et du cyclohexane) que les différences pouvaient atteindre 0.8% entre les valeurs déduites de la période  $\tau$  et celles publiées dans la littérature. Ces écarts sont beaucoup trop élevés au niveau d'un étalonnage pour être tolérés. Ils ont aussi constaté que ces écarts augmentent régulièrement avec la pression, indépendamment de l'échantillon.

Pour leur méthode d'étalonnage ils admettent que seul le coefficient  $B$  présente des valeurs significatives avec la pression, le facteur  $A$  étant assimilé à une fonction de la température uniquement. Dans ces conditions, il suffit de connaître le comportement volumétrique en  $P$  et  $T$  d'un seul corps de référence (et nous avons choisi pour référence l'eau). Il est néanmoins nécessaire de mesurer la période d'oscillation pour un second corps connu mais uniquement en fonction de la température. Ils ont choisi de mesurer à toute température la période du diapason après y avoir effectué un vide poussé ( $<10^{-4}$ Pa, obtenu à l'aide d'une pompe à vide auxiliaire). La masse volumique de l'air à  $P=0.1$  MPa étant de l'ordre de  $10^{-3}$  g.cm<sup>-3</sup>, sa valeur à une pression inférieure à  $10^{-4}$  MPa est très largement inférieure à  $10^{-5}$ g.cm<sup>-3</sup>. De plus, comme  $V_{\text{int}}(P,T) \approx V_{\text{int}}(T)(1+eP)$  où  $e$  est le coefficient d'expansion de la cellule, ils ont admis que  $B(0,T) = B(0.1\text{MPa},T)$  car  $e$  est très petit.

Combinant la relation  $\rho = A(T)\tau^2 + B(P,T)$  appliquée à l'eau et au vide, ils parviennent à l'équation suivante utilisée pour le calcul des masses volumiques  $\rho$ :

$$\rho(P,T) = \frac{\rho_{\text{eau}}(0.1\text{MPa},T)}{\tau_{\text{eau}}^2(0.1\text{MPa},T) - \tau_{\text{vide}}^2(T)} \left[ \tau^2(P,T) - \tau_{\text{vide}}^2(T) \right] + \Delta(P,T)$$

$$\text{Avec } \Delta(P,T) = \rho_{\text{eau}}(P,T) - \frac{\rho_{\text{eau}}(0.1\text{MPa},T)}{\tau_{\text{eau}}^2(0.1\text{MPa},T) - \tau_{\text{vide}}^2(T)} \left[ \tau_{\text{eau}}^2(P,T) - \tau_{\text{vide}}^2(T) \right]$$

L'équation devient alors :

$$\rho(P,T) = \rho_{\text{eau}}(P,T) + \rho_{\text{eau}}(0.1\text{MPa},T) \left[ \frac{\tau^2(P,T) - \tau_{\text{eau}}^2(P,T)}{\tau_{\text{eau}}^2(0.1\text{MPa},T) - \tau_{\text{vide}}^2(T)} \right]$$

L'utilisation pratique de cette formule exige la connaissance de  $\rho_{eau}(P,T)$ . Comme déjà indiqué, on peut utiliser les valeurs données par **G.S. Kell et E.Whalley (1975)**.

#### 1.4.1 Précision des mesures

Compte tenu des incertitudes sur la température ( $\pm 0.1K$ ), sur la pression ( $\pm 0.05MPa$ ), et de la très bonne précision avec laquelle le DMA 512 mesure la période, on peut estimer que l'incertitude absolue sur la détermination des masses volumiques est de l'ordre de  $10^{-4}g.cm^{-3}$  excepté à  $P = 0.1MPa$  où elle est estimée inférieure à  $3.10^{-5} g.cm^{-3}$ . Ceci correspond à l'estimation réalisée par **D.Papaoannou et al (1993)** avec un appareillage identique.

#### 1.4.2 Résultats

L'objectif de cette partie est de mesurer la masse volumique apparente de différents mélanges contenant des asphaltènes dissouts dans du toluène pour différentes fractions massiques et les comparer avec les résultats obtenus avec des mélanges contenant du polystyrène. La masse volumique apparente des dispersions (asphaltènes ou polystyrènes) pourra être obtenue à partir de l'équation suivante :

$$v_M = (1-x)v_S + xv_{HC}$$

où  $v_M$ ,  $v_S$  et  $v_{HC}$  sont respectivement le volume massique du mélange, du toluène et des composés lourds (asphaltènes et polystyrène) et  $x$  la fraction massique des composés lourds.

En factorisant, on obtient la formule suivante :

$$v_M = v_S + (v_{HC} - v_S)x$$

On peut alors passer en masse volumique ( $v = 1/\rho$ ) :

$$\frac{1}{\rho_M} = \frac{1}{\rho_S} + \left( \frac{1}{\rho_{HC}} - \frac{1}{\rho_S} \right) x$$

avec  $\rho_M$ ,  $\rho_S$  et  $\rho_{HC}$  la masse volumique du mélange, du toluène et des composés lourds (asphaltènes ou polystyrènes) et  $x$  leur fraction.

A partir de cette équation, on obtient :

$$\frac{1}{\rho_M} - \frac{1}{\rho_S} = \left( \frac{1}{\rho_{HC}} - \frac{1}{\rho_S} \right) x$$

Connaissant la masse volumique du mélange et du toluène ainsi que la fraction massique en particule, on peut remonter à la valeur de la masse volumique apparente des particules en calculant la pente de cette fonction.

Ci-dessous (Figure III-2 à III-6) sont représentés les différents résultats pour les mélanges Toluène + Asph Z, D, O et Polystyrène 500, 1000 Mw pour quatre températures 25, 40, 60 et 80°C.

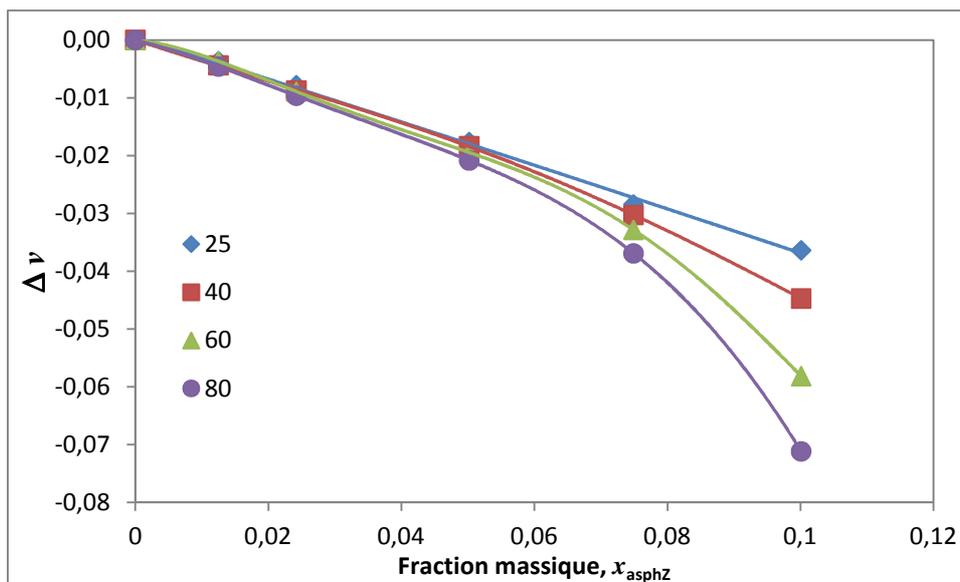


Figure III-2 Volume réduit en fonction de la fraction massique en AsphZ

Pour le mélange Toluène + Asphaltènes Z, on observe deux régions. Un régime dilué entre 0 et 0,05 où la variation en fonction de la fraction massique de la différence de volume massique est linéaire et un régime concentré où l'évolution de la variation des volumes n'est plus linéaire. On remarque que dans ce régime, l'augmentation de température engendre une forte augmentation de la variation de volume.

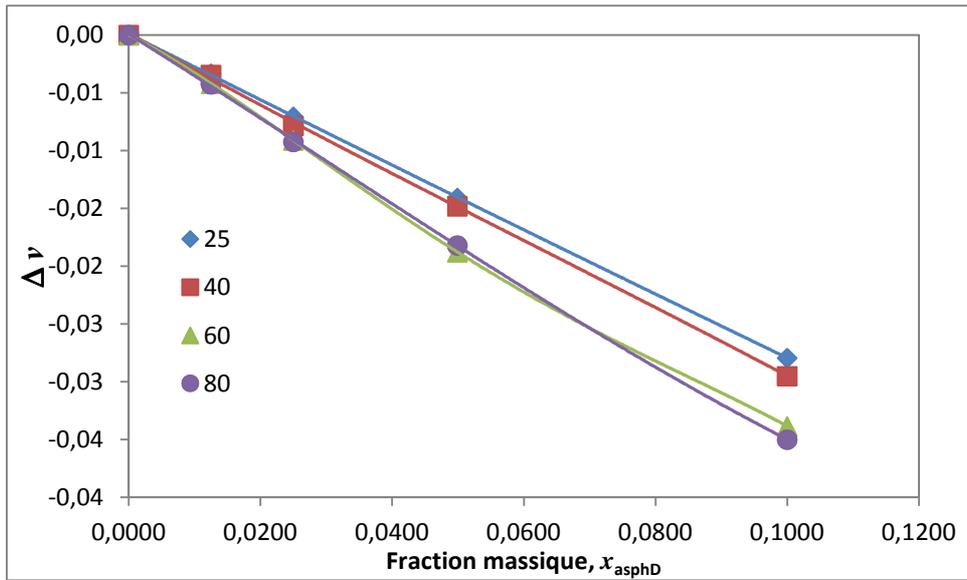


Figure III-3 Volume réduit en fonction de la fraction massique en AsphD

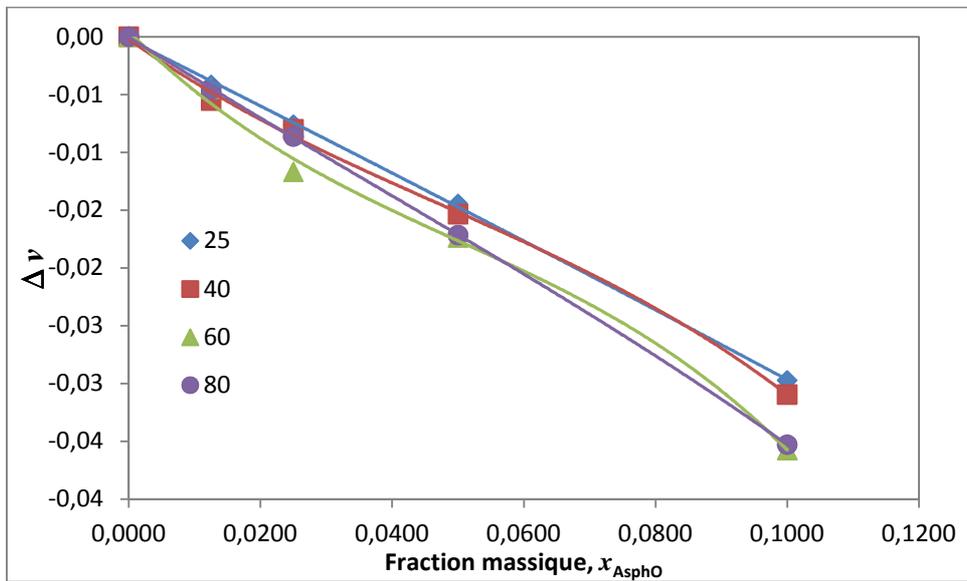


Figure III-4 Volume réduit en fonction de la fraction massique en AsphO

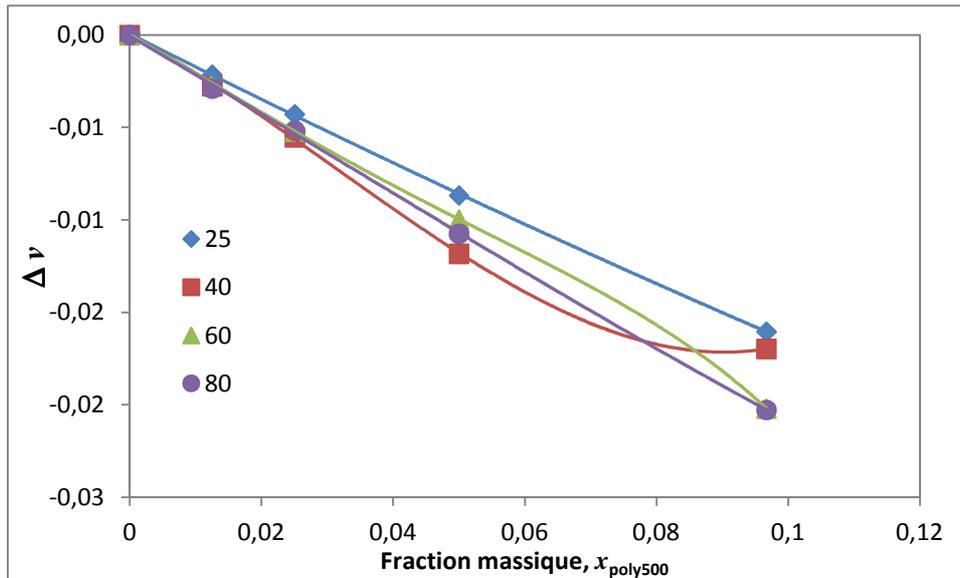


Figure III-5 Volume réduit en fonction de la fraction massique en Poly500

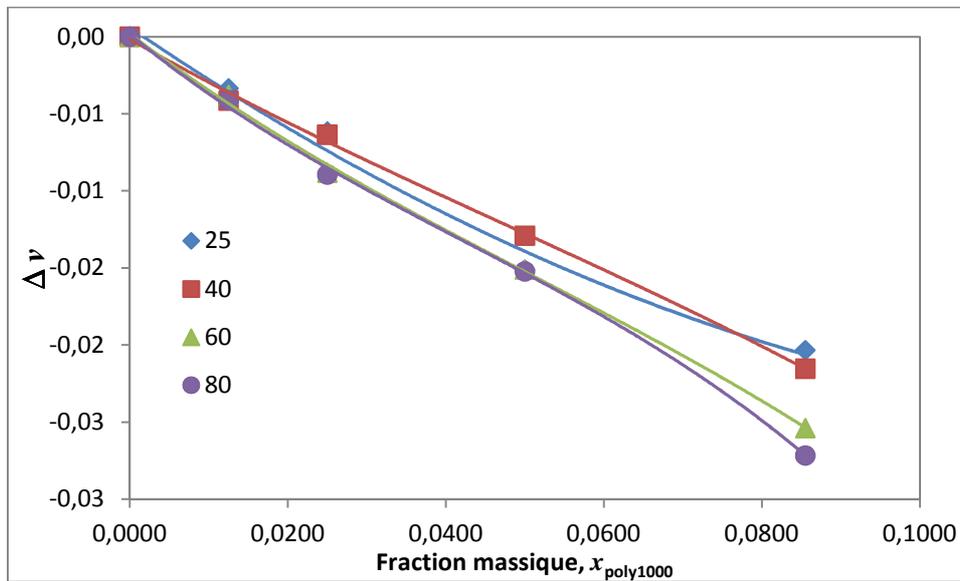


Figure III-6 Volume réduit en fonction de la fraction massique en Poly1000

A part pour le mélange Toluène Asph Z où on observe deux régimes distincts, dilué et concentré, pour les autres mélanges nous nous trouvons pour toute la plage de fraction massique en régime dilué.

Sur la Figure III-7 ci-dessous sont représentées les masses volumiques apparentes obtenues à l'aide de l'équation précédente :

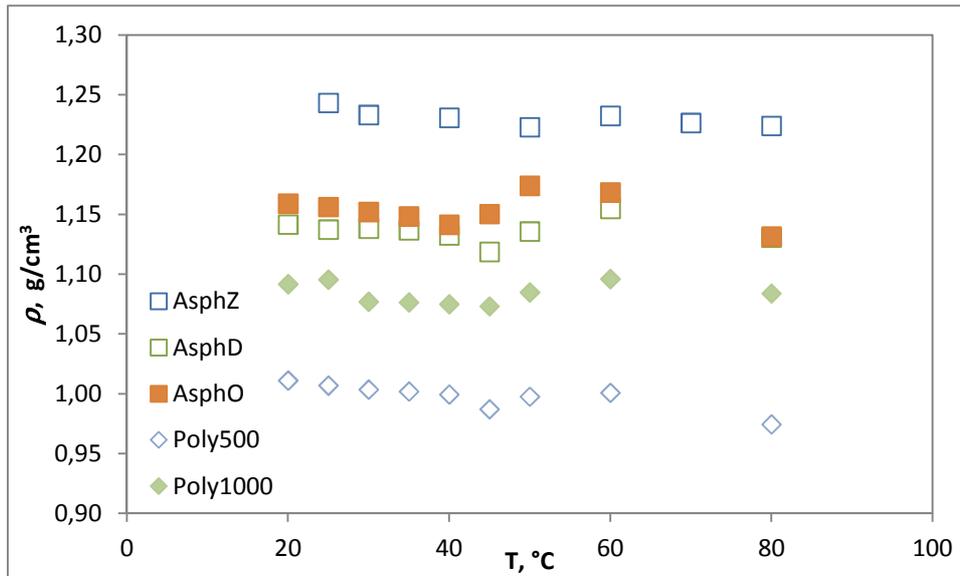


Figure III-7 Masse volumique apparente des particules en fonction de la température

On remarque que pour les différents systèmes, la masse volumique apparente varie peu en fonction de la température. Les asphaltènes Z sont ceux qui ont la masse volumique apparente la plus importante avec une valeur proche de  $1.22 \text{ g/cm}^3$ , ensuite les asphaltènes O et D ont des masses volumiques plus basses mais proches entre elles de l'ordre de  $1.13 \text{ g/cm}^3$  pour D et  $1.15 \text{ g/cm}^3$  pour O. Pour les polystyrènes, on obtient des masses volumiques de  $1.1 \text{ g/cm}^3$  pour le polystyrène 1000 et  $1.0 \text{ g/cm}^3$  pour le polystyrène 500.

### 1.4.3 Discussions

Pour avoir une estimation plus précise, nous allons essayer de modéliser le comportement volumique de notre mélange à l'aide d'une représentation du volume massique avec un paramètre de dilatation thermique. Pour cela, les équations ci-dessous vont être utilisées. La variation du volume massique du toluène et des asphaltènes ou polystyrènes en fonction de la température est définie comme :

$$v_s(T) = v_s(T_0) * \left( 1 + \alpha_0^S (T - T_0) + \alpha_1^S (T - T_0)^2 \right)$$

$$v_{HC}(T) = v_{HC}(T_0) * \left( 1 + \alpha_0^{HC} (T - T_0) \right)$$

Avec  $T$  et  $T_0$  respectivement la température de l'étude et de référence ( $25^\circ\text{C}$ ),  $v_s(T)$ ,  $v_s(T_0)$ ,  $v_{HC}(T)$  et  $v_{HC}(T_0)$  respectivement le volume massique du toluène et des asphaltènes ou polystyrènes à la température de la mesure et de référence ( $25^\circ\text{C}$ ) et enfin  $\alpha_0^S$ ,  $\alpha_1^S$  et  $\alpha_0^{HC}$  les

coefficients cubiques d'expansion thermique respectif du toluène et des composés lourds à pression atmosphérique.

Afin d'obtenir les différents paramètres de ces équations :  $v_{HC}(T_0)$ ,  $v_S(T_0)$ ,  $\alpha_0^S$ ,  $\alpha_1^S$  et  $\alpha_0^{HC}$ , nous allons définir une nouvelle fonction:

$$F(T, x) = \frac{\left( \frac{v_M(T, x)}{v_S(T)} - x \frac{v_{HC}(T)}{v_S(T)} \right)}{1 - x} = 1$$

Avec  $v_M(T,x)$  le volume massique du mélange à la température  $T$  et à la composition  $x$  en particules,  $v_S(T)$  et  $v_{HC}(T)$  les volumes massiques respectifs du toluène et des composés à la température  $T$  et enfin  $x$  leur fraction massique.

Pour une meilleure compréhension de l'analyse des résultats expérimentaux, nous allons introduire deux nouvelles quantités, la déviation  $Dev$  et la déviation moyenne absolue  $AAD\%$ .

La déviation est définie comme :  $Dev = \left( \frac{X_{exp} - X_{cal}}{X_{exp}} \right)$

Avec  $X_{exp}$  et  $X_{cal}$  respectivement les valeurs expérimentales et calculées.

La déviation moyenne absolue est définie comme :  $AAD\% = \frac{1}{N} \sum_i |Dev(i)| * 100$

Avec  $N$  le nombre de points expérimentaux

Dans le Tableau 6 ci-dessous est représenté les résultats obtenus avec le toluène :

	$v_S(T_0)$	$\alpha_0^S$	$\alpha_1^S$	$AAD\%$
<b>Toluène</b>	1.1527	0.001083	$1.924 * 10^{-6}$	0.04

**Tableau 6 Paramètres du Toluène**

On obtient de bons résultats avec le toluène. Le coefficient cubique du premier ordre de l'expansion thermique peut être comparé avec d'autres données. Le NPL (*National Physical Laboratory*) donne une valeur de  $107 * 10^{-5} K^{-1}$ . Nous sommes donc bien cohérents avec les données existantes.

Dans le Tableau 7 ci-dessous sont représentés les résultats obtenus avec les différentes particules.

	$v_{HC}(T_0)$	$\alpha_0^{HC}$	AAD%
<b>Asph Z</b>	1.2436	0.000545	0.13
<b>Asph D</b>	1.1363	-0.000127	0.03
<b>Asph O</b>	1.1595	0.000114	0.05
<b>Poly 500</b>	1.0120	0.000560	0.06
<b>Poly 1000</b>	1.1057	0.000375	0.06

Tableau 7 Paramètres des particules

Dans la Figure III-8 sont représentées les masses volumiques apparentes des particules déterminées soit directement (représentation par des losanges pour les polystyrènes et des carrés pour les asphaltènes) soit à partir de la dilatation (représentation par des droites).

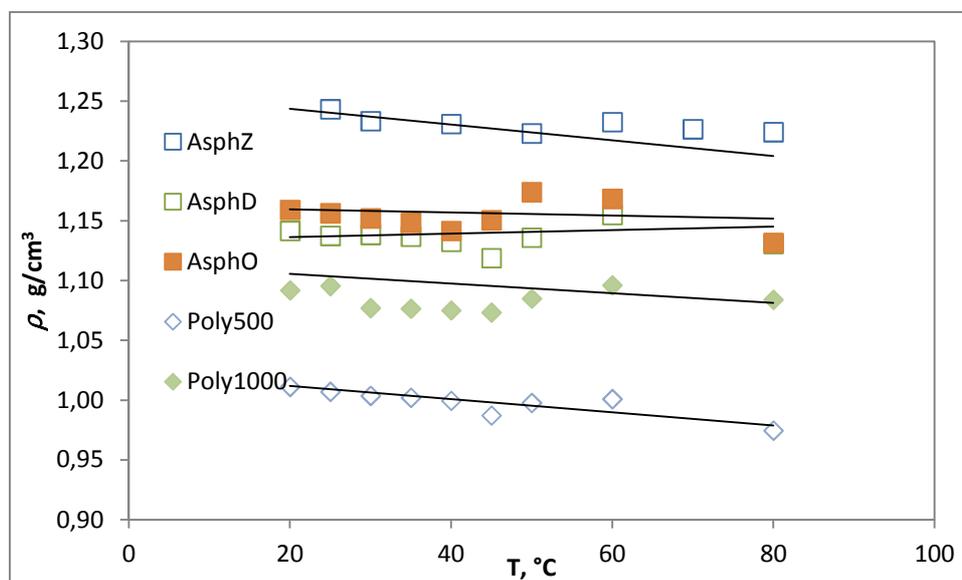


Figure III-8 Masse Volumique apparente des particules

Cette représentation thermodynamique, utilisant la dilatation, permet de bien retrouver les valeurs expérimentales.

## 1.5 Mesure de la viscosité

### 1.5.1 Définition

La viscosité est définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. Pour un liquide, la viscosité tend généralement à diminuer lorsque la température augmente.

### 1.5.2 Viscosité dynamique

La viscosité dynamique  $\eta$  se mesure en Pascal.Seconde (Pa.s). D'autres unités existent comme le poiseuille (Pl) qui a la même valeur ou encore la poisse (Po) :  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s} = 10 \text{ Po}$  (La viscosité de l'eau à  $20^\circ\text{C}$  est de  $1 \text{ cPo}$  (centipoise) soit  $1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ).

La viscosité dynamique est définie en considérant deux couches d'un fluide notées  $abcd$  et  $a'b'c'd'$ , la couche  $abcd$  étant animée d'une vitesse relative à  $a'b'c'd'$  notée  $dv$  et dirigée suivant  $x$ .

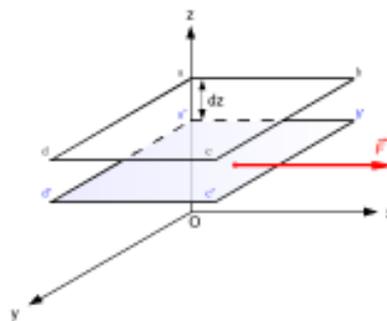


Figure III-9 Schéma représentant la notion de viscosité

Sous l'effet de la viscosité, une force  $F$  s'exerce sur la couche  $a'b'c'd'$  séparée de  $dz$  et la viscosité dynamique  $\eta$  représente tout simplement la constante de proportionnalité entre la norme de cette force  $F$  et le taux de cisaillement lorsque celle-ci est indépendante de la vitesse.

$$F = \eta S \frac{dv}{dz}$$

$S$  étant la surface de chaque couche.

### 1.5.3 Viscosité des suspensions

La notion de suspensions (ou colloïdes : phase dispersée dans phase continue) va être introduite dans cette partie afin de modéliser la viscosité de nos mélanges

### 1.5.3.a Equation d'Einstein

C'est **Einstein (1916)** le premier qui a déterminé une relation liant la viscosité d'un mélange colloïdale à la viscosité du solvant et la fraction volumique de la suspension. Pour cela il a introduit la notion de viscosité relative  $\eta_r$  qui est le rapport de la viscosité du mélange  $\eta$  sur la viscosité du solvant (phase continue)  $\eta_0$

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

A partir de laquelle il peut écrire :

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi$$

Où  $\phi$  représente la fraction volumique de la suspension

Ce modèle, développé pour des suspensions de forme sphériques, peut être généralisé pour tous types de suspensions.

$$\eta_r = 1 + [\eta]\phi + k_1\phi^2 + \dots$$

Où  $[\eta]$  représente la viscosité intrinsèque, caractéristique de la forme des particules ( $[\eta]=2.5$  pour les sphères dures à forte dilution  $\phi < 10\%$ , des ellipsoïdes allongées ou aplaties si  $[\eta] > 2.5$  et enfin des gouttelettes liquides si  $[\eta] < 2.5$ ) et  $k_1$  une constante comprise entre 5.2 et 6.2.

La viscosité intrinsèque peut être déterminée de deux manières différentes, selon la méthode de **Huggins (1942)** ou de **Kraemer (1938)**.

Pour **Kraemer**, la viscosité intrinsèque est définie comme:

$$\frac{\ln \eta_r}{\phi} = [\eta] - k_K [\eta]^2 \phi$$

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{\phi}$$

Pour **Huggins**, la viscosité intrinsèque est définie comme :

$$\frac{\eta_r - 1}{\phi} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \phi$$

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta_r - 1}{\phi}$$

Ou  $k_H$  et  $k_K$  sont respectivement les coefficients de Huggins et de Kraemer.

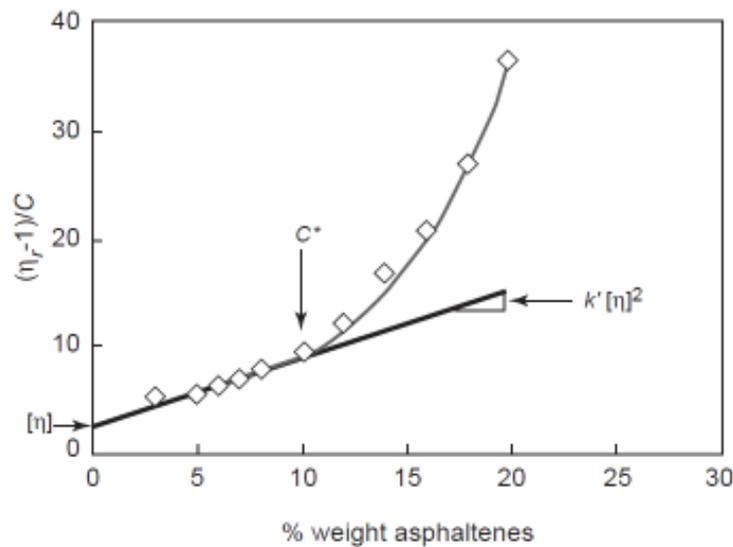


Figure III-10 Détermination de la concentration critique  $C^*(T=20^\circ\text{C})$  dans un mélange Xylène Asphalènes (Pierre and al, 2004)

### 1.5.3.b Autres modèles

#### Modèle de Roscoe

**Roscoe (1952)** a développé une équation pour des suspensions de particules sphériques concentrées:

$$\eta_r = (1 - \phi)^{-[\eta]}$$

#### Modèle de Pal-Rhodes

**Pal-Rhode (1989)** ont repris les travaux de Roscoe en introduisant un paramètre  $k_S$  définissant le fait que les particules sont la plupart du temps solvatées :

$$\eta_r = (1 - k_S \phi)^{-[\eta]}$$

#### Modèle de Krieger-Dougherty

**Krieger et Dougherty (1972)** ont développé une équation semi-empirique sur la viscosité intrinsèque en fonction de la fraction volumique :

$$\eta_r = (1 - \lambda \phi)^{-q}$$

Avec  $q = \frac{k_1}{\lambda}$  de tel sorte que, à l'ordre 1, l'équation satisfait la formule d'Einstein

En posant  $\phi_M = \frac{1}{\lambda}$  et  $k_1 = [\eta]$ , l'expression de Krieger-Dougherty devient :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_M}\right)^{-[\eta]\phi_M}$$

La connaissance de l'évolution de la viscosité réduite en fonction de la fraction volumique permet de connaître l'état structural des dispersions. En effet, comme le montre la Figure III-11, il est possible de savoir suivant la fraction volumique si les particules sont agrégées.

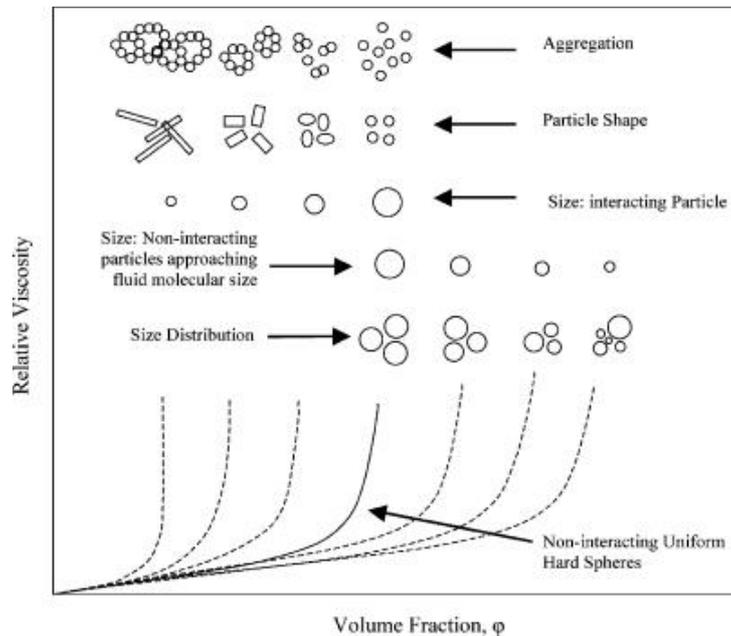


Figure III-11 Evolution de la viscosité relative en fonction de la fraction volumique

#### Modèle de Sudduth

**Sudduth (1993)** a développé une équation :

$$\ln \eta_r = \left( \frac{[\eta]}{k} \right) \left( \frac{1}{\sigma - 1} \right) \left[ (1 - k\phi)^{1-\sigma} - 1 \right]$$

Avec  $k$  et  $\sigma$  respectivement le facteur d'encombrement et le coefficient d'interaction.

#### 1.5.4 Description du dispositif expérimental

Un viscosimètre *Stabinger SVM 3000* (Figure III-12) a été utilisé pour mesurer la viscosité des mélanges. Il s'agit d'un viscosimètre rotatif avec géométrie cylindrique. Ce système est élaboré selon le principe du viscosimètre de Couette, avec un tuyau cylindrique rotatif externe contenant un autre cylindre rotatif plein plus lent.

Le principe de mesure de viscosité par rotation est basé sur une mesure de la vitesse et du couple de rotation. Dans le SVM 3000, un aimant rotatif génère un champ par courant de Foucault avec un couple de freinage exactement proportionnel au régime. Ce système offre une grande précision grâce à la mesure de couple de rotation par courant de Foucault ainsi que l'élément Peltier intégré pour une régulation de la température.

Cette cellule de mesure très petite contient un tuyau rotatif à vitesse de rotation constante qui est rempli par l'échantillon. Un rotor de mesure flotte dans l'échantillon (avec les aimants incorporés) et la faible densité du rotor lui permet d'être centré grâce à la force centrifuge.

L'appareil est par conséquent non seulement insensible aux vibrations mais il permet également un changement net et rapide de température (Effets Peltier) ainsi qu'un temps d'équilibrage très réduit grâce à sa petite quantité d'échantillon. Peu après le démarrage de la mesure, le rotor atteint une vitesse de rotation stable. Ceci est déterminé par l'équilibre entre le freinage par courant de Foucault et le cisaillement de l'échantillon. La viscosité dynamique se calcule à partir de la vitesse de rotation du rotor. Les valeurs des viscosités sont obtenues avec une précision de 0.35% pour une température de  $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ .



Figure III-12 Viscosimètre SVM 3000 Stabinger (Anton Paar)

### 1.5.5 Résultats

Les résultats obtenus expérimentalement sont représentés graphiquement ci-dessous. Pour cela, la valeur de la viscosité réduite en fonction de la fraction massique des particules (asphaltènes ou polystyrènes) est tracée pour les différentes températures allant de 20 à 50°C par pas de 10°C.

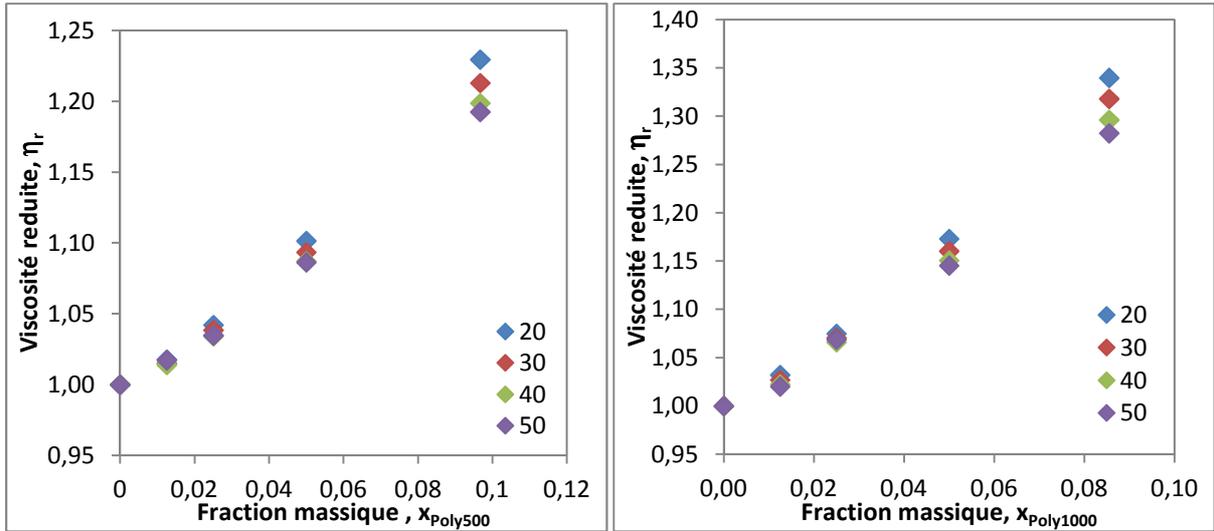


Figure III-13 Viscosité réduite en fonction de la fraction massique en Polystyrènes

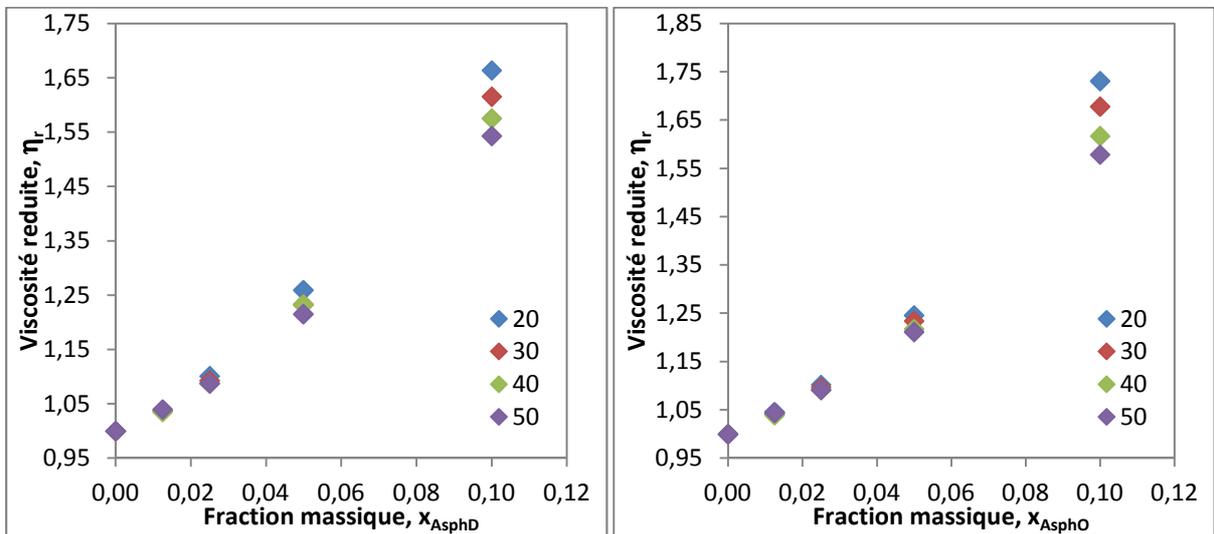


Figure III-14 Viscosité réduite en fonction de la fraction massique en Asphaltènes

### 1.5.6 Discussion

Les graphiques précédents montrent que nous nous trouvons dans la zone de régime dilué (Figure III-15).

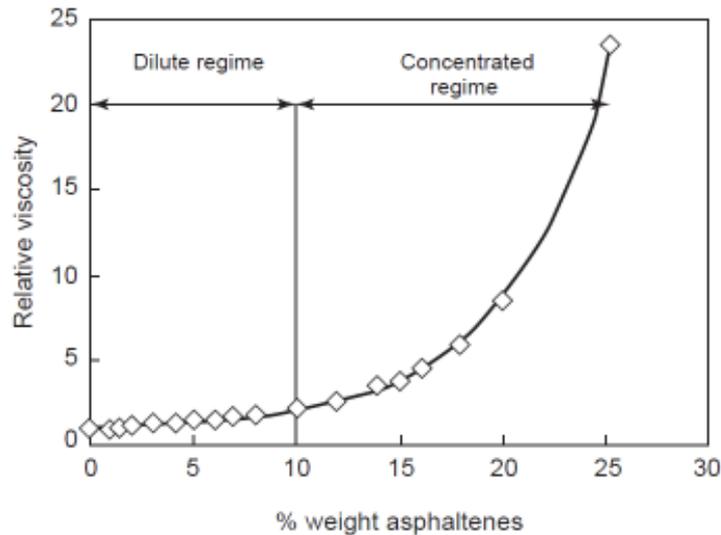


Figure III-15 Influence de la concentration en asphaltènes sur la viscosité relative dans du xylène (T=20°C) (Pierre et al, 2004)

En effet, la variation de la viscosité est linéaire pour des fractions massiques inférieures à 0.1. Nous allons pouvoir calculer la viscosité intrinsèque en utilisant les équations de Huggins, Kreamer, Sudduth et Krieger vues dans le paragraphe précédent.

Les résultats de la viscosité réduite des mélanges contenant des polystyrènes (500 et 1000 Mw) sont représentés sur le graphique ci-dessous (Figure III-16)

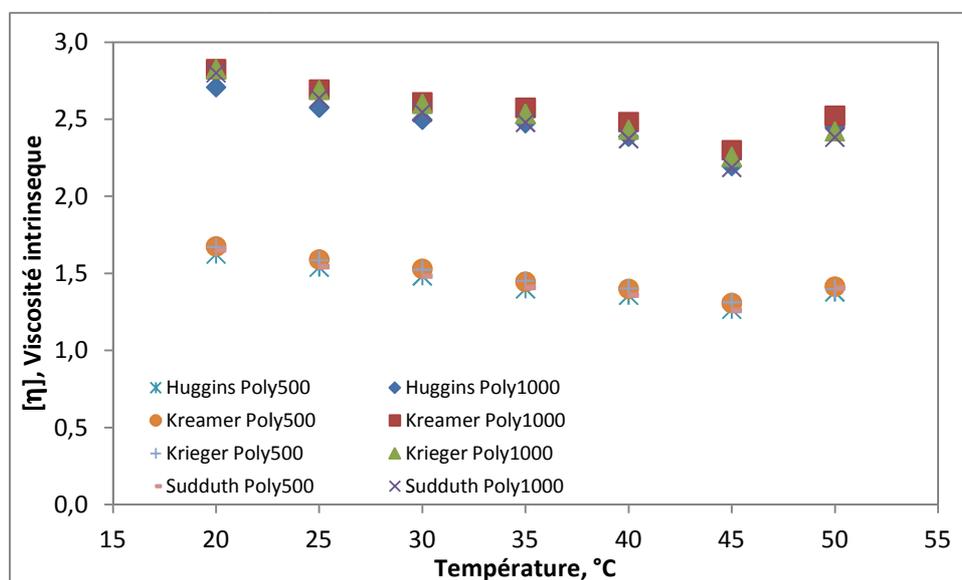


Figure III-16 Viscosité Intrinsèque des mélanges Polystyrènes Toluène

On remarque que l'on obtient les mêmes valeurs de  $[\eta]$  en utilisant les différentes équations. De plus, la viscosité intrinsèque est dépendante de la masse molaire de la particule. En effet, les valeurs de  $[\eta]$  pour les mélanges contenant des polystyrènes ayant une masse molaire de

1000 g/mol sont plus élevées que ceux pour une masse molaire de 500. De plus, le comportement de  $[\eta]$  en fonction de la température pour les deux cas est linéaire décroissant.

Le calcul de la viscosité intrinsèque des mélanges contenant des asphaltènes est effectué avec les mêmes équations. Ci-dessous, la Figure III-17 représentant la variation de  $[\eta]$  en fonction de la température.

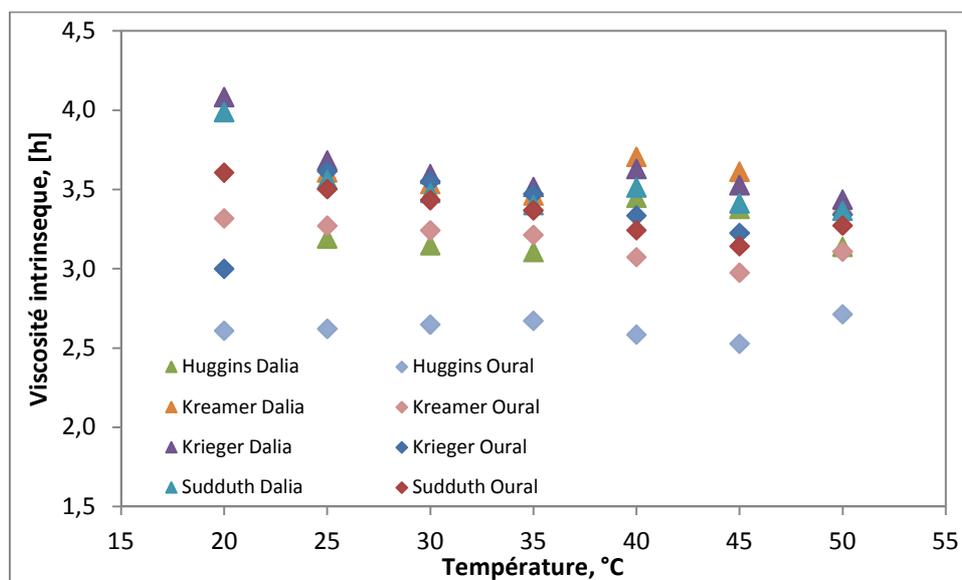


Figure III-17 Viscosité Intrinsèque des mélanges Asphaltènes Toluène

Dans le cas des asphaltènes D (triangles), les valeurs obtenues par les diverses équations sont proches et décroissent en fonction de la température de 4 à 3 alors que pour les asphaltènes O (losanges), un écart entre les différentes valeurs est obtenu. Cependant, un comportement moyen est visible,  $[\eta]$  est aussi une fonction décroissante en fonction de la température avec une valeur moyenne de 3.5.

### 1.5.7 Conclusion

Ces expériences ont permis d'obtenir les viscosités intrinsèques de différentes particules en solution dans du toluène. Les valeurs des viscosités ont été obtenues à l'aide de différents modèles de viscosité.

Pour les polystyrènes 500 et 1000, ces différents modèles ont donné les mêmes valeurs de  $[\eta]$ . La masse molaire et la température agissent sur leurs valeurs. On observe dans les deux cas une évolution parallèlement décroissante. Les polystyrènes 1000 ont une  $[\eta]$  plus élevée que les polystyrènes 500.

Dans le cas des asphaltènes, les équations ne donnent pas de valeurs de  $[\eta]$  identiques. En effet, dans le cas des asphaltènes O, on observe une grande différence entre les valeurs obtenues par les différentes équations mais l'évolution est proche. Pour les asphaltènes D, les résultats sont plus proches. Dans les deux cas on observe un comportement moyen de décroissance de  $[\eta]$  en fonction de la température comme dans le cas des polystyrènes.

## 1.6 Mesures de la vitesse du son

### 1.6.1 Rappel sur les ondes ultrasonores

La mesure de la vitesse de propagation  $u$  d'une onde ultrasonore présente un intérêt, du point de vue thermodynamique, si elle peut s'identifier à la valeur théorique  $c$  de la célérité du son. En effet, dans ce cas, la vitesse ultrasonore peut être regardée comme une propriété thermodynamique associée au coefficient de compressibilité isentropique  $\kappa_S$  et à la masse volumique  $\rho$  par :

$$u^2 = \frac{1}{\rho \kappa_S}$$

Le coefficient de compressibilité isentropique peut être exprimé en fonction des propriétés calorimétriques et volumétriques en employant la relation suivante :

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{T\alpha_P^2}{\rho C_P}$$

où  $\kappa_T$  est la compressibilité isotherme,  $\alpha_P$  est la dilatation thermique et  $C_P$  est la capacité calorifique à pression constante et  $\rho$  la masse volumique. En conséquence, la connaissance de ces propriétés thermodynamiques nous permet d'estimer la vitesse du son comme:

$$u = \left( \rho \kappa_T - \frac{T\alpha_P^2}{C_P} \right)^{-1/2}$$

Par conséquent, une comparaison entre les déterminations directes de la vitesse du son et les évaluations au moyen de mesures volumétriques et calorimétriques est une manière de vérifier l'homogénéité thermodynamique.

### 1.6.2 Description du dispositif expérimental

La cellule, qui est présentée schématiquement sur la Figure III-18, se compose d'une pièce cylindrique d'acier inoxydable fixée à un appui fait du même métal. Le capteur piézoélectrique utilisé dans l'appareil (Quartz and Silice brand, fréquence 3 MHz) est tenu sur

le dessus de cet appui. Le capteur est isolé électriquement de l'appui et est relié à un générateur d'impulsion (Panametrics, modèle 5055PR). Dans le cylindre, un piston qui agit en tant que réflecteur d'ondes acoustiques peut être déplacé selon la volonté d'une distance de quelques centimètres. L'axe du piston est lié à un comparateur. Ce comparateur peut mesurer les déplacements auxquels le piston est soumis à une exactitude absolue de 1/100 millimètres. Pendant les expériences, la cellule est immergée verticalement dans un réservoir rempli de liquide caloporteur. Le bain est réglé à l'aide d'un cryostat Haake (modèle F6-C35), qui assure une stabilité de 0.01 K ; l'immersion totale de la cellule a l'avantage de réduire considérablement l'existence possible des gradients thermique dans l'échantillon. La température de l'échantillon est mesurée au moyen d'une sonde PT 100 insérée directement dans l'échantillon par un. Cette sonde est couplée à un thermomètre standard (marque AOIP). L'unité de sonde peut déterminer la température en dedans à une incertitude prévue à 0.05 K.

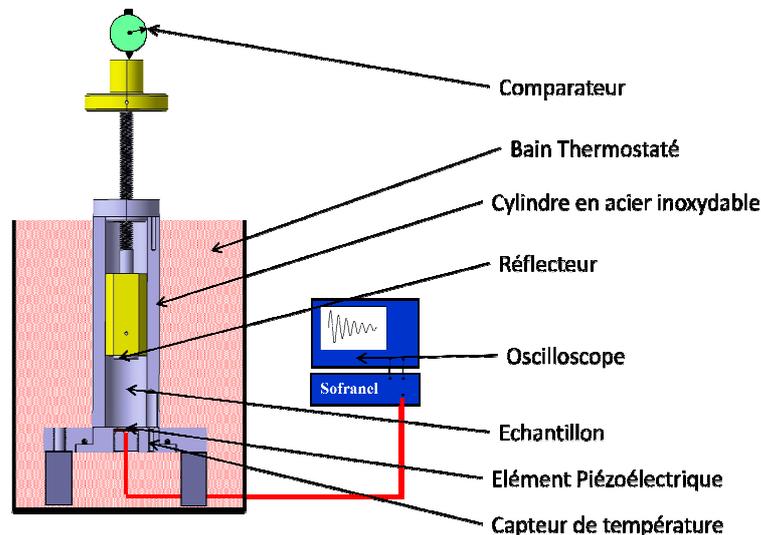


Figure III-18 Schéma de la cellule mesurant la vitesse du son

### 1.6.3 Description de l'expérience

Le capteur piézoélectrique, excité par des signaux électriques émis par un générateur, crée des impulsions acoustiques qui se propagent à travers l'échantillon et qui sont reflétées par le piston à l'autre extrémité du cylindre et sont alors détectées par le même capteur qui agit alors comme émetteur et récepteur.

Un oscilloscope numérique de chez Tektronix (Model TDS 1002b) montre les signaux reçus par le capteur.

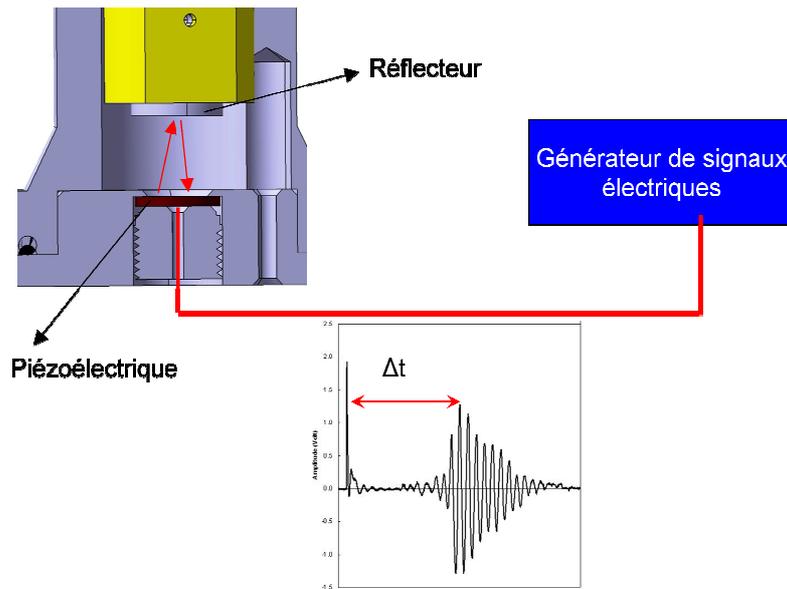


Figure III-19 Schéma de principe du fonctionnement de la cellule ultrason

La méthode employée pour mesurer la vitesse du son dans les liquides étudiés consiste à évaluer le temps de propagation des ondes  $\Delta t$  entre deux pics pour différentes longueurs  $\Delta l$  en jouant sur le déplacement du piston.

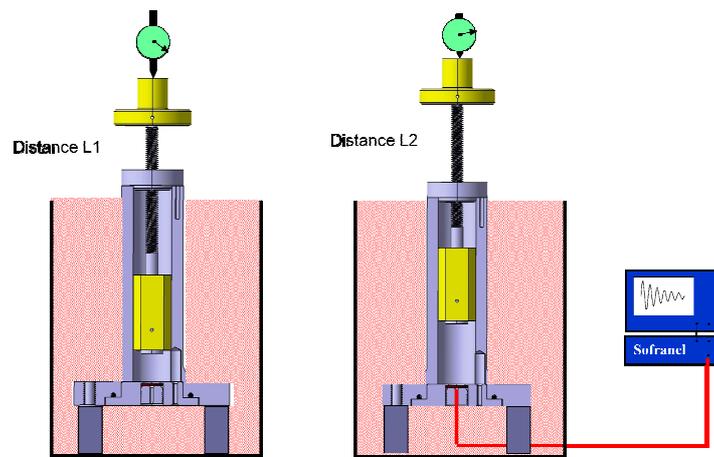


Figure III-20 Schéma déplacement du piston

Avec ce dispositif nous obtenons une erreur de mesure de l'ordre de  $\pm 10$  ns ce qui donne une inexactitude relative de 0.02%. L'autre quantité,  $\Delta l$  peut être déterminée grâce au comparateur avec une inexactitude relative de 0.02%. Ainsi la vitesse de la propagation, donnée par :

$$u = \frac{\Delta l}{\Delta t}$$

Peut être obtenue sans aucune calibration avec une exactitude de 0.2%.

Pour examiner la fiabilité de ces mesures, une série de comparaisons a été effectuée utilisant l'eau distillée comme fluide de référence. Les valeurs obtenues avec notre installation expérimentale ont été alors comparées à celles de **Wilson (1959)** et de **Del Grosso et al (1972)**, qui sont considérées comme des valeurs particulièrement fiables. La plus grande déviation dans ces comparaisons est 0.4 m/s, qui soutient l'évaluation de l'exactitude globale rapportée ci-dessus. Cette méthode peut être employée pour déterminer la vitesse du son par la mesure directe d'une distance et d'un temps, sans besoin de calibrage antérieur.

#### 1.6.4 Résultats

Les vitesses du son en fonction de la fraction massique en particules des différents mélanges (toluène + particules) vont être représentées graphiquement dans cette partie.

##### 1.6.4.a Vitesse du son des polystyrènes en solution

Tout d'abord, vont être représentés les résultats avec les mélanges contenant les deux polystyrènes. Dans les Figures ci-dessous sont représentées les valeurs de la vitesse du son pour différentes températures (20, 40, 60 et 80°C) pour un mélange Toluène + Polystyrène (1000 et 500).

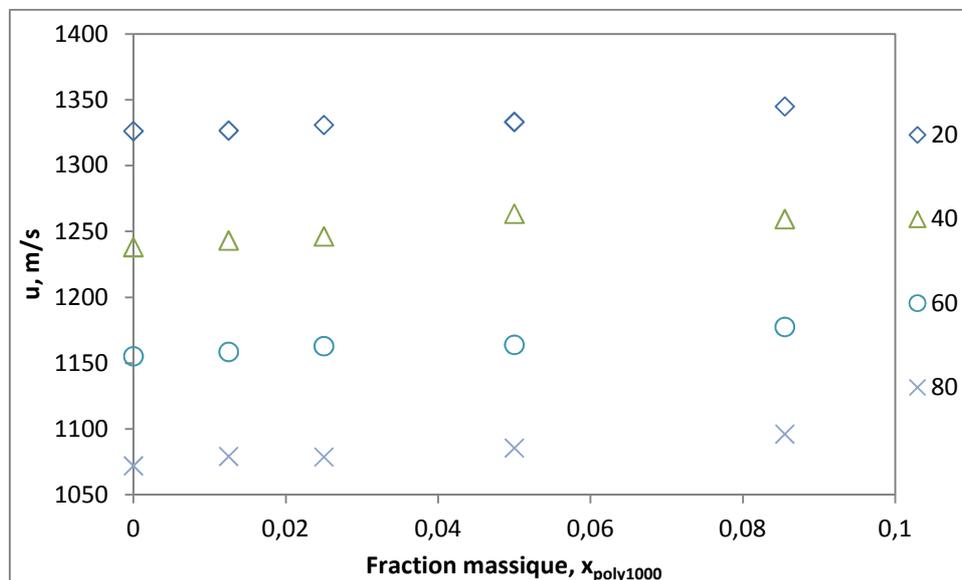


Figure III-21 Evolution de la vitesse du son en fonction de la fraction massique de Polystyrène 1000

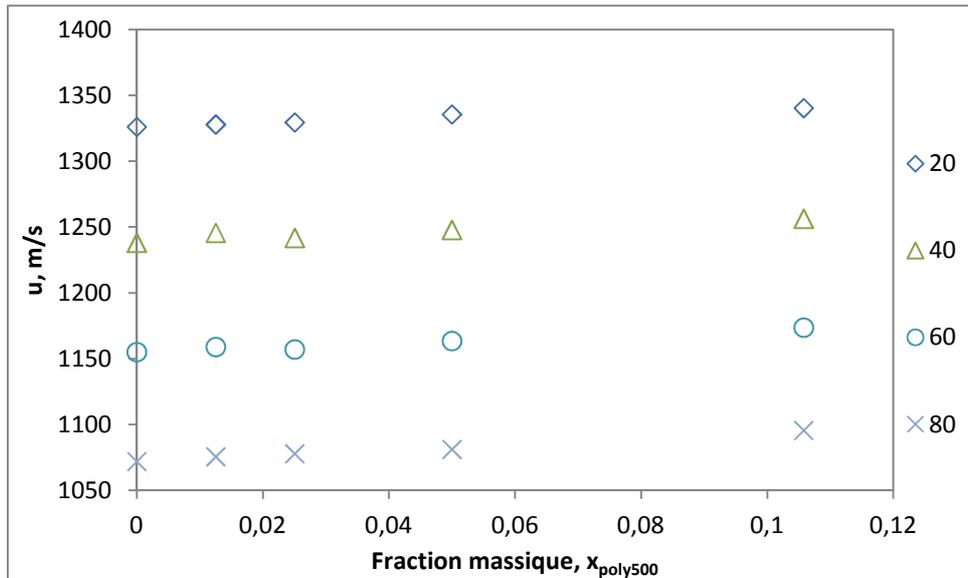


Figure III-22 Evolution de la vitesse du son en fonction de la fraction massique de Polystyrène 500

Nous ne représentons pas les incertitudes sur ces graphiques car comme vu ci-dessus, nous sommes à des pourcentages d'erreur (0.2%) si faibles que les barres d'erreurs sont comprises dans les points.

La représentation sur un même graphique de l'évolution de la vitesse du son ne permet pas de voir une augmentation significative. Sur les graphiques ci-dessous sont représentées les vitesses du son des deux polystyrènes pour deux températures (20 et 80°C). Les erreurs sont représentées par des barres.

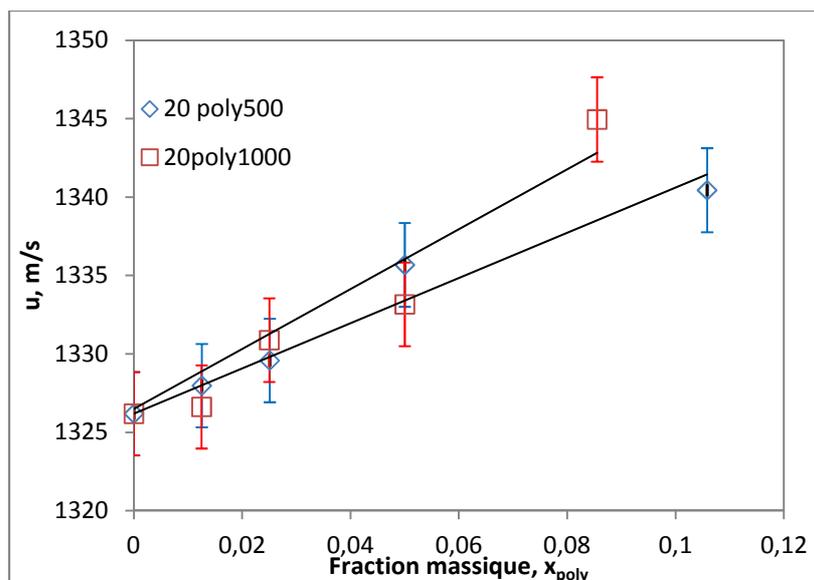


Figure III-23 Vitesse du son des mélanges Toluène Polystyrènes à 20°C

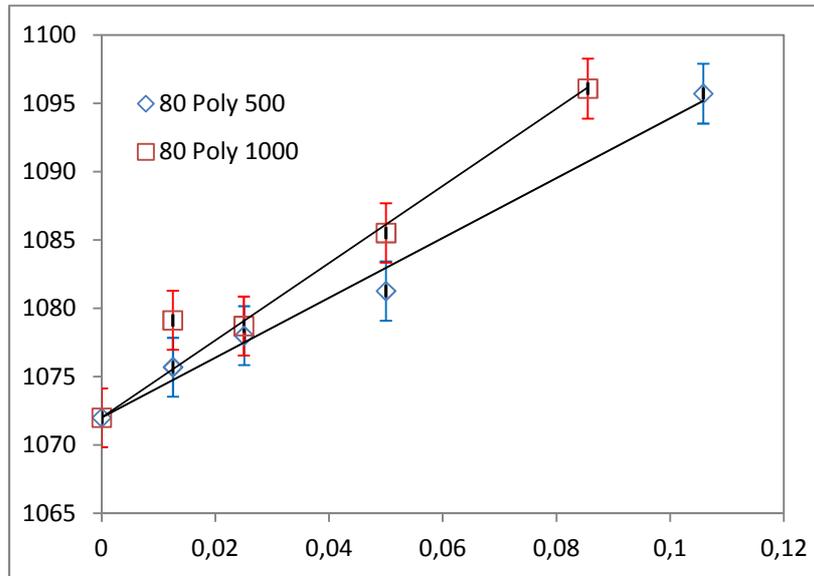


Figure III-24 Vitesse du son des mélanges Toluène Polystyrènes à 80°C

Avec cette représentation, on observe que pour les différentes températures, la vitesse du son est plus importante avec le mélange polystyrène 1000. Dans les deux cas, on obtient une augmentation de  $\approx 25$  m/s entre le toluène pur et le dernier mélange.

#### 1.6.4.b Vitesse du son des asphaltènes en solution

Dans les Figures ci-dessous sont représentées les valeurs de la vitesse du son pour différentes températures (20, 40, 60 et 80°C) pour un mélange Toluène + Asph (D, O et Z).

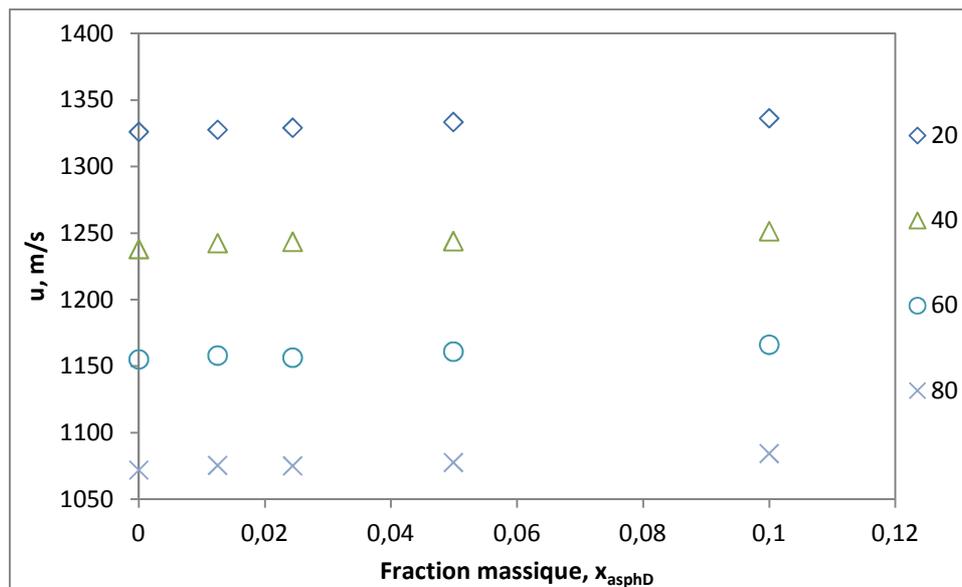


Figure III-25 Evolution de la vitesse du son en fonction de la fraction massique en Asphaltène D

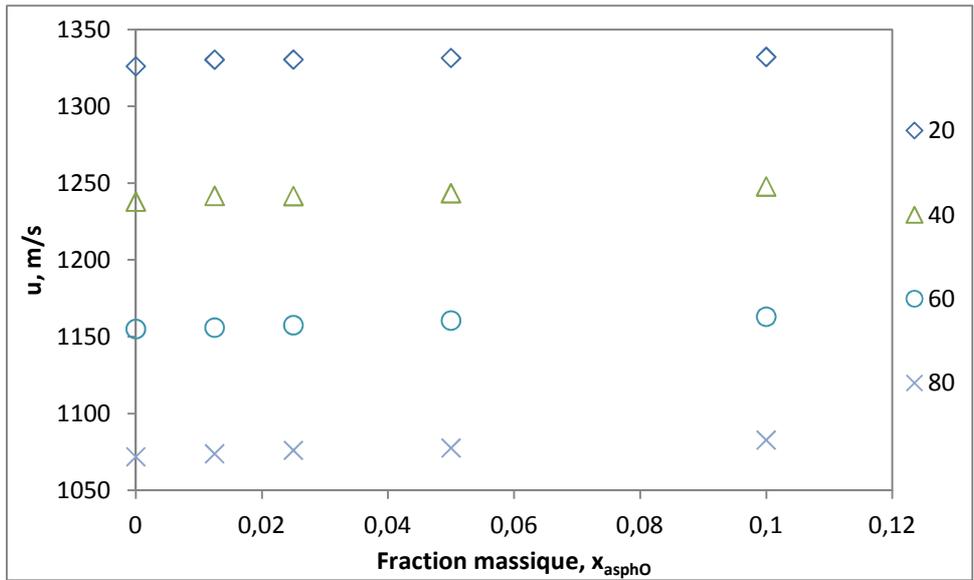


Figure III-26 Evolution de la vitesse du son en fonction de la fraction massique en Asphaltène O

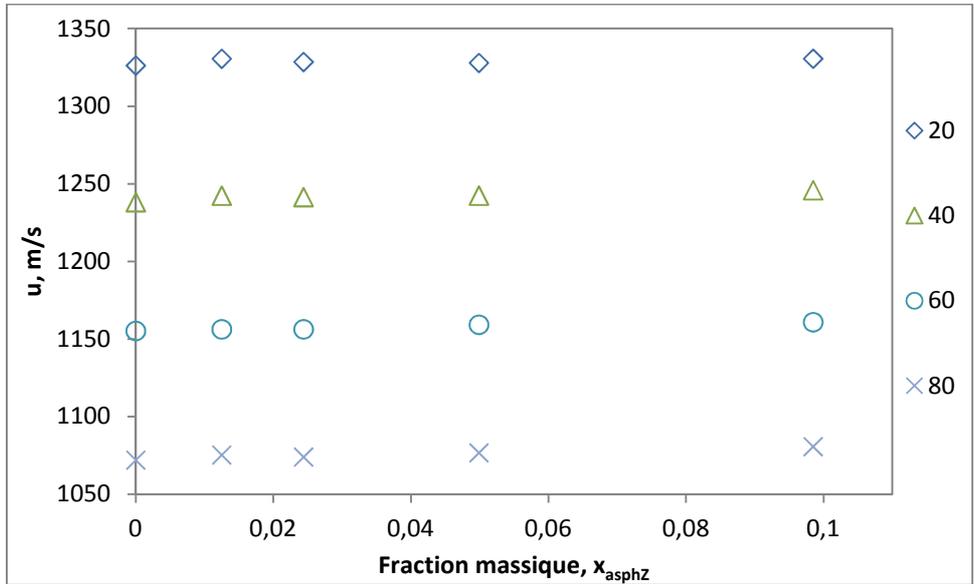


Figure III-27 Evolution de la vitesse du son en fonction de la fraction massique en Asphaltène Z

Nous ne représentons pas les incertitudes sur ces graphiques pour les mêmes raisons que dans le cas des polystyrènes.

Comme pour le cas des mélanges avec polystyrènes, on n'observe pas de changement significatif de la vitesse du son en fonction de la fraction massique. Nous allons représenter les vitesses du son des différents asphaltènes pour 20 et 80°C sur les Figures ci-dessous.

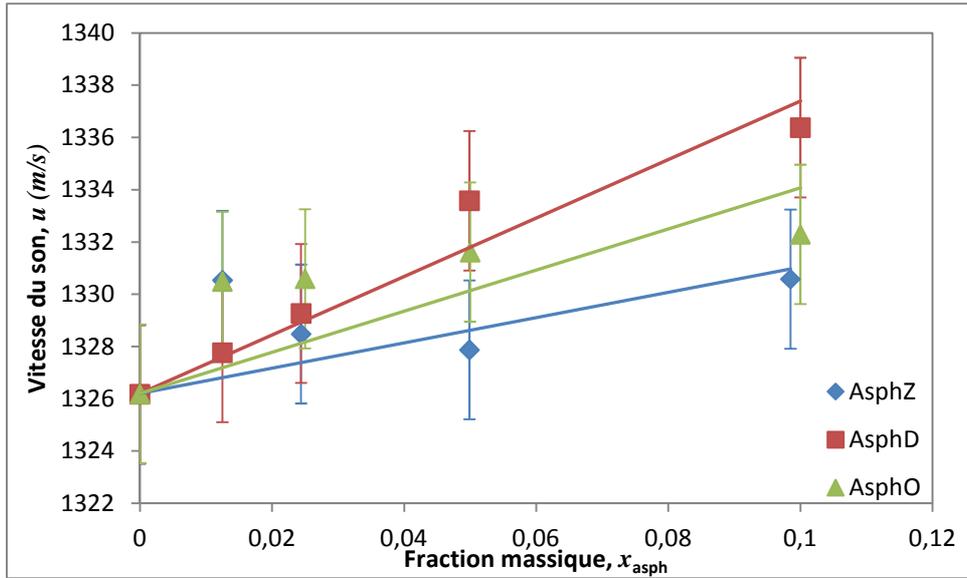


Figure III-28 Vitesse du son des mélanges Toluène Asph à 20°C

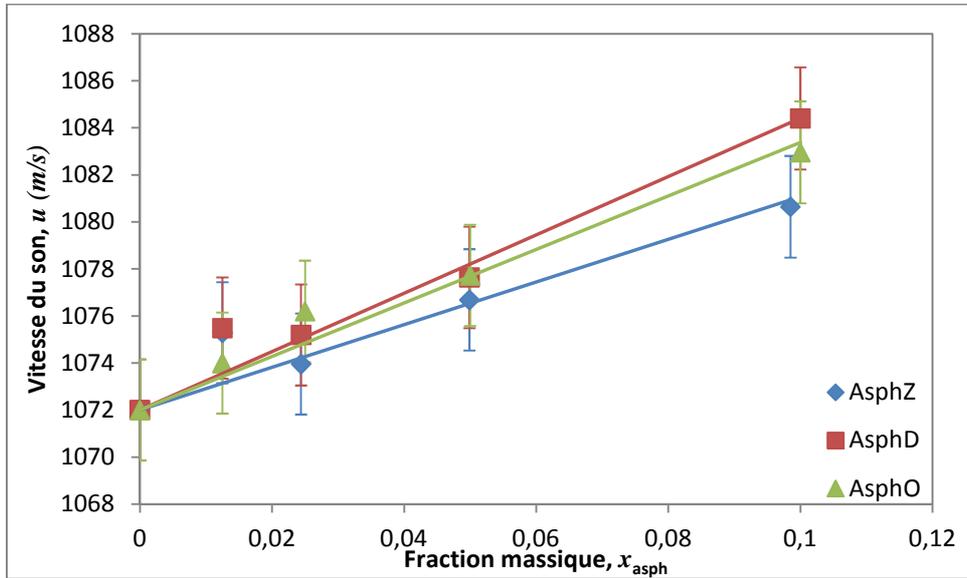


Figure III-29 Vitesse du son des mélanges Toluène Asph à 80°C

### 1.6.5 Discussions

Des mesures de vitesse du son d'asphaltènes et polystyrènes dans du toluène ont été faites par **Khammar (2011)**. Les résultats expérimentaux obtenus à 20°C et à pression atmosphérique ont été calés à l'aide d'un modèle basé sur la corrélation de **Redlich-Kister** :

$$u_{cal} = (\phi_j u_j + (1 - \phi_j) u_{tol}) + \phi_j (1 - \phi_j) \sum_{k=0}^3 A_k (\phi_j - (1 - \phi_j))^k$$

où  $\phi_j$  et  $u_j$  sont la fraction volumique et la vitesse du son des asphaltènes et  $A_k$  sont les coefficients obtenus par minimisation de la déviation standard, définie comme :

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (u_{\text{exp}} - u_{\text{cal}})^2}{N}}$$

où N est le nombre de points expérimentaux

En se limitant à une fonction linéaire en fonction de la fraction molaire d'asphaltènes, ils obtiennent comme vitesses du son asphaltènes et polystyrènes, les résultats suivants :

Mélange	u (m/s)
Asphaltènes + Toluène	1452.7
Polystyrène (Mw=393 400) +Toluène	1490.7
Polystyrène (Mw=700 000) +Toluène	1483.7

Tableau 8 Vitesse du son Khammar (2011)

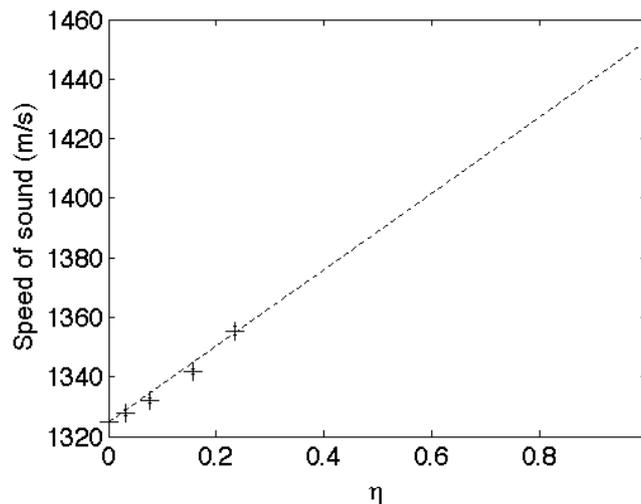


Figure III-30 Linéarisation de la vitesse du son en fonction de la fraction volumique d'asphaltènes ( $u_{\text{asph}}=1452.7\text{m/s}$ )

En procédant de la même manière, nous obtenons comme vitesse du son des particules les valeurs suivantes :

Mélange	u (m/s)
AsphZ + Toluène	1371.0
AsphD + Toluène	1438.1
AsphO + Toluène	1374.4
Poly500 + Toluène	1465.4
Poly1000 + Toluène	1477.1

Tableau 9 Vitesse du son apparente des particules

Pour les vitesses apparentes des polystyrènes on obtient des résultats semblables, l'augmentation importante de la masse molaire (520 => 700 000 g/mol) ne modifie pas la vitesse.

Pour les vitesses du son des asphaltènes, les différences sont plus importantes. Nous obtenons les mêmes valeurs avec les asphaltènes D, cependant avec les asphaltènes Z et O nous avons un écart de 80 m/s avec les mesures de **Khammar**.

Cette étude nous a permis d'obtenir les vitesses du son et les masses volumiques des différents mélanges. Par manque de temps nous n'avons pas pu faire des mesures de calorimétrie et ainsi pouvoir recalculer la vitesse du son de manière indirecte afin de vérifier l'homogénéité thermodynamique. Ces mesures seront donc à faire par la suite pour avoir tout un jeu de données thermodynamiques et pouvoir mieux décrire le comportement des asphaltènes et polystyrènes dans un solvant.

## 1.7 Conclusion

Dans cette étude, les propriétés physiques de particule (asphaltènes et polystyrènes) dans un solvant modèle (toluène) ont été étudiées.

Dans un premier temps, les masses volumiques apparentes ont été mesurées et en se mettant en régime dilué, un modèle introduisant un coefficient d'expansion thermique a permis de réobtenir les valeurs expérimentales.

Ensuite, le comportement rhéologique de ces mélanges a été étudié. La valeur de la viscosité intrinsèque a été calculée en utilisant diverses équations et ces résultats ont montré que cette viscosité baissait avec la température.

Enfin, des mesures de vitesses du son ont été faites. Nous avons pu obtenir des mesures sur une plage de température de 20 à 80°C le tout à pression atmosphérique. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux faits à l'Université d'Alberta. En linéarisant les mesures, nous avons pu définir une vitesse apparente des particules. Il a été montré que cette vitesse du son apparente varie peu avec la masse molaire pour les polystyrènes. Dans le cas des asphaltènes, nous obtenons des résultats compris dans un intervalle de 80 m/s. Pour pouvoir avoir un jeu de données thermodynamiques complets et pouvoir faire une meilleure interprétation de ces données, il devra être fait, par la suite, des mesures de calorimétrie.

## **2 Effet des asphaltènes sur les équilibres de Phase Liquide Vapeur**

### **2.1 Introduction**

L'objectif de ce travail est de déterminer l'impact des asphaltènes sur les conditions d'équilibre de phase de mélanges binaires de références. Pour cela, des mesures d'équilibres de phase Liquide Vapeur de mélange contenant des asphaltènes vont être faites et comparées aux mêmes mélanges sans asphaltènes. Un mélange de référence contenant des polystyrènes sera étudié en parallèle.

### **2.2 Equipement expérimental et mode opératoire**

Il existe de nombreux moyens permettant l'obtention d'informations concernant les équilibres de phase de mélanges fluides. Les méthodes expérimentales pour l'étude des équilibres de phase sous haute pression peuvent être divisées en deux familles selon le mode de détermination de la composition : les méthodes analytiques et les méthodes synthétiques (également appelées méthodes indirectes).

Les méthodes analytiques consistent à déterminer les compositions des phases en équilibre. Cela peut être réalisé en prélevant des échantillons de chaque phase et en les analysant à l'extérieur de la cellule d'équilibre ou en mettant en œuvre des méthodes physico-chimiques d'analyse (méthodes spectroscopiques par exemple) à l'intérieur même de la cellule. Pour réaliser ce travail, nous avons utilisé une méthode synthétique.

Celle-ci consiste à préparer un mélange de composition connue puis d'observer le comportement de ce mélange dans une cellule d'équilibre haute pression. Les problèmes liés au prélèvement et à l'analyse des phases se trouvent donc éliminés.

Lorsque le mélange de composition connue se trouve à l'intérieur de la cellule, la température et la pression sont ajustées de manière à ce que le mélange soit homogène. Ensuite, il s'agit de faire varier la température ou la pression jusqu'à observation de la formation d'une nouvelle phase. Chaque expérience conduit donc à la détermination d'un point sur l'enveloppe de phase.

Le plus souvent, l'apparition d'une nouvelle phase est simplement détectée visuellement. Pour ce faire, les cellules sont équipées d'une ou de deux fenêtres en saphir, permettant ainsi une observation directe à l'aide d'une caméra et d'un moniteur.

## 2.3 Description du montage

La technique employée pour effectuer des mesures d'équilibre de phase vapeur-liquide a été basée sur une méthode synthétique évitant de prélever et d'analyser les deux phases. L'appareil expérimental (Figure III-31) est composé d'une cellule à haute pression à volume variable. Une extrémité de la cellule est fermée par un piston mobile et l'autre extrémité par un hublot en saphir permettant l'observation visuelle totale de l'échantillon. Un deuxième hublot en saphir est fixé sur le côté du cylindre afin d'illuminer le fluide avec une fibre optique. Un système d'acquisition vidéo, se composant d'un endoscope et d'une caméra vidéo, est placé derrière le saphir et est relié à un écran pour observer l'intérieur de la cellule. Le mélange est homogénéisé de manière permanente grâce à un barreau magnétique couplé à un agitateur magnétique externe. Le volume de la cellule varie de 8 à 30 cm<sup>3</sup>.

La température interne est maintenue constante grâce à un fluide caloporteur circulant dans la cellule (huile de silicone). Elle est mesurée avec précision grâce à un thermomètre (marque AOIP, PN5207 modèle, exactitude de 0.1 K). La pression quant à elle est mesurée par un capteur de pression piézorésistif de silicium (Kulite, HEM375 modèle), fonctionnant dans la gamme complète de 1-1000 Bar) directement placé à l'intérieur de la cellule pour réduire au minimum les volumes morts.

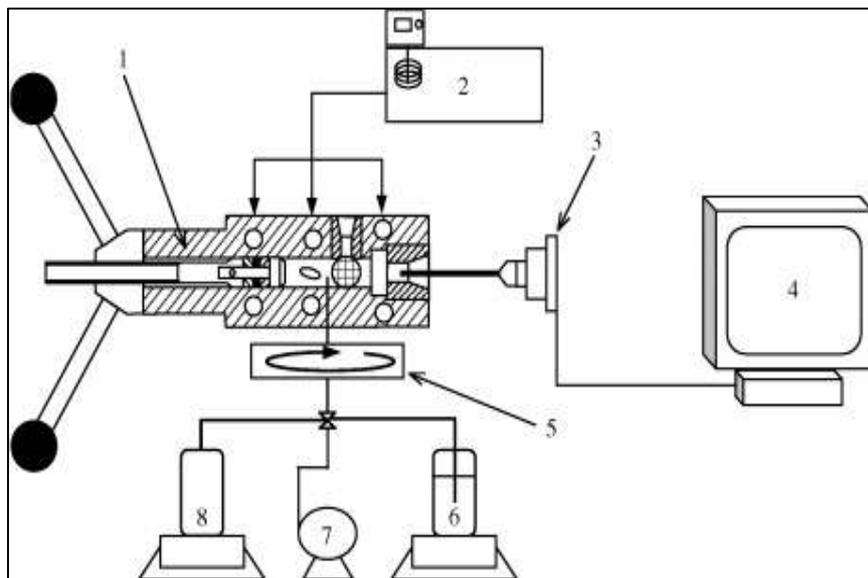


Figure III-31 Description schématique de la cellule haute pression

(1) cellule saphir haute pression à volume variable, (2) régulation thermique, (3) endoscope, (4) TV, (5) agitateur magnétique, (6) balance liquide, (7) pompe à vide, (8) balance gaz (CO<sub>2</sub> ou CH<sub>4</sub>)

## 2.4 Protocole expérimental

Pour connaître précisément la composition du mélange, celui-ci est préparé par pesée directement dans la cellule de mesure. Pour cela, la cellule est dans un premier temps placée sous vide à l'aide d'une pompe à vide.

Grâce au vide régnant dans la cellule, on introduit une masse connue de liquide (toluène ou mélange à 10% toluènes/particules). Pour ce faire, la vanne trois voies est fermée côté pompe à vide et ouverte vers la balance de précision sur laquelle se trouve l'échantillon. La balance utilisée est une balance de précision (marque Denver Instrument model SI 203) dont l'incertitude est de 0.001 g. De manière à éviter le calcul de la quantité de liquide pouvant rester dans le tube d'injection situé entre la vanne trois voies et la balance de précision, ce tube est initialement rempli du mélange à étudier et il le reste jusqu'à la fin de l'introduction. Lorsque la quantité désirée de liquide a été introduite, le gaz ( $\text{CO}_2$  ou  $\text{CH}_4$ ) sous pression est injecté dans la cellule. A cette fin, le gaz sous pression est stocké dans une bouteille en aluminium. Cette bouteille est elle-même placée sur le plateau d'une balance de marque Mettler Toledo (modèle XP5003S) dont la capacité maximum de pesée est de 1 000 g avec une précision de 0.001 g. La bouteille de gaz est connectée à la cellule de mesure par un capillaire flexible souple haute pression. La masse exacte de gaz injectée dans la cellule est déterminée par pesée de la bouteille durant le remplissage de la cellule. Après ces opérations de remplissage de la cellule, la composition précise du mélange (gaz + toluène et gaz + mélange 10% toluène/particules) peut être calculée, la masse de chaque constituant introduit étant connue précisément. Une fois la cellule remplie, l'agitateur magnétique est maintenu en fonctionnement permanent et le fluide est porté à une pression telle que celui-ci devient monophasique.

Ensuite, on peut mesurer la pression de saturation visuellement pour les mélanges non opaques, pour cela il suffit de faire décroître lentement la pression de manière à cerner précisément la zone où s'opère l'apparition de la seconde phase. La mesure exacte de la pression de saturation s'effectue en déterminant, lorsque le système diphasique est recomprimé, la pression à laquelle disparaît l'une des deux phases. Pour une température donnée, la pression de bulle est donc relevée à la disparition de la phase vapeur plutôt qu'à son apparition.

Pour les systèmes opaques, on mesure la pression de saturation graphiquement. Pour cela, le mélange est détendu par pas successif d'une dizaine de bar. Entre chaque détente, le système est maintenu en équilibre. A chaque étape le couple pression - volume est relevé et

reporté dans le diagramme P-V. La pression de bulle est alors déterminée graphiquement en relevant le point de discontinuité des pentes dans ce diagramme.

Afin de déterminer l'impact des particules sur les mélanges, nous allons comparer les pressions de saturation d'un mélange toluène + gaz (méthane ou dioxyde de carbone) pour différentes fractions molaires aux pressions de saturation des mélanges contenant des particules. Pour cela, nous allons introduire une nouvelle variable :

$$Z = \frac{n_{gaz}}{n_{gaz} + n_{toluene}}$$

Avec  $n_{gaz}$ ,  $n_{toluene}$  respectivement la quantité de mole de gaz (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) et de toluène

Ainsi la variable  $Z$  correspond à la fraction molaire de gaz dans un mélange sans particules (asphaltènes ou polystyrènes).

Les mélanges toluène + particules correspondent aux mélanges à 10% massiques des études précédentes. Ci-dessous (Tableau 10), les propriétés des composés utilisés dans ces mesures :

<i>Composé</i>	<i>Fournisseur</i>	<i>Pureté (%)</i>
<b>Dioxyde de carbone</b>	Messer France	>99.9
<b>Méthane</b>	Messer France	>99.9
<b>Toluène</b>	Sigma Aldrich France	>99.5

Tableau 10 Pureté des composés

## 2.5 Equilibre de phase des mélanges

### 2.5.1 Mélange de référence

#### 2.5.1.a Mélange CH<sub>4</sub> – Toluène

L'équilibre de phase Liquide Vapeur du mélange Toluène Méthane a été étudié par différents auteurs. Parmi ces mesures, celles de **Srivatsan et al (1998)** et **Legret et al (1982)** correspondent à notre domaine d'étude (40°C). Nous comparons donc nos résultats à ces mesures afin de valider notre dispositif expérimental dans la Figure III-32.

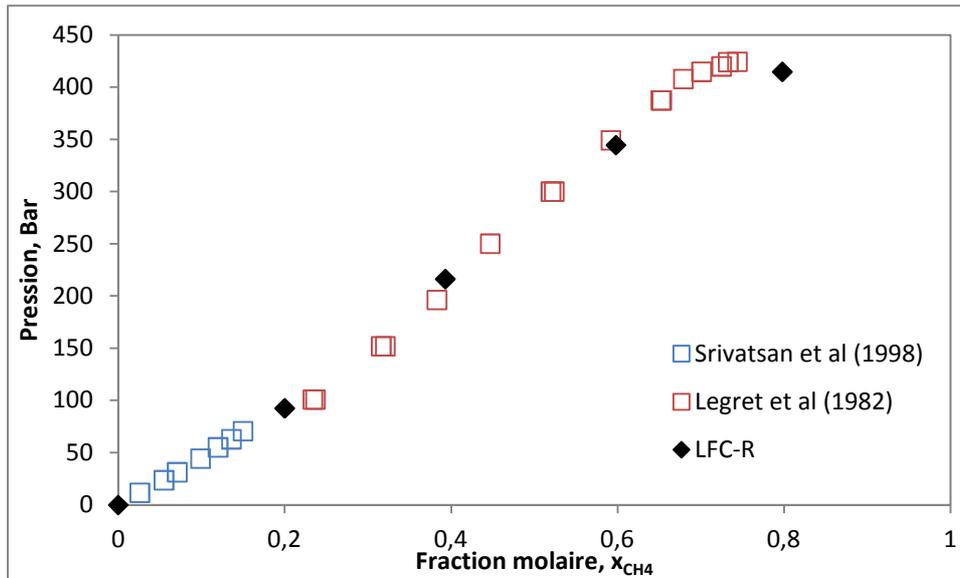


Figure III-32 Comparaison des pressions de saturation du mélange toluène  $\text{CH}_4$  à  $40^\circ\text{C}$

### 2.5.1.b Mélange $\text{CO}_2$ – Toluène

Le mélange binaire toluène + dioxyde de carbone est un mélange dont beaucoup de données sont disponibles dans la littérature scientifique. Nous avons reporté sur la Figure III-33 les pressions de saturation pour la plage de température que nous allons étudier (cad  $20$ - $100^\circ\text{C}$ ) :

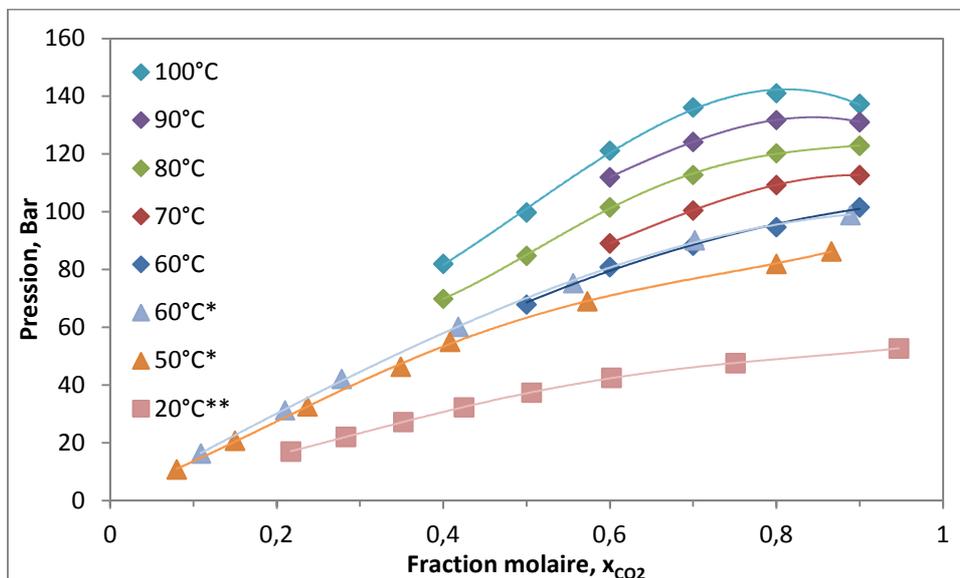


Figure III-33 Diagramme P-x d'un mélange Toluène  $\text{CO}_2$  pour différentes températures

Les points en forme de losanges ont été obtenus par **Wu et Poliakoff (2006)**, ceux en triangles proviennent des travaux de **Tochigi et al (1998)** et enfin ceux en carrés sont de **Nemati Lay et al (2006)**.

Sur la Figure III-34, nous reportons les résultats obtenus par notre système à ces données. Les données de la littérature sont représentées par des carrés tandis que ceux obtenus avec notre dispositif sont en losange.

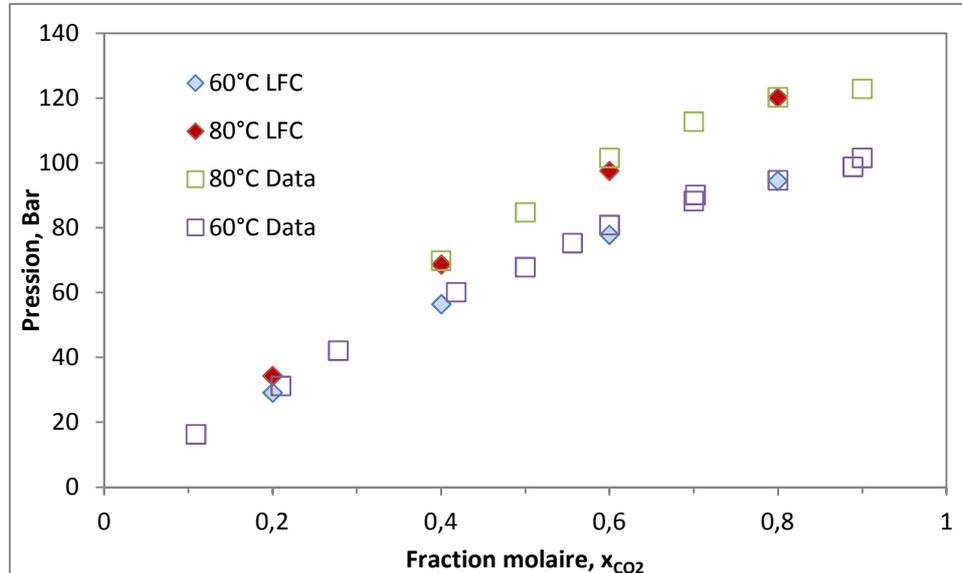


Figure III-34 Comparaison des pressions de saturation du mélange Toluène CO<sub>2</sub>

Que ce soit pour le mélange Toluène + CO<sub>2</sub> ou Toluène + CH<sub>4</sub>, nous obtenons des pressions de saturations voisines à celle des données de la littérature. Nous pouvons donc valider notre dispositif et mesurer les pressions de saturation pour les mélanges contenant des particules (asphaltènes ou polystyrènes).

### 2.5.2 Mélange CO<sub>2</sub> Toluène/Asphaltènes

La comparaison suivant le paramètre  $z$ , des pressions de saturation des mélanges avec ou sans asphaltènes pour différentes températures est représentée sur la Figure III-35. Les points en carré représentent les valeurs des pressions sans asphaltènes tandis que les points en losanges sont les pressions de saturations avec asphaltènes.

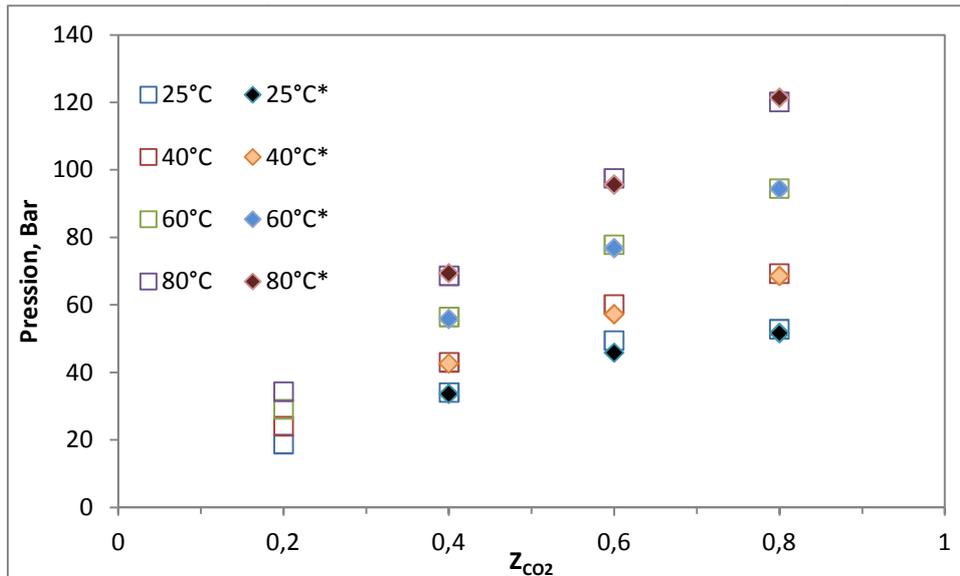


Figure III-35 Comparaison pressions de saturation Asphaltènes CO<sub>2</sub>

Nous n'observons aucune différence entre les deux jeux de pression de bulle. Cependant, au cours des différentes injections de dioxyde de carbone, le système est devenu moins opaque. Pour la dernière composition ( $z = 0.8$ ), nous avons pu voir, à haute pression, la formation d'une phase contenant le toluène et le CO<sub>2</sub> et d'une phase avec des asphaltènes solides (agrégats). En décompressant le système, on observe visuellement la création de bulle dans la phase liquide Toluène + Méthane. Les agrégats ne jouent plus aucun rôle dans l'équilibre de phase. Ceci explique le fait que l'on n'observe pas de différence entre les deux jeux de pression.

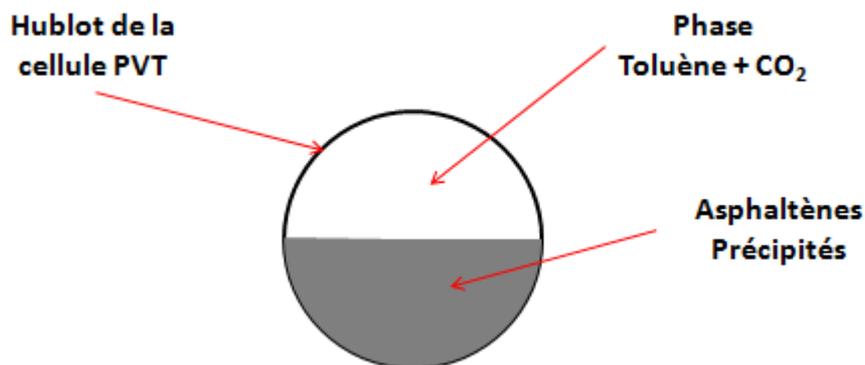


Figure III-36 Comportement à  $z = 0.8$  pour le mélange Toluène/Asphaltènes + CO<sub>2</sub>

Pour les équilibres de phase avec des faibles compositions en CO<sub>2</sub>, nous ne pouvons rien observer visuellement, le système étant trop opaque. Pourtant les pressions sont

identiques, donc soit les asphaltènes ne jouent aucun rôle dans l'équilibre de phase pour ce mélange ou soit la différence est trop faible pour être détectée par cette méthode expérimentale.

### 2.5.3 Mélange CH<sub>4</sub> Toluène/Asphaltènes

Pour le mélange Toluène Asphaltènes Méthane, les diagrammes P-z seront représentés séparément pour une meilleure compréhension. Ainsi, seront représentés ci-dessous, les diagrammes pour les températures 25, 40, 60 et 80°C. Les points en carrés représentent les valeurs des pressions sans asphaltènes tandis que les points en losanges sont les pressions de saturations avec asphaltènes.

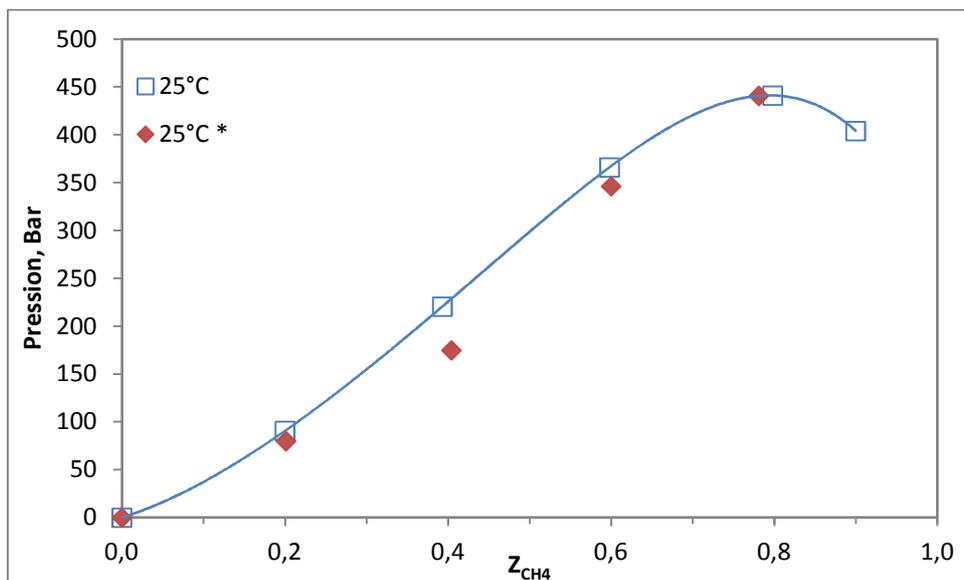


Figure III-37 Comparaison Asphaltènes CH<sub>4</sub> à 25°C

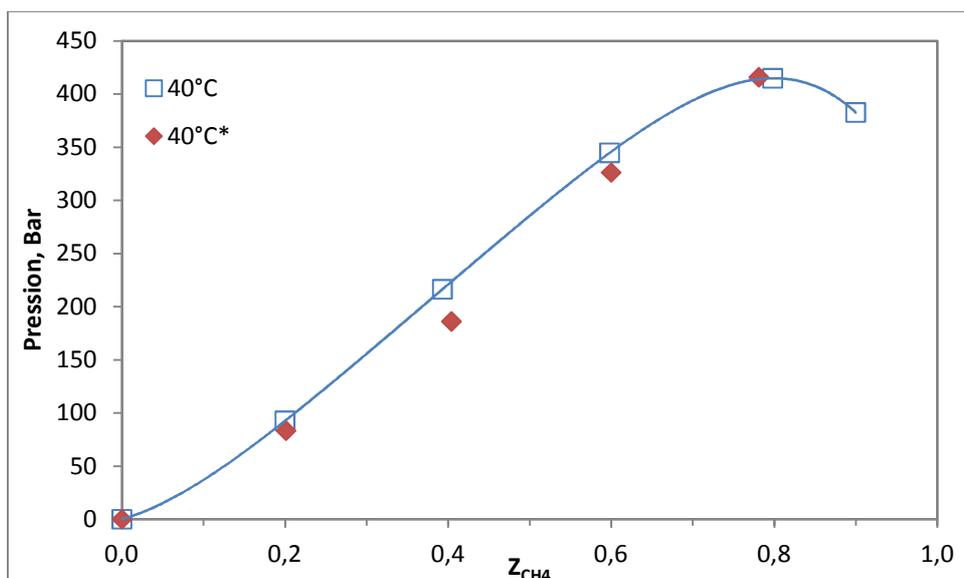


Figure III-38 Comparaison Asphaltènes CH<sub>4</sub> à 40°C

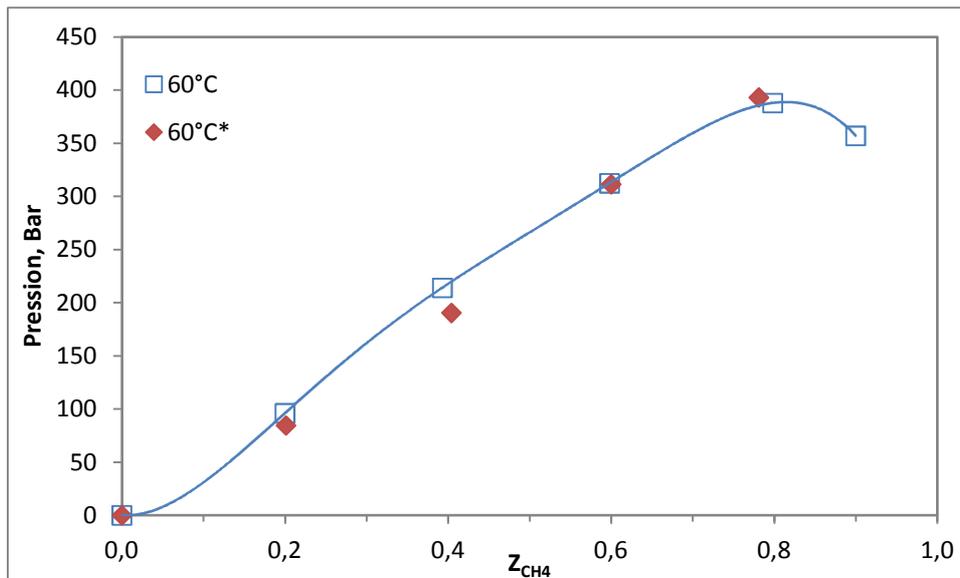


Figure III-39 Comparaison Asphaltènes CH<sub>4</sub> à 60°C

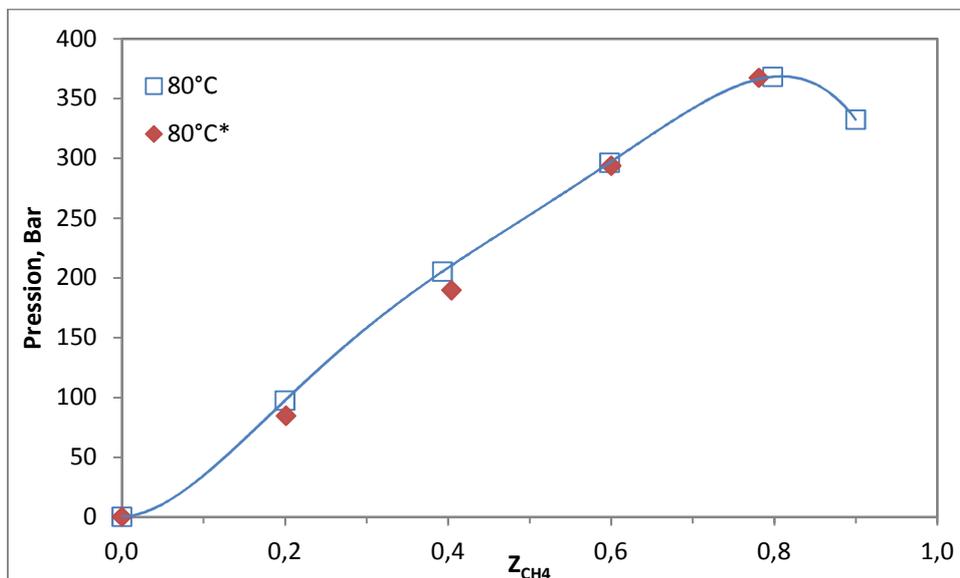


Figure III-40 Comparaison Asphaltènes CH<sub>4</sub> à 80°C

On peut définir trois comportements distincts (Figure III-41). Dans un premier temps, les pressions sont en dessous de la pression de référence, et la différence augmente avec l'injection du CH<sub>4</sub> pour arriver à un maximum, c'est comme s'il se produisait une adsorption du méthane dans les asphaltènes. Ensuite, la différence de pression s'atténue pour arriver à une pression identique. Les asphaltènes commencent à s'agréger et libèrent le CH<sub>4</sub> adsorbé, mais du fait de leur polydispersité, ce processus n'est pas immédiat. Enfin, tous les asphaltènes sont agrégés et le système devient un mélange binaire toluène méthane avec des agrégats d'asphaltènes inerte (phase solide) comme dans le cas précédent. Les pressions de saturations du système deviennent identiques.

Le même mélange a été réétudié afin de valider ce comportement et nous avons obtenu les mêmes résultats. Ce procédé est donc rééritable.

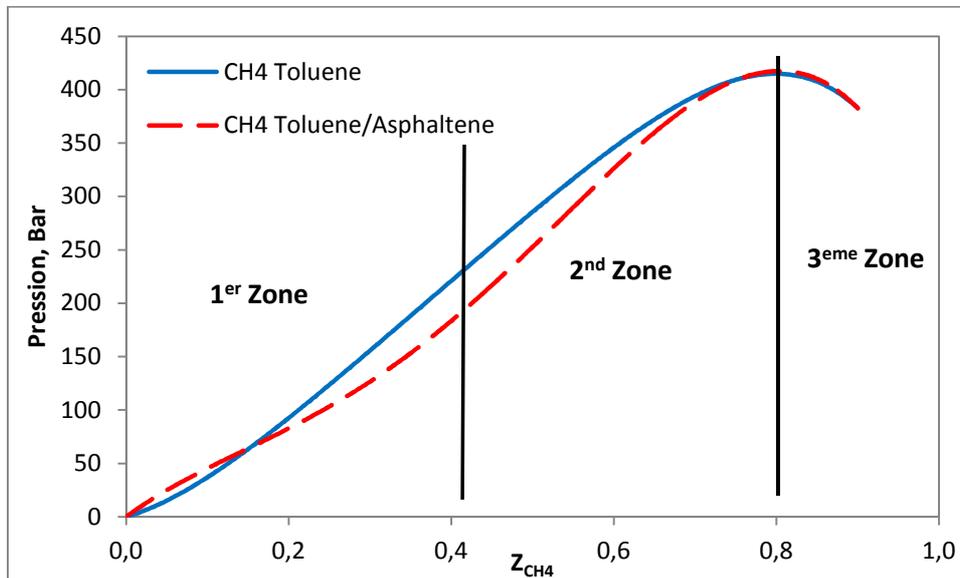


Figure III-41 Représentation du processus avec CH<sub>4</sub>

#### 2.5.4 Mélange CH<sub>4</sub> Toluène/Polystyrènes

Les ELV pour des mélanges contenant des asphaltènes a introduit une baisse de la pression de saturation du système. Or, l'ajout d'un composé lourd devrait entraîner une augmentation de celui-ci. Quand est-il pour les systèmes contenant des polystyrènes ayant des masses molaires semblables à celle des asphaltènes ? Pour cela, nous allons étudier le comportement de phase d'un mélange toluène/polystyrènes (500 et 1 000 Mw) + CH<sub>4</sub>.

Comme pour les mélanges toluène/asphaltènes + CH<sub>4</sub>, nous allons représenter les diagrammes P-z pour les différentes températures. Les données en forme carrés représentent les pressions de saturation du mélange toluène + CH<sub>4</sub>, ceux en forme respectivement de losange et de triangle représentent ceux avec l'ajout de polystyrènes 500 et 1 000 Mw (\* et \*\*).

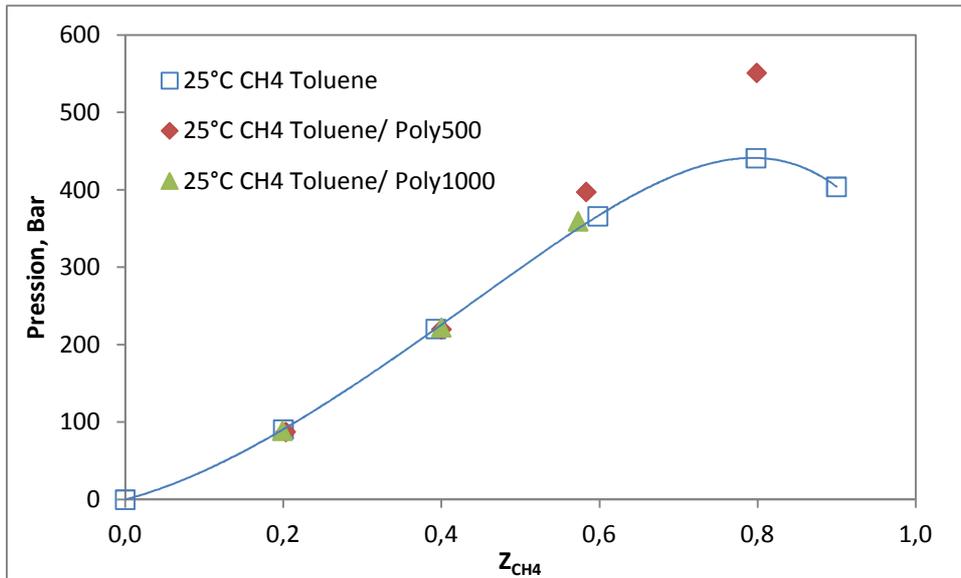


Figure III-42 Comparaison diagramme P-z mélanges polystyrènes à 25°C

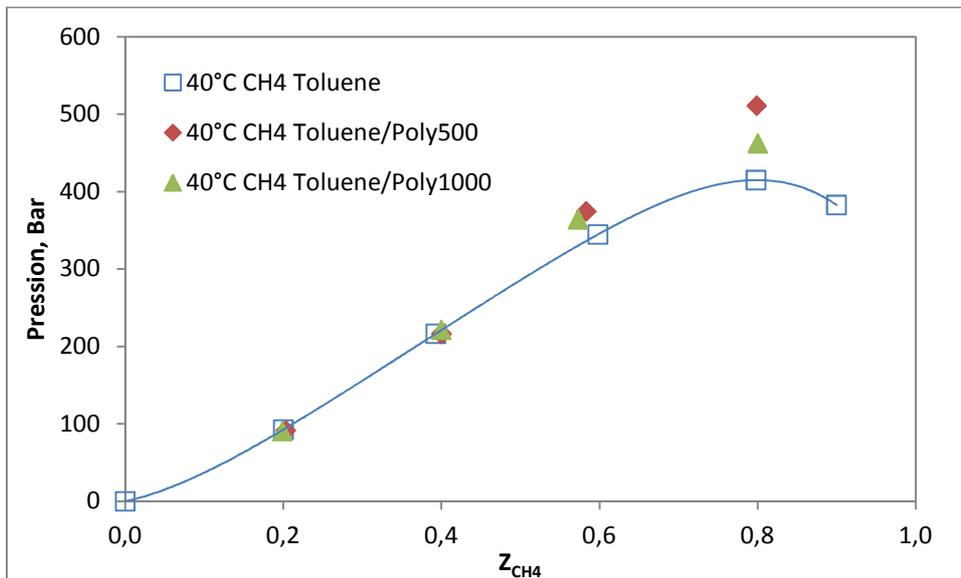


Figure III-43 Comparaison diagramme P-z mélanges polystyrènes à 40°C

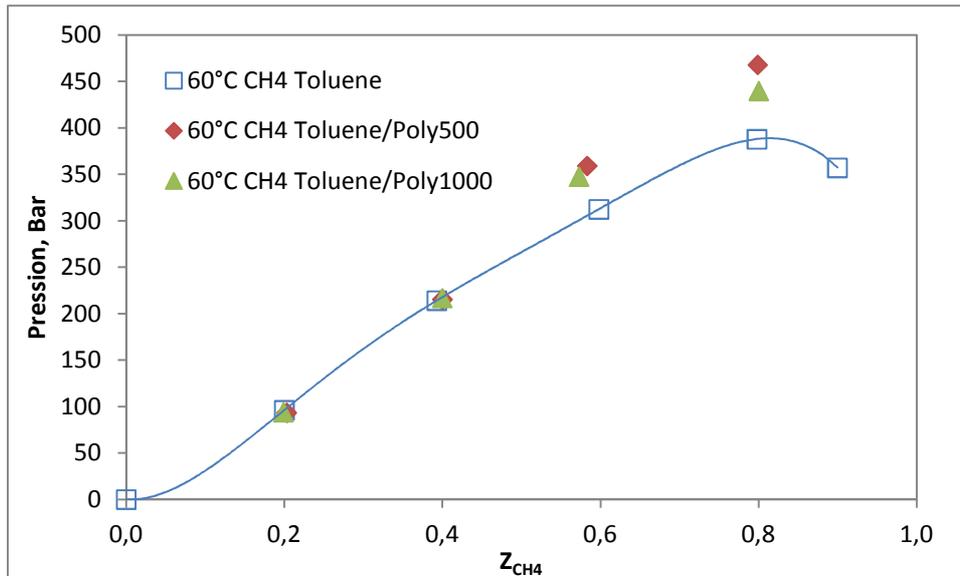


Figure III-44 Comparaison diagramme P-z mélanges polystyrènes à 60°C

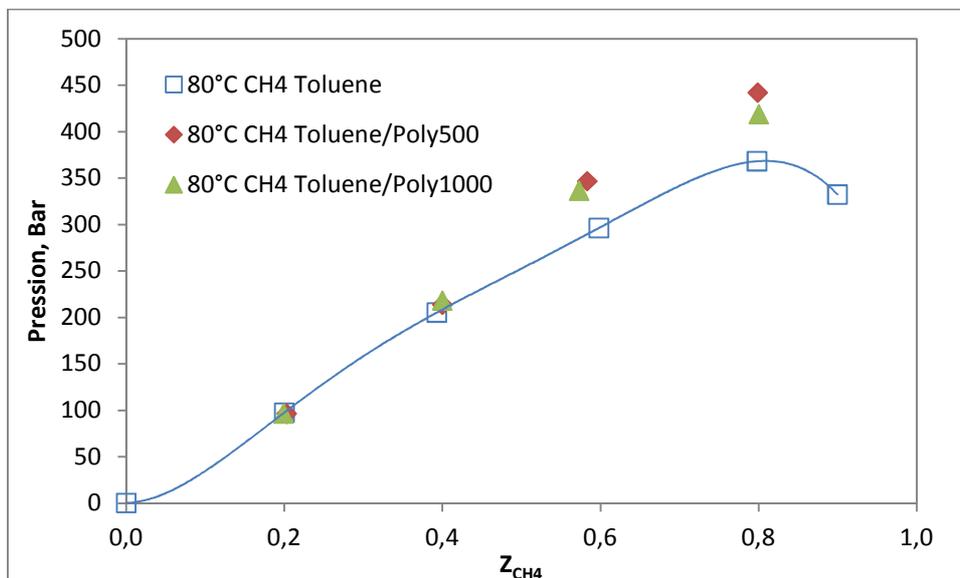


Figure III-45 Comparaison diagramme P-z mélanges polystyrènes à 80°C

Nous observons, pour les différentes températures, une augmentation continue de la pression de saturation. De plus, les pressions de saturation des mélanges avec un polystyrène de masse molaire 500 Mw sont plus élevées que celles avec un polystyrène 1 000 Mw.

**Remarque :** Afin de vérifier le comportement des asphaltènes en présence de méthane, nous avons étudié le comportement ELV d'un mélange toluène/asphaltènes + CH<sub>4</sub> avec des asphaltènes différents (n-C5 Asph D). Des problèmes techniques nous ont obligés à nous limiter à la composition  $z = 0.8$ .

Nous avons obtenu un résultat strictement différent. Pour la composition  $z = 0.8$ , nous avons l'apparition d'une nouvelle phase liquide (pseudo bitume).

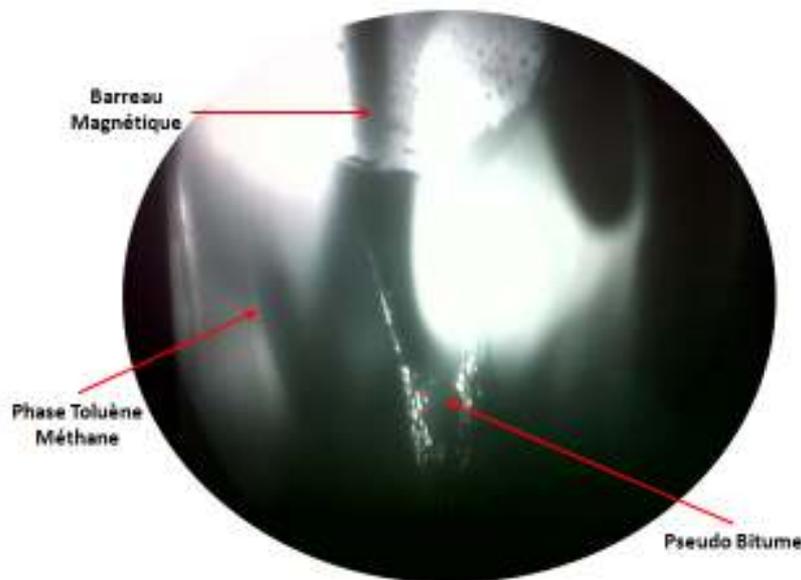


Figure III-46 Comportement du mélange toluène/asphaltènes +CH<sub>4</sub> à  $z = 0.8$  à haute pression

## 2.6 Conclusion

L'objectif de ces mesures était de comprendre l'impact des asphaltènes dans les équilibres de phase liquide vapeur. Pour cela, nous avons comparé les pressions de bulles de mélange avec et sans asphaltènes. Les résultats ont montré que les asphaltènes avaient un impact avec les mélanges Toluène + Méthane. En effet, dans le cas de mélange avec du méthane, nous observons une baisse de la pression de saturation puis une augmentation de celle-ci jusqu'à obtenir la même pression de saturation du mélange sans asphaltènes. Ce mécanisme a été interprété comme une adsorption du méthane dans les asphaltènes puis une précipitation de ceux-ci. Dans le cas de mélange avec du dioxyde de carbone, les résultats n'ont pas montré de différence avec les pressions de saturation sans asphaltènes.

# *Chapitre IV*

## *Mesure de la solubilisation de gaz dans une huile lourde*

### **1 Introduction**

La production d'huile lourde et extra lourde a augmenté ces dernières années. De ce fait, de nombreuses techniques pour la récupération de ces fluides ont été développées récemment au Canada. On peut citer comme process SAGD et VAPEX. Pour améliorer ces techniques, il est nécessaire de connaître les propriétés des fluides et d'avoir des données fiables sur les mécanismes de dissolution des solvants dans ces bitumes. Cependant, la plupart des données expérimentales sur la solubilité des solvants utilisés généralement dans les bitumes ne sont pas disponibles. Ainsi, pour améliorer et optimiser ces process, il est crucial de connaître le comportement de phase des systèmes bitumes/solvant.

Pour cela, nous allons, dans cette partie, étudier les Equilibres Liquide Vapeur d'un mélange huile lourde (canadienne *Surmont* ou vénézuélienne *Zuata*) + solvant (méthane ou dioxyde de carbone) pour des températures allant de 20 à 80°C et pour des pressions inférieures à 20 MPa. Pour cela, nous allons dans un premier temps faire le point sur les problèmes rencontrés avec ce type de systèmes, puis dans une deuxième partie, détailler le nouveau dispositif développé durant ces trois ans de thèse, et enfin comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature.

### **2 Homogénéisation d'un système Huile Lourde + Gaz**

Obtenir à l'heure actuelle un échantillon d'huile lourde re-gazée durant un temps raisonnable est un objectif principal pour les entreprises pétrolières. Or du fait des propriétés physiques de ces huiles, principalement de leurs viscosités, le mélange huile-gaz est

compliqué et long. Actuellement pour obtenir un échantillon d'huile re-gazée, le temps est de plusieurs semaines.

Dans la Figure IV-1, **Simant et al (2000)** montrent les résultats expérimentaux d'évolution de la pression en fonction du temps obtenus avec des mélanges Bitume + CO<sub>2</sub> à la pression initiale de 4MPa. L'injection du gaz dans le bitume fait diminuer la pression du système mais du fait de la mauvaise diffusivité du gaz dans celui-ci, la stabilisation de la pression du système n'est obtenue qu'après plusieurs jours (à 90°C et 4 jours la stabilisation n'est pas encore obtenue). A partir de ces résultats, les coefficients de diffusivité ont été calculés et pour ces bitumes à 20°C, ils ont obtenu des coefficients de l'ordre de  $D = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

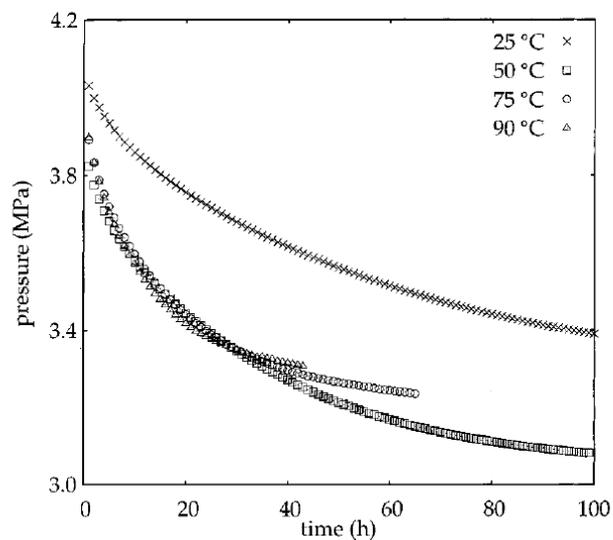


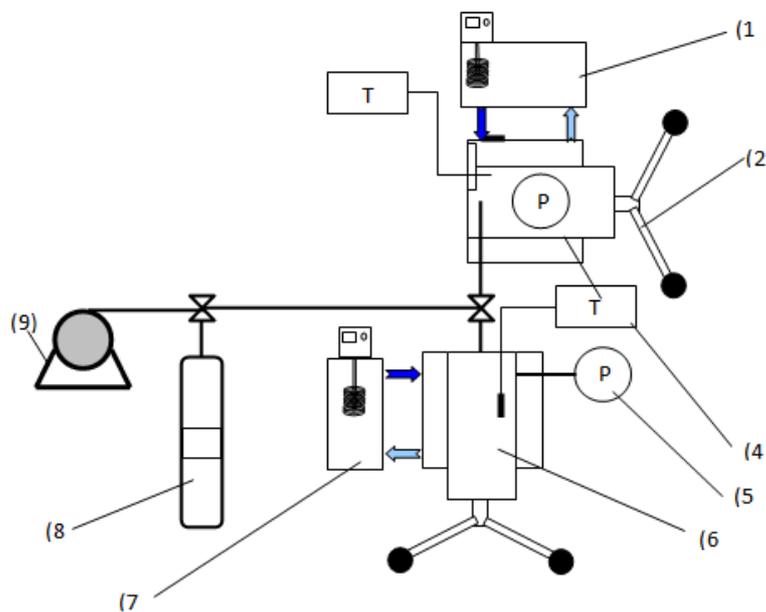
Figure IV-1 Evolution de la pression en fonction du temps

Nous pouvons donc voir que l'obtention d'un mélange homogène est difficile pour ce type de système. Pour les huiles conventionnelles, il est d'usage d'utiliser une agitation mécanique ou magnétique pour accélérer l'homogénéisation et réaliser des recombinaisons Huile + Gaz en quelques minutes. Du fait de la forte viscosité des huiles lourdes, le procédé standard d'homogénéisation s'avère inefficace (le barreau ne s'agite pas). Dans l'industrie pétrolière, afin d'avoir un mélange homogène, on laisse le mélange durant plusieurs semaines à température et pression élevée (100°C et 200Bar).

Afin de réduire ce temps d'homogénéisation, des travaux ont été faits pour développer de nouveaux dispositifs mieux adaptés à ces fluides.

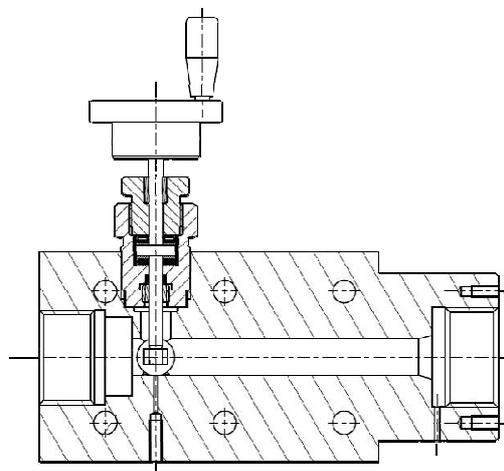
Un premier dispositif a été conçu au sein du Laboratoire des Fluides Complexes. Le dispositif expérimental adopté pour réaliser ces mesures était composé d'une cellule pompe (Figure IV-2) munie d'un compte-tours et d'un agitateur mécanique spécialement adapté pour

ces mesures. Une seconde cellule pompe munie d'un compte-tours servait à l'injection des solvants sous pression. La régulation thermique de ces deux pompes était assurée par le biais de la circulation d'un fluide caloporteur agité et thermorégulé par un thermostat de marque Bioblock dont la stabilité est de 0.02K. La température était mesurée au moyen d'une sonde de platine disposée au sein de la cellule et reliée à un thermomètre de marque AOIP. Les mesures des pressions ont été exécutées à l'aide de deux manomètres Kulite placés directement sur les deux cellules.



**Figure IV-2 Schéma du dispositif PVT et d'injection de gaz**

(1) régulation thermique, (2) cellule pompe avec agitation mécanique, (3) manomètre, (4) thermomètre, (5) manomètre, (6) pompe d'injection de gaz, (7) régulation thermique, (8) bouteille contenant l'huile (9) pompe à vide



**Figure IV-3 Système d'agitation mécanique**

Des mesures de solubilité de méthane dans une huile provenant du Venezuela à 7°C ont été faites. Le protocole de mesure a été le suivant : Le mélange étudié est directement préparé dans la cellule de mesure. Une fois l'huile et le solvant introduits dans la cellule de mesure, le système est porté à 200 bar et 60°C pendant 48 heures afin d'homogénéiser le mélange. Durant cette période, le système est régulièrement agité de façon mécanique afin d'augmenter la surface de contact entre l'huile et le solvant. Au-delà de ce temps d'homogénéisation, le mélange est refroidi jusqu'à la température d'étude (7°C) tout en maintenant la pression à 200 bar. Une fois cette température atteinte, le mélange est détendu par pas successifs d'une vingtaine de bar. Entre chaque détente, le système maintenu en équilibre pendant un temps suffisamment long afin de garantir le caractère isotherme de la transformation. A chaque, étape le couple pression - volume est relevé et reporté dans le diagramme P-V. La pression de bulle est alors déterminée graphiquement en relevant le point de discontinuité des pentes dans ce diagramme.

Les résultats obtenus (Figure IV-4) n'ont pas permis de déterminer graphiquement une quelconque rupture de pente et donc un changement de phase. Tout se passe comme si on détendait un système gazeux initialement sous pression et donc que le solvant ne s'était pas mélangé avec l'huile. On peut donc conclure que le protocole arrêté pour solubiliser du méthane dans cette huile lourde est insuffisant.

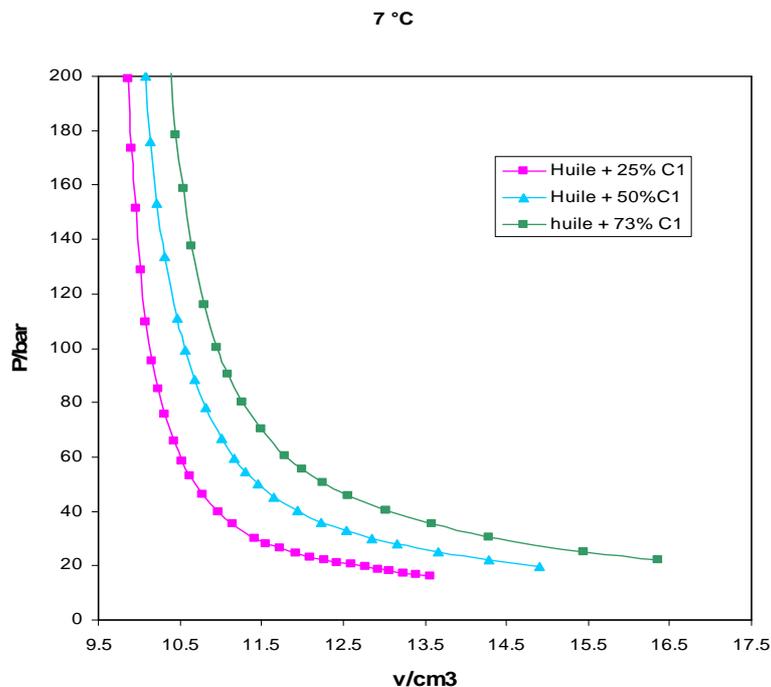


Figure IV-4 Diagramme PV du mélange Huile Lourde Méthane à 7°C

Afin de valider cette hypothèse, il a été estimé le comportement volumétrique d'un système diphasique composé de l'huile seule et d'un chapeau de méthane en ajoutant à la courbe PV de l'huile seule l'expansion du méthane. On constate que les courbes ainsi générées (Figure IV-5) se superposent parfaitement avec les points expérimentaux. On peut donc conclure que le protocole arrêté pour solubiliser du méthane dans cette huile lourde est insuffisant.

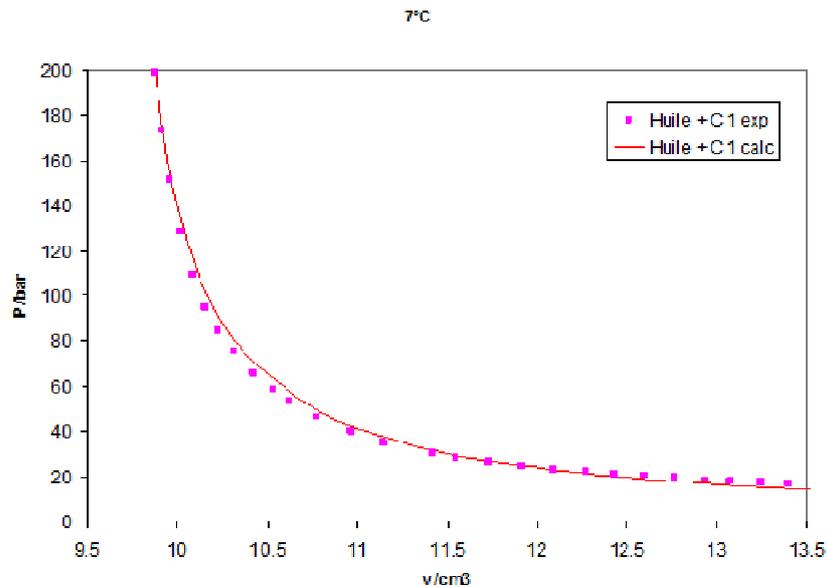
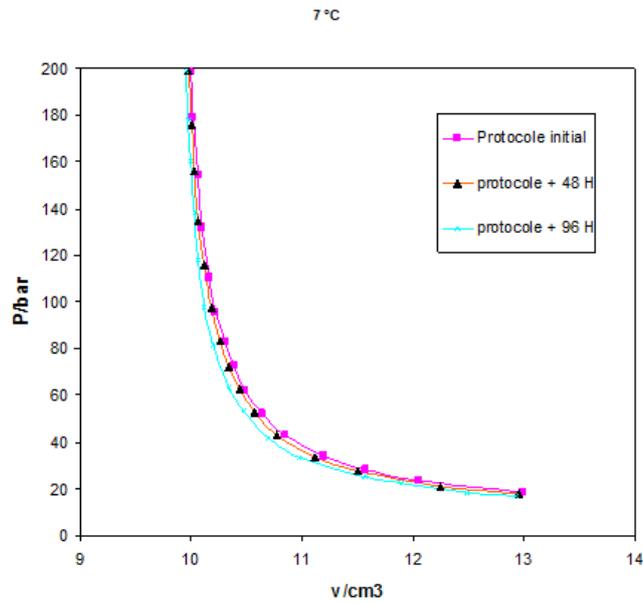


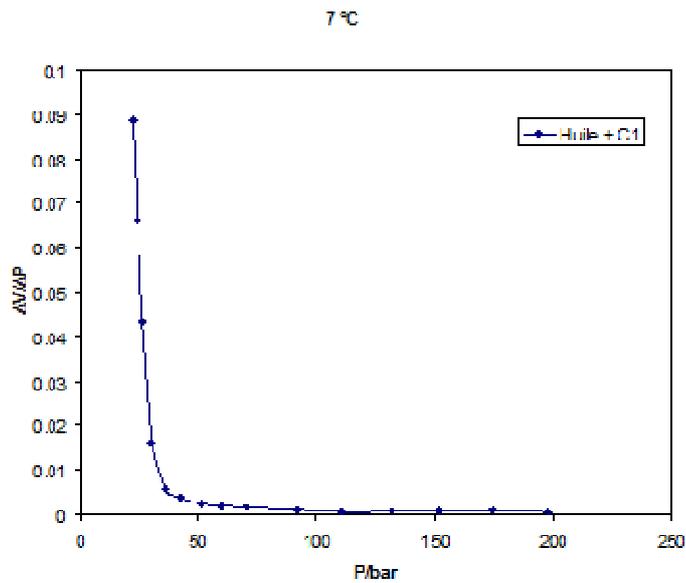
Figure IV-5 Comportement PV de l'huile + 25% CH4 (en volume à 25Bar)

Le temps d'homogénéisation a donc naturellement été rallongé à 48H. Comme ce temps s'est révélé insuffisant, il a encore été élevé (96H). Les résultats de ces trois études successives sont présentés sur la Figure IV-6. On observe un léger décalage des courbes le long de l'axe des abscisses, révélateur de la cinétique de dissolution. Cette translation des courbes démontre clairement que le protocole retenu ne permet pas d'atteindre la dissolution complète du solvant au cours d'une durée raisonnable (inférieure à une semaine).



**Figure IV-6 Diagramme PV pour les différents temps d'homogénéisation**

Pour compléter cette étude, un rallongement du temps de trois semaines a été tenté. Avec ce temps, une rupture franche de pente et donc de changement de phase a pu être observée (Figure IV-7). Cette longue durée d'homogénéisation peut entraîner des problèmes : immobilisation trop importante du matériel et surtout risque de fuite de gaz. En effet, sur une durée aussi longue, l'étanchéité de la cellule n'est pas garantie (micro-fuites et dissolution du gaz dans les joints).



**Figure IV-7  $\Delta V/\Delta P$  en fonction de la pression pour l'huile + CH<sub>4</sub> après 3 semaines de contact**

Pour réduire le temps d'homogénéisation, nous avons envisagé, suite à ces travaux, une augmentation de la surface de contact entre l'huile et le gaz. Pour cela, nous avons, dans le cadre de cette thèse, développé un nouveau dispositif expérimental permettant l'homogénéisation et la mesure de pression de saturation pour des mélanges bitume gaz.

### **3 Conception d'une cellule PVT spécifique pour mélange Huile Lourde Gaz**

Comme vu précédemment, la solution envisagée pour obtenir un mélange homogène huile lourde + gaz en ayant un temps d'homogénéisation moins long serait une augmentation de la surface de contact entre l'huile lourde et le gaz. Pour cela, nous avons conçu et développé un système d'homogénéisation par laminage du fluide.

#### **3.1 Homogénéisation**

L'utilisation de l'agitation magnétique est largement répandue dans les cellules de mesure PVT classiques. En effet, pour des fluides classiques donc très peu visqueux (viscosité de l'ordre de 10mPa.s), on utilise des barreaux aimantés entraînés par un agitateur magnétique rotatif à l'extérieur de la cellule PVT. Mais cette solution est inefficace pour notre problème du fait de la forte viscosité du fluide à mélanger (10 000mPa.s).

Nous avons pensé à insérer un élément mélangeur ayant une section proche de celle de la cellule PVT pour avoir une surface d'échange petite. L'élément mélangeur doit se déplacer lentement pour ne pas créer une émulsion car l'on souhaite que le gaz se dissolve dans le fluide et surtout ne pas former de micro bulle de gaz qui pourrait rester stabilisée dans l'huile (foamy oil). Le fait d'avoir une surface d'échange petite permet d'être dans un système laminaire ce qui permet un meilleur transfert de matière. Il faut que le rapport rayon de la sphère sur rayon interne de la cellule soit compris entre 85 et 95% Cette proportion permet d'assurer un bon mélange tout en laissant une mobilité suffisante à l'élément mélangeur ; en effet, l'augmentation de ce rapport entraîne une augmentation de la force visqueuse.

Une fois cette solution envisagée, le problème consiste à faire déplacer la bille dans la cellule. Le plus simple dans ce cas est d'utiliser la force gravitationnelle pour faire déplacer l'élément. Cependant la force nécessaire pour que l'élément mobile se déplace à l'intérieur de la cellule PVT implique que l'élément mélangeur ait un poids très important, le volume de matière nécessaire aurait réduit trop fortement le volume utile de la cellule.

Une deuxième solution consiste à utiliser un système mécanique à l'extérieur de la cellule et de relier celui-ci à la bille par le déplacement d'un arbre. Malheureusement, cette solution nécessite une étanchéité au niveau de l'arbre. Celle-ci pose de nombreux problèmes avec les huiles lourdes.

Une troisième possibilité consiste à utiliser des soufflets qui permettent d'utiliser des systèmes hydrauliques annexes. Cependant l'utilisation de tels soufflets se limite à des déplacements réduits et est donc mal adaptée au problème.

Finalement, nous avons donc opté pour une méthode magnétique. Pour faire déplacer l'élément mélangeur dans la cellule PVT, l'élément mélangeur doit être enfermé dans un champ magnétique imposé par un système d'entraînement se situant à l'extérieur de la cellule. Le champ magnétique doit le déplacer linéairement selon la direction de la cellule PVT. On peut avoir recours à un champ magnétique créé par des solénoïdes convenablement placées ou bien on peut créer ces champs magnétiques mobiles au moyen de matériaux magnétiques se déplaçant linéairement (Figure IV-8). Nous avons opté pour cette solution car elle évite tout problème d'étanchéité et est bien plus facile à mettre en place. Mais du fait de la forte viscosité de l'huile, l'énergie magnétique que doit produire ce dispositif doit être importante.

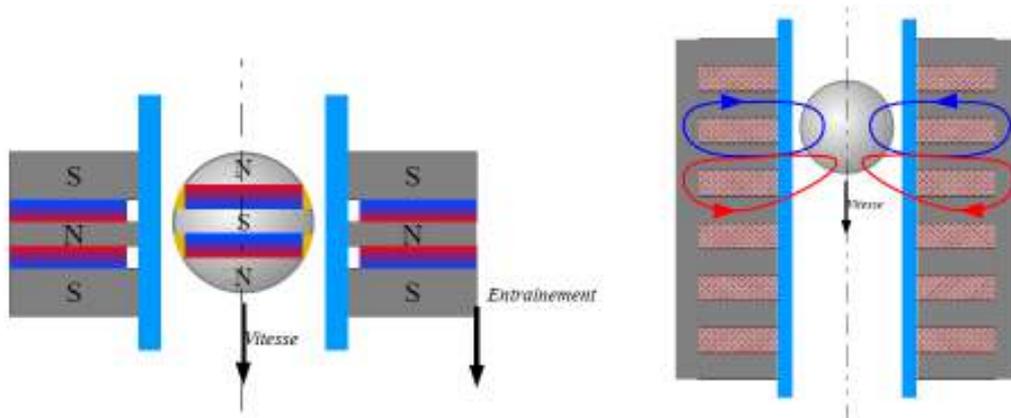


Figure IV-8 Principe de la traction magnétique

Pour cela, nous utilisons comme matériaux magnétiques les aimants permanents de type Terre Rare. En effet, depuis ces dernières années, ces nouveaux aimants ont été développés et permettent des produits énergétiques remarquables. Il existe quatre classes principales d'aimants permanents (Tableau 11), du moins au plus puissant : Ferrite ou Céramique, Alnico (Aluminium-Nickel-Cobalt), Samarium Cobalt (SmCo) et enfin Néodyme-Fer-Bore (NdFeB).

Classe	Br	Hc	BH max	T max	T de Curie
Ferrite	0,39 T	0,32 Oe	3,5 MGOe	280 °	460 °
Alnico	1,25 T	0,064 Oe	5,5 MGOe	540 °	800 °
SmCo	1,05 T	0,92 Oe	26 MGOe	300 °	750 °
NdFeB	1,28 T	1,23 Oe	40 MGOe	80 °	310 °

Tableau 11 Caractéristiques physiques des quatre classes

**Br : Rémanence** est la mesure de sa densité de flux résiduelle magnétique en Tesla, qui est le flux maximal que l'aimant est capable de produire La rémanence Br mesure l'induction ou la densité de flux persistante dans un aimant après magnétisation.

**Hc** : Mesure de la **force d'excitation coercitive** magnétique des champs en Oersted, ou le point auquel l'aimant devient démagnétisé par un champ externe. Avec la valeur de l'excitation coercitive Hc on peut savoir quelle est l'intensité du champ magnétique opposé nécessaire pour complètement démagnétiser un aimant.

**BHmax** : Terme de densité d'énergie complète. Ce produit représente l'énergie maximum qui peut être emmagasinée dans un aimant. Le produit énergétique maximum est la surface du plus grand rectangle inscrit dans le cycle d'hystérésis du matériau. L'unité utilisée est le MGOe (méga Gauss Oersted). Plus haut est le nombre, plus puissant est l'aimant (Figure IV-9). Cette quantité caractérise donc la propriété la plus importante pour notre application.

**T max** : Température maximale à laquelle fonctionnera l'aimant.

**T de curie** : Température de Curie à laquelle l'aimant deviendra démagnétisé. Après les baisses de température au-dessous de cette valeur, il ne se comportera plus comme avant qu'il n'ait atteint cette température.

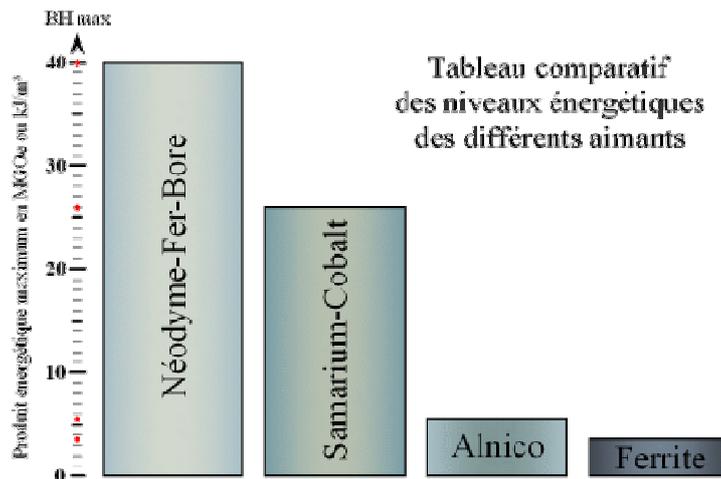


Figure IV-9 Produit énergétique maximum des différents aimants

On remarque que les aimants Néodyme Fer Bor présentent un  $BH_{max}$  bien supérieur aux autres, nous allons donc utiliser ces aimants pour notre dispositif car ils ont le plus fort produit énergétique et leur limitation en température n'est pas gênante du fait que les mesures que l'on fera seront en condition Process VAPEX (faibles températures  $< T_{max}=80^{\circ}C$ ).

L'élément mélangeur peut avoir plusieurs formes. Le plus souvent les cellules PVT sont cylindriques. La sphère est la forme la plus adaptée afin d'assurer une bonne pénétration dans le fluide mais nous nous sommes aussi intéressés à une forme d'obus (deux demi-sphères et un cylindre).



Figure IV-10 Eléments mélangeur en forme d'obus

Nous avons tout d'abord conçu l'élément mélangeur en forme d'obus car nous n'avons pas trouvé de fournisseur fabriquant ce type d'objet. Il est composé de deux demi-sphères et d'un cylindre et de deux bagues en inox amagnétique. Deux aimants permanents en forme de disques sont installés dans les bagues.

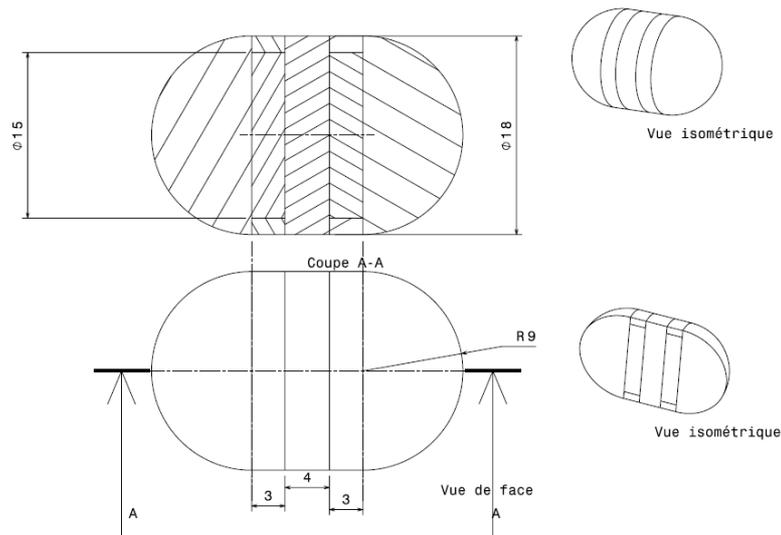


Figure IV-11 Schéma élément mélangeur obus

Pour le mélangeur en forme de bille, nous avons trouvé un fournisseur (**Supermagnete**) qui fabrique ce type d'objet en série et avec les propriétés physiques voulues (Figure IV-12). La bille a un diamètre de 19 mm et pèse 28 g, elle est faite en Néodyme Fer Bore (38 MGOe). Elle a un revêtement en chrome sur nickel afin de la protéger car ce type d'aimant est très fragile.



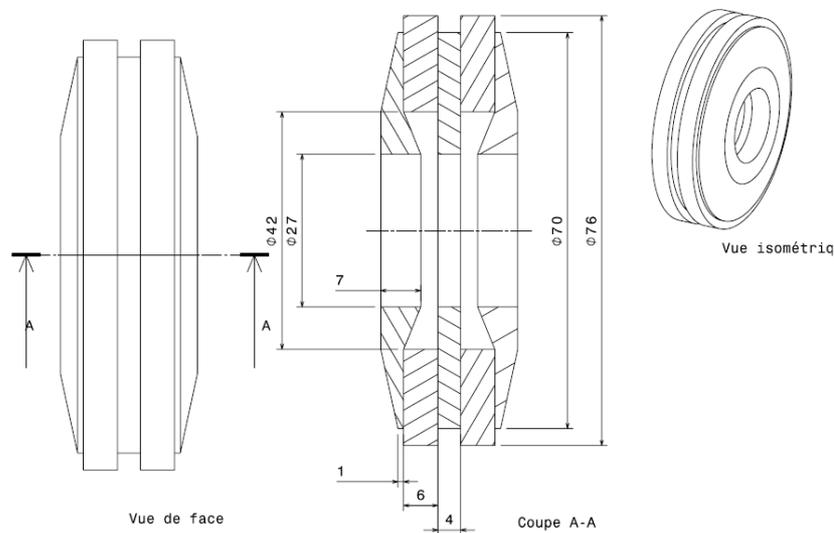
Figure IV-12 Bille magnétique en NdFeB

Notre dispositif de déplacement est basé sur la traction magnétique. Afin de ne pas perdre d'énergie, il faut donc minimiser au maximum la distance entre la bille et le dispositif magnétique extérieur. Pour cela, il faut avoir une épaisseur de cellule la plus faible possible tout en garantissant la possibilité de mesure jusqu'à 200 Bar et 100°C. Un compromis a été obtenu pour une épaisseur de 3mm. Nous avons donc du dimensionner le dispositif magnétique extérieur avec ces critères.

Nous avons utilisé le logiciel **FEMM** (Finite Element Method Magnetics) pour concevoir les éléments magnétiques extérieurs. C'est un logiciel éléments finis 2D cartésien et

2D axisymétrique dédié à la résolution de problèmes électromagnétiques. Nous l'avons testé avec différentes configurations afin d'obtenir la force magnétique maximum appliquée sur la bille pour chacune des réalisations.

A la suite de ces tests, nous avons retenu un dispositif magnétique composé de deux aimants permanents en Néodyme Fer Bore en forme d'anneau avec une polarisation axiale. Ces aimants ont dû être fabriqués sur demande car il n'en existe pas en série. Nous les avons commandés chez Supermagnete. Ils ont un diamètre intérieur/ extérieur de 32/76 mm et une épaisseur de 6 mm pour un produit énergétique de 42 MGOe. Ces deux aimants sont pris en « sandwich » dans des anneaux en fer doux afin de canaliser les champs magnétiques et minimiser le flux de fuite (contrairement à un simple aimant nord-sud).



**Figure IV-13** Système magnétique

Avec cet ensemble, élément mélangeur bille, nous obtenons des forces magnétiques de l'ordre de 60 N. C'est-à-dire que nous pouvons utiliser ce système pour des fluides visqueux allant jusqu'à 50 000mPa.s. En effet, nous avons aussi simulé l'écoulement du fluide autour de la bille lorsque celle-ci se déplace à l'intérieur de la cellule par le biais d'un logiciel de mécanique des fluides (Polyflow). Avec les caractéristiques de la bille et du fluide, nous avons pu obtenir la force visqueuse du fluide sur la bille. Sur la Figure IV-14 est représentée l'évolution de la force visqueuse en fonction de la viscosité du fluide.

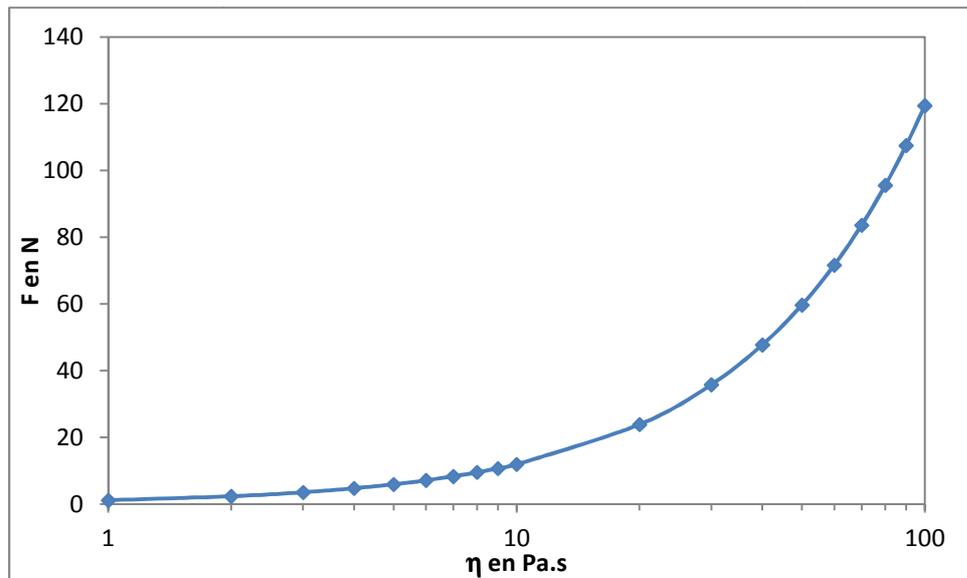


Figure IV-14 Modélisation de l'évolution de la force visqueuse en fonction de la viscosité par Polyflow

Avec cette modélisation, on obtient une force visqueuse de 60 Newton pour un fluide ayant une viscosité de 50 Pa.s. Nous sommes donc bien dans la gamme des viscosités d'une huile lourde.

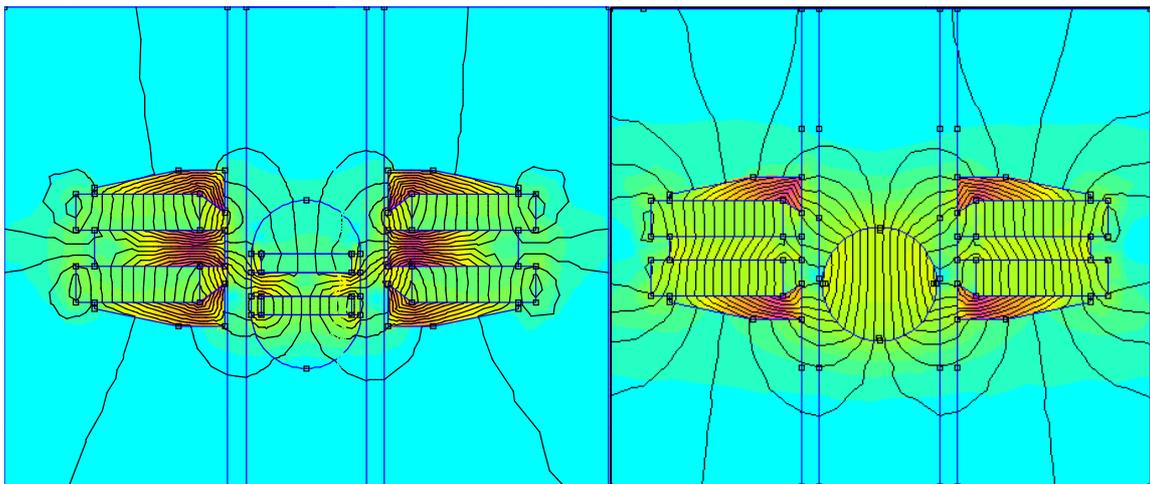


Figure IV-15 Champ magnétique des différents systèmes (FEMM)

Afin de valider ces simulations et pour vérifier les possibilités réelles du dispositif en vue de sa fabrication, nous avons conçu un prototype. Celui-ci (Figure IV-16) a été conçu pour fonctionner à pression atmosphérique et température ambiante. Il est composé d'un corps cylindrique de diamètre intérieur/extérieur de 20/26 mm et de 150 mm de longueur. Il est en inox amagnétique (316L). Deux bouchons avec hublot viennent obstruer le cylindre dans le but de pouvoir voir la bille se déplacer. Afin de valider notre dispositif, nous avons utilisé deux huiles de silicone ayant des viscosités de 10 000mPa.s et 50 000mPa.s comparables aux

viscosités des huiles lourdes. Les huiles de silicone proviennent de chez **Wacker** (AK 10 000 et AK 50 000).

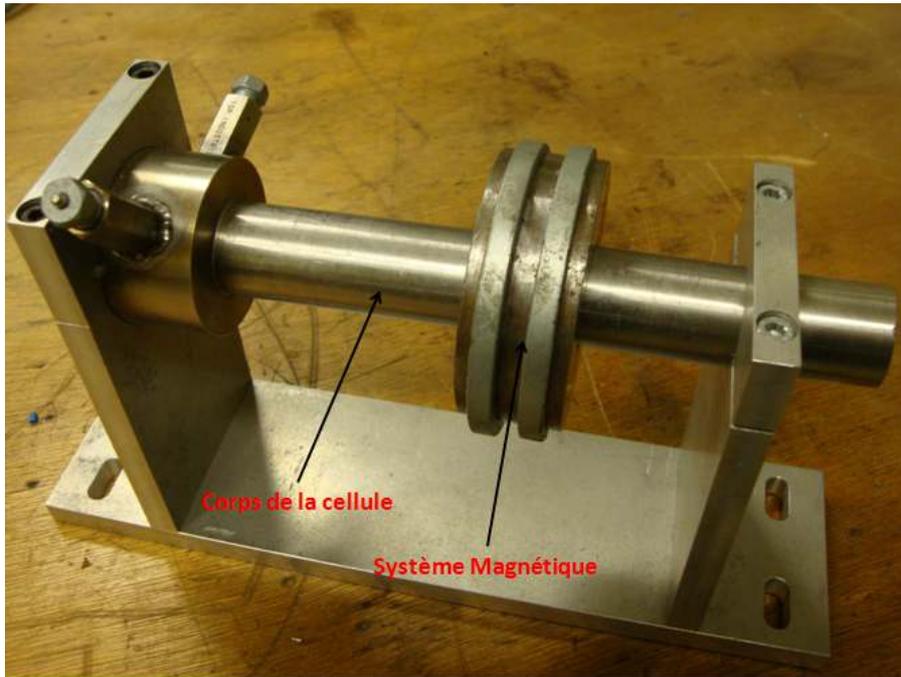


Figure IV-16 Prototype Cellule PVT Huile Lourde

Les essais ont été concluants. Pour les deux viscosités testées, l'élément mélangeur (la bille) s'est déplacé dans la cellule. Une cellule pouvant fonctionner sur toute la gamme de pression et température a donc été développée.

### 3.2 Cellule PVT

Suite à ces essais, nous avons fabriqué le dispositif de mesure. Celui-ci est composé d'une cellule à haute pression à volume variable. Une extrémité de la cellule est fermée par un piston mobile qui peut être actionné par l'utilisateur à l'aide d'un volant et l'autre extrémité par un bouchon. La cellule est faite en inox amagnétique (INOX 316L). Elle a comme dimensions un diamètre intérieur/extérieur de 20/26 mm (cad 3mm d'épaisseur) avec une longueur de 150 mm pour un volume  $\approx 50\text{cm}^3$ . La plage de fonctionnement est de -10/150 °C et 0/200 Bar.

Pour limiter au maximum les volumes morts, la cellule a des extrémités qui ont des profils complémentaires à la bille et un capteur de pression à membrane affleurante est installé au niveau du bouchon. Nous utilisons un capteur de pression de chez **Dynisco** (model pt435 0-200 bar, précision 0.1Bar) (Figure IV-17) car, en plus d'être à membrane affleurante et donc limitant les volumes morts, la partie électronique du capteur peut être éloigné et donc

le champ magnétique des aimants permanents ne pourra pas perturber la mesure de la valeur de la pression.



Figure IV-17 Capteur de pression à membrane affleurant

Un capteur de température (model pt100 précision 0.01°C) est installé au niveau de la masse du bouchon afin de mesurer la température du fluide contenu dans la cellule. Deux vannes sont installées au niveau du bouchon pour l'introduction de l'huile et du gaz.

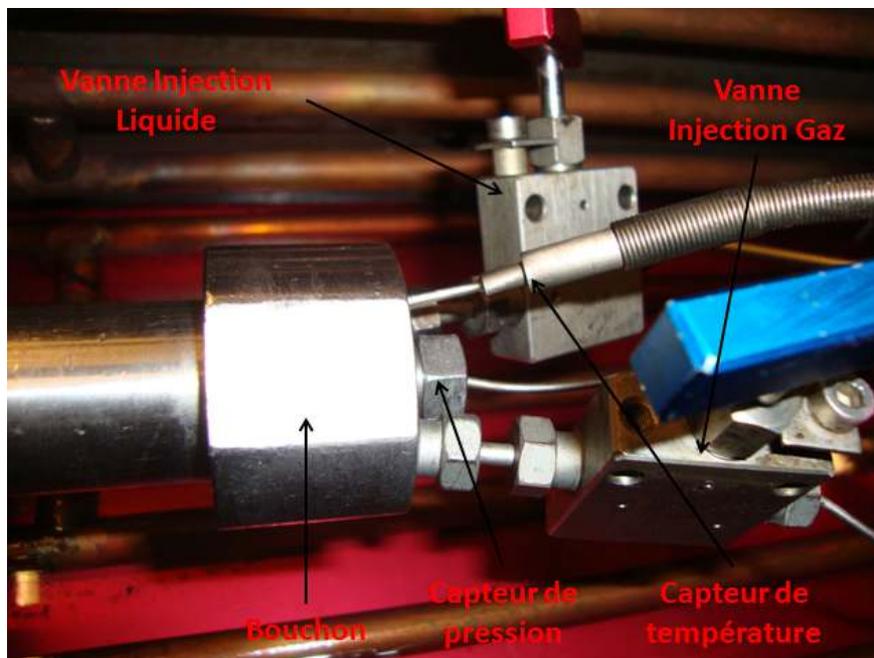


Figure IV-18 Detaille du bouchon de la cellule

Pour connaître la valeur du volume avec la plus grande précision, un compte tour (model NE214 de chez Baumer IVO) est installé au niveau du volant du piston. Il nous

indique la position du piston et donc du volume de la cellule en reliant le nombre de tours au volume. Avec ce dispositif, on a une incertitude sur la mesure du volume de  $0.001\text{cm}^3$ .

Du fait de la présence d'huiles lourdes et donc de fluides très visqueux, le nettoyage de la cellule constitue une opération délicate. De ce fait, la cellule a été conçue pour se démonter facilement au niveau du bouchon.

La Figure IV-19 représente la cellule en vue détaillée :

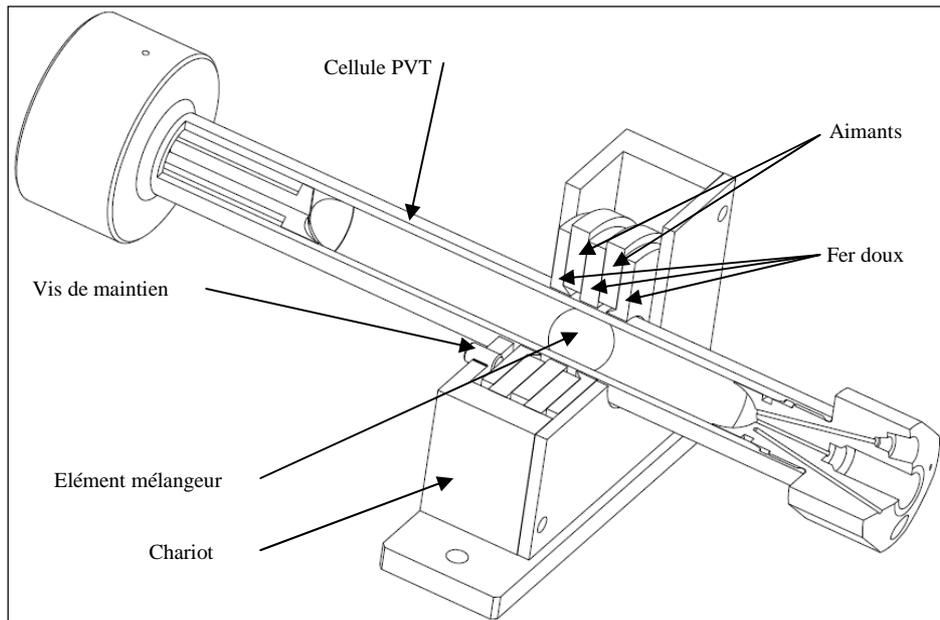


Figure IV-19 Vue détaillée du dispositif de mélange

Le déplacement du système d'entraînement doit être lent pour éviter que l'élément mélangeur ne crée de turbulence à l'intérieur de la cellule PVT et ainsi ne pas avoir une émulsion de gaz et de fluide. De plus ce déplacement doit pouvoir se faire de façon automatique. Pour cela, le système magnétique est placé sur un chariot. Ce chariot est relié à un patin glissant sur un rail. Le tout est mis en mouvement en translation par l'intermédiaire d'un ensemble moteur pas à pas connecté à une vis-sans-fin (Soprolec ref M57HS25). Le moteur pas à pas est dimensionné de telle sorte que la vitesse de déplacement du système soit de  $0.01\text{m/s}$ . Pour automatiser le tout, des capteurs de fin de course ont été installés de part et d'autre de la cellule.

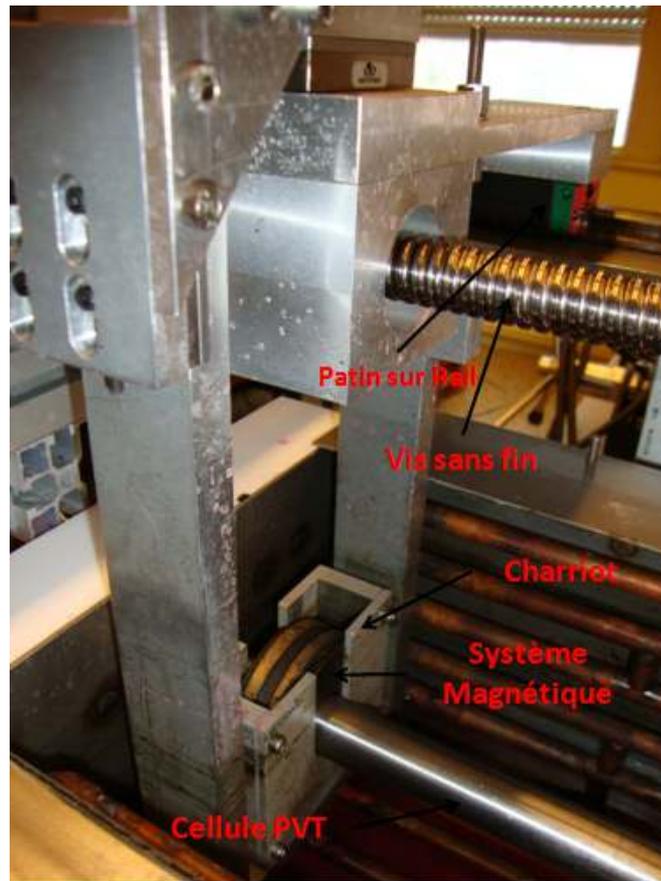


Figure IV-20 Détail du système de déplacement

Afin de valider le dispositif, des mesures de déplacement de bille avec une huile de silicone de 10 000 mPa.s ont été faites. Ces mesures ont été faites à température ambiante ( $\approx 20^{\circ}\text{C}$ ) et pour une gamme de pression de 1 à 200 Bar. Le dispositif a permis la mise en mouvement de la bille dans toute la gamme de pression. Nous avons pu vérifier le fait que la bille était en mouvement en utilisant le pouvoir magnétique de la bille. En effet, lorsque la bille n'est plus en mouvement, il suffit de placer un objet magnétique (dans notre cas un tournevis) le long du corps de la cellule et celui-ci se bloquera au niveau de la bille. Nous utiliserons, dans toutes les futures mesures, cette technique pour vérifier que l'homogénéisation des systèmes huiles lourdes gaz s'opère effectivement lorsque la vis sans fin est actionnée.

Pour pouvoir faire des mesures dans une gamme de température allant de 0 à  $100^{\circ}\text{C}$ , plusieurs solutions peuvent être envisagées. Les cellules PVT classiques sont chauffées par le passage d'un fluide caloporteur dans leur masse, or, du fait de la faible épaisseur de notre cellule, cette option ne peut pas être envisageable. Deux choix s'offrent à nous, mettre la cellule dans une hôte chauffante, mais, du fait des caractéristiques dimensionnelles de notre

système, cette hôte devra être faite sur mesure et la précision sur la température n'est pas garantie dans toute la hôte, ou alors plonger le système dans un bac rempli d'un fluide caloporteur. Nous avons opté pour la deuxième solution.

Notre dispositif est plongé dans un bac contenant un fluide caloporteur (mélange eau + Neutragel Neo 50/50 en volume) pour être chauffé directement par une régulation thermique (model Polystat cc1 de chez Huber). Une deuxième régulation thermique est utilisée pour refroidir le mélange en faisant passer dans un serpentin plongé dans le bac de l'huile de silicone. Le bac est recouvert d'une mousse d'élastomère à base de caoutchouc synthétique permettant l'isolation thermique (Armaflex) ce qui nous permet de stabiliser la température à  $0.02^{\circ}\text{C}$ .

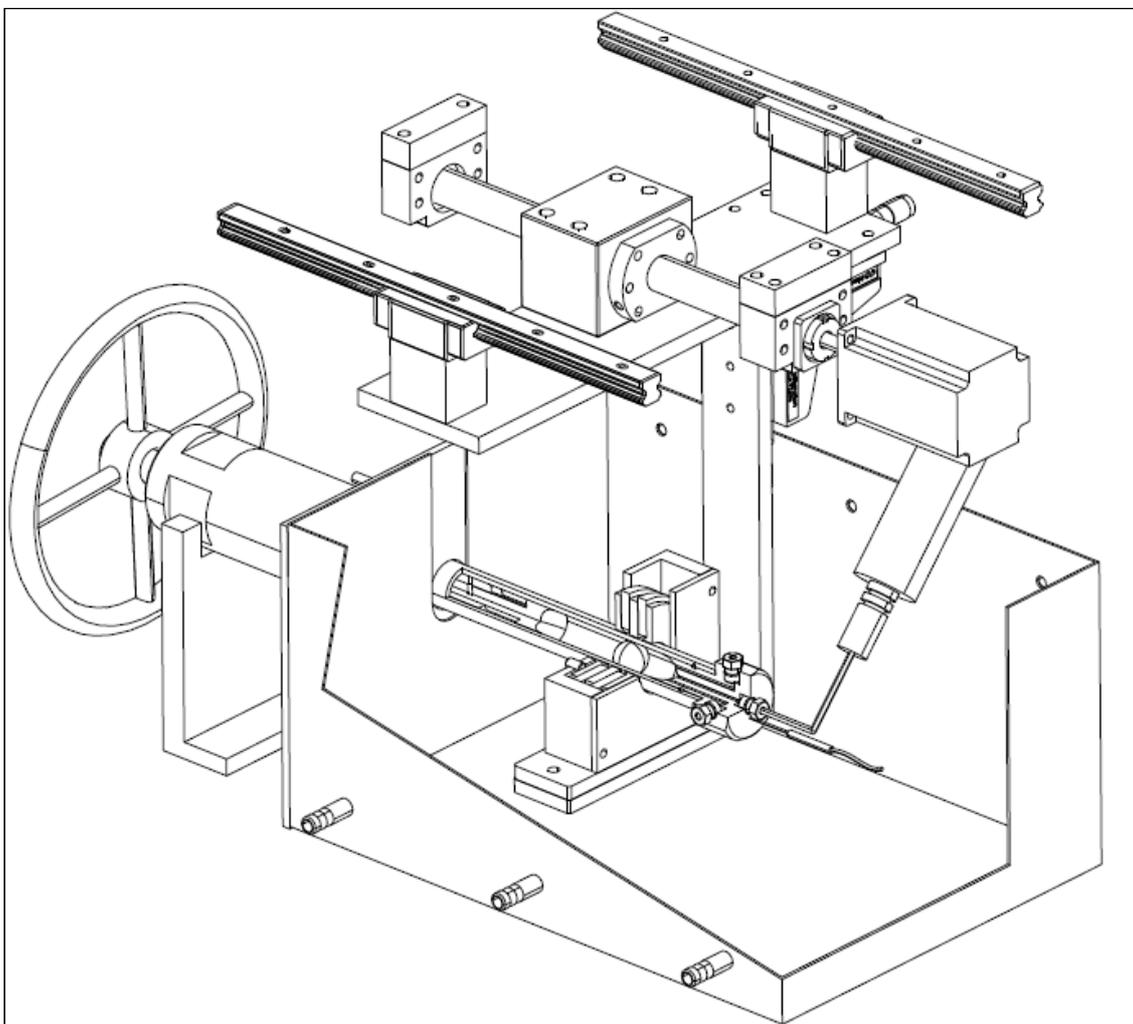


Figure IV-21 Vue d'ensemble du dispositif expérimental

## 4 Mesures des Equilibres Liquide Vapeur des mélanges

### 4.1 Protocole expérimenta

La technique mise en œuvre pour procéder aux mesures de pression de saturation est basée sur une méthode synthétique qui évite tout prélèvement d'échantillon. Le mélange étudié est directement préparé dans la cellule de mesure. Au préalable, le vide dans la cellule est fait grâce à une pompe à vide reliée à la vanne de la cellule. L'huile est injectée à l'aide d'une seringue et la quantité d'huile est connue par pesé. Pour cela, on utilise une seringue car du fait de la forte viscosité de l'huile lourde à température ambiante, il est impossible de l'injecter par simple gravité. Cette seringue (Figure IV-22) est en acier, avec une connectique permettant de faire le raccord avec la vanne de la cellule. Elle a un réservoir d'un volume de  $11.45 \text{ cm}^3$ . Avant d'injecter l'huile dans la seringue, nous chauffons celle-ci à  $60^\circ\text{C}$  dans une baine de façon à réduire fortement sa viscosité. Ensuite nous la mettons dans la seringue et pesons le tout. Nous connectons alors la seringue à la vanne de la cellule PVT Huile Lourde et injectons l'huile dans la cellule. Une fois la seringue vide, nous la pesons de nouveau pour obtenir la quantité précise d'huile injectée. Nous obtenons ainsi une mesure de masse de fluide avec une incertitude de  $0.002 \text{ g}$ .



Figure IV-22 Seringue Huile Lourde

On injecte, dans un deuxième temps, le gaz (méthane ou dioxyde de carbone) sous pression. Pour cela, le gaz est tout d'abord chargé dans une bouteille en aluminium. Cette bouteille est placée sur une balance haute précision (Mettler Toledo XP5003S). Cette balance peut peser des masses allant jusqu'à  $1\ 000 \text{ g}$  avec une incertitude de  $0.001 \text{ g}$ . La bouteille de gaz est reliée à la cellule à l'aide d'un capillaire flexible à haute pression. La masse exacte de gaz injecté dans la cellule est donc déterminé par pesage de la bouteille pendant le

remplissage. Afin d'éviter toute pollution, le vide est préalablement fait dans la capillaire à l'aide d'une pompe à vide.

Une fois l'huile et le solvant introduits dans la cellule de mesure, le système est porté à 200 bar et 60°C et l'agitation magnétique est mise en route afin d'augmenter la surface de contact entre l'huile et le solvant. On relève l'évolution de la pression en fonction du temps.

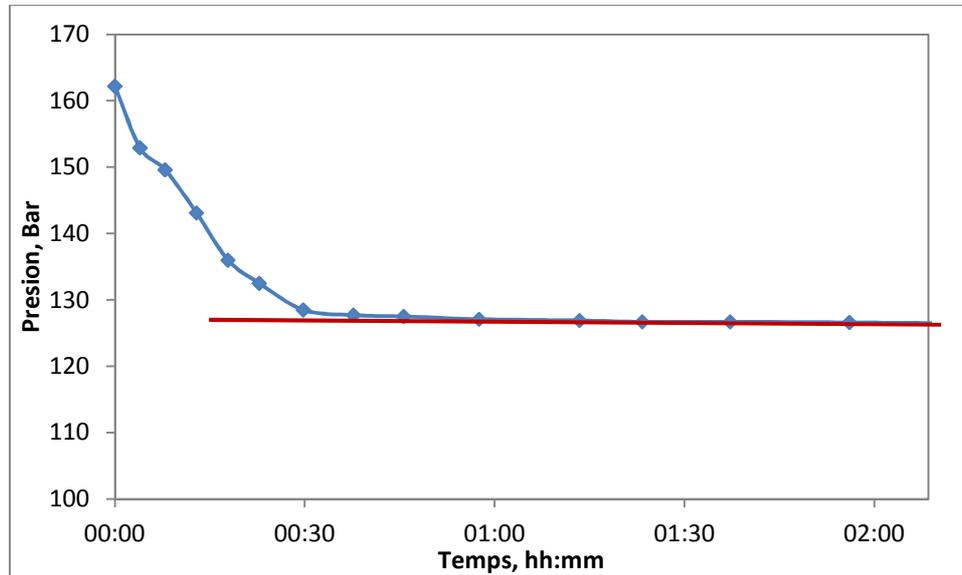


Figure IV-23 Temps d'homogénéisation mélange HL+CO<sub>2</sub> (2 wt%) à 60°C

Comme nous pouvons le voir sur la Figure IV-23, nous obtenons un temps d'homogénéisation très court (inférieure à une heure). Pour rappel, pour un mélange huile lourde dioxyde carbone sans agitation les temps sont de plusieurs jours voir plusieurs semaines. La technique retenue donne donc entièrement satisfaction et dépasse même les objectifs initiaux.

Une fois l'homogénéisation atteinte, nous procédons à la mesure de la pression de saturation. Pour cela, le mélange est détendu par pas successif d'une dizaine de bar. Entre chaque détente, le système est maintenu en équilibre pendant un temps suffisamment long afin de garantir le caractère isotherme de la transformation. A chaque étape le couple pression - volume est relevé et reporté dans le diagramme P-V. La pression de bulle est alors déterminée graphiquement en relevant le point de discontinuité des pentes dans ce diagramme.

Sur la Figure IV-24, on a tracé le diagramme P-V pour deux cas différents : dans le premier, l'homogénéisation a été atteinte et dans le deuxième, le système n'est pas homogène. On obtient bien dans le cas où le système est homogène un changement de pente et donc de phase.

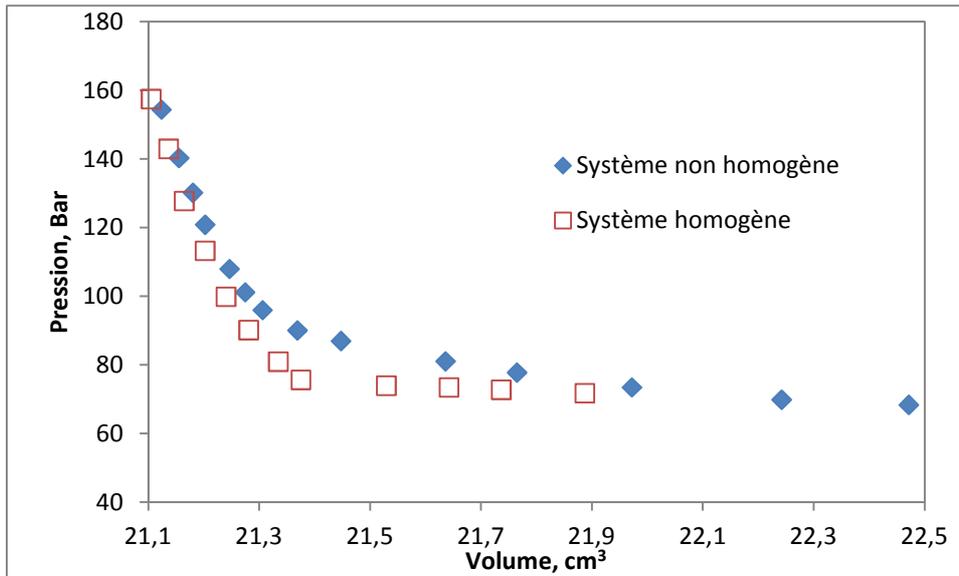


Figure IV-24 Comparaison diagramme P-V pour système homogène ou non

Pour effectuer une mesure à une température différente, on recomprime le fluide et on le porte à 60°C pour le réhomogénéiser à la température d'étude désirée.

Une fois l'homogénéisation atteinte, on abaisse ou on élève la température puis on effectue un nouveau cycle de détente à cette température. Cette procédure permet de vérifier la reproductivité du volume occupé par le fluide à 60°C et permet donc de garantir l'homogénéisation.

Ci-dessous, nous représentons les différentes courbes P-V aux quatre températures étudiées pour une composition.

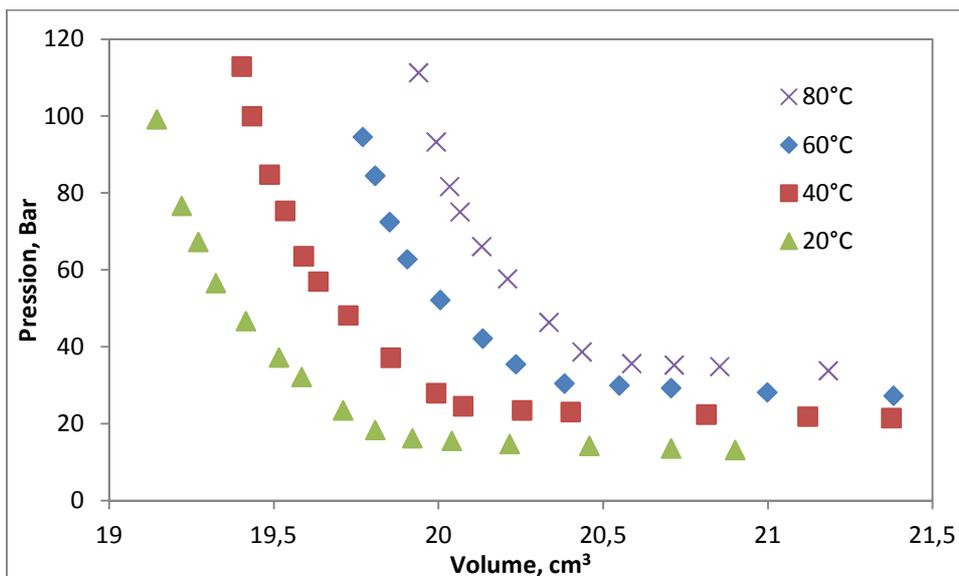


Figure IV-25 Diagramme P-V pour une composition aux différentes températures

On réédite ensuite ce protocole pour les différentes compositions des mélanges huiles lourdes gaz. Ci-dessous, une figure montrant les courbes P-V pour une température donnée et aux différentes compositions étudiées.

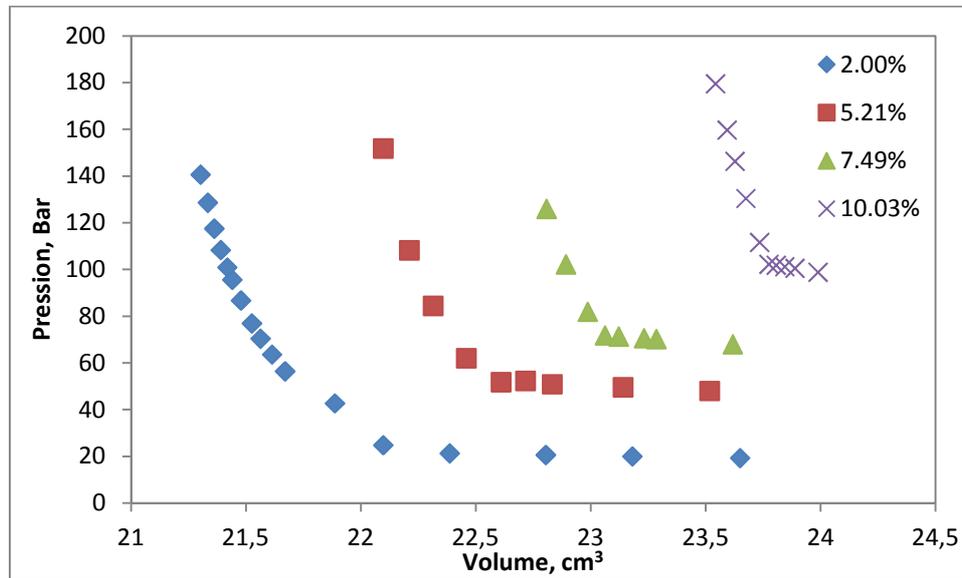


Figure IV-26 Diagramme P-V pour différentes composition en CO<sub>2</sub> à 60°C

## 5 Résultats expérimentaux

Nous allons dans cette partie tracer les diagrammes P-x des mélanges huile + gaz pour les systèmes Surmont CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> et Zuata CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>. Le pourcentage massique est obtenu grâce à l'équation suivante :

$$x = \frac{m_{gaz}}{m_{gaz} + m_{huile\ lourde}} * 100$$

où  $x$  est le pourcentage massique du gaz (wt%),  $m_{gaz}$  et  $m_{huile\ lourde}$  sont respectivement la masse de gaz et d'huile lourde.

L'incertitude sur cette mesure est de  $\Delta x = 0.01$ .

Pour les mélanges huile lourde dioxyde de carbone, nous nous réduirons à une plage de concentration de 0 à 10% massique car comme l'a montré **Mehrotra et al (1988)**, pour des concentrations plus élevées, il peut y avoir un équilibre liquide/liquide (Figure IV-27).

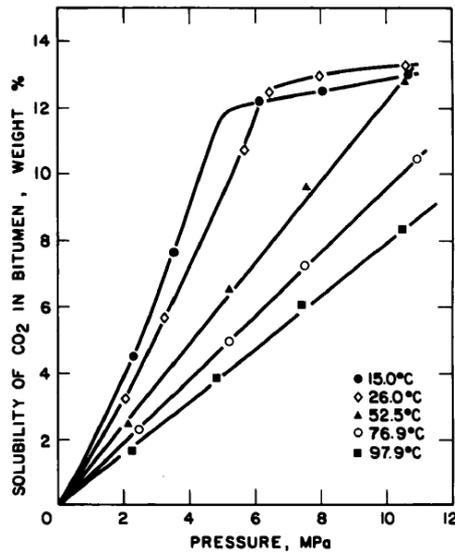


Figure IV-27 Diagramme de phase Bitume CO<sub>2</sub>

Pour les mélanges Huile Lourde Méthane, du fait de la limitation en pression de notre cellule (20 MPa) nous nous limiterons à des concentrations inférieures à 2% massiques en méthane.

### 5.1 Mélange Huile Lourde Canadienne + CO<sub>2</sub>

Quatre compositions différentes de ce mélange ont été étudiées, le pourcentage massique de CO<sub>2</sub> allant de 2.00 à 10.03 %. Les points expérimentaux de ce système sont rassemblés dans le Tableau 12 :

X <sub>CO2</sub>	80°C	60°C	40°C	20°C
	P/MPa			
2.00		2.11		
5.21	6.05	5.19	4.11	2.99
7.49	8.55	7.12	5.63	3.99
10.03	12.23	10.18	7.78	5.55

Tableau 12 Pression de saturation mélange Surmont CO<sub>2</sub>

Les données expérimentales sont représentées sur le diagramme P-x :

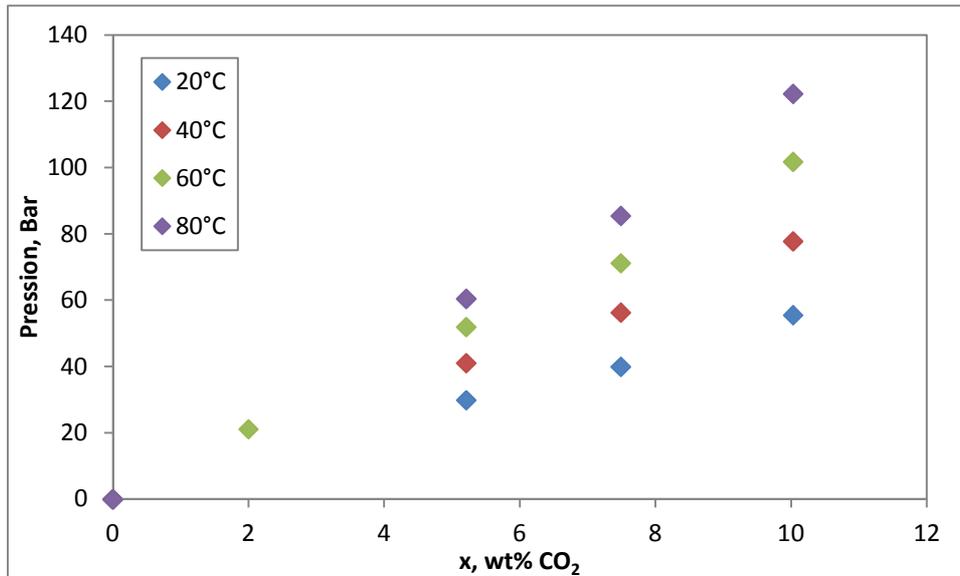


Figure IV-28 Diagramme P-x mélange (Surmont CO<sub>2</sub>)

Des mesures de solubilité du dioxyde de carbone sur un mélange Surmont Hexane ont aussi été faites. Un mélange à 6.63% massique en Hexane (ce qui correspond à 30.9% molaire) a été préparé. Ce système a été mélangé dans la cellule et une fois le système homogène, la quantité de dioxyde de carbone voulu a été injectée dans la cellule. Dans le Tableau 13, ci-dessous, les différents résultats des pressions de saturation à 60°C pour les compositions massiques en CO<sub>2</sub>.

X <sub>CO2</sub> %	60°C P/Mpa
<b>2.51</b>	2.3
<b>4.91</b>	4.06
<b>7.21</b>	5.72
<b>10.02</b>	7.62

Tableau 13 Pression de saturation mélange Surmont Hexane CO<sub>2</sub>

L'hexane est fourni par Sigma Aldrich France (Hexane 139386 - ReagentPlus®, ≥99%).

Sur la Figure IV-29 sont représentées les pressions de saturation des mélanges avec et sans hexane à 60°C pour les différentes compositions en CO<sub>2</sub>. Les pressions de saturation du mélange Surmont CO<sub>2</sub> et du mélange Surmont Hexane CO<sub>2</sub> sont respectivement de forme carrée et losange.

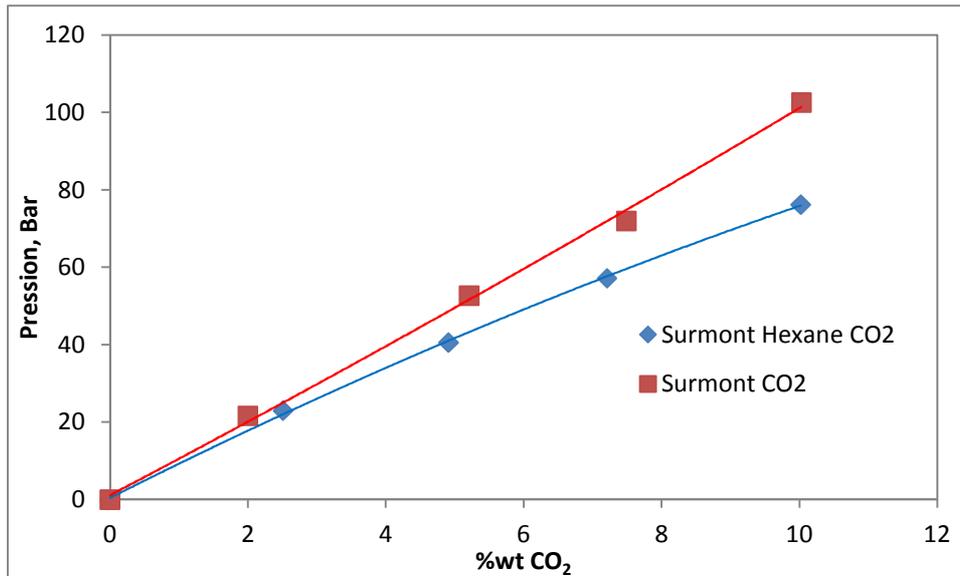


Figure IV-29 Comparaison diagramme P,x mélange Surmont CO<sub>2</sub>/ Surmont Hexane CO<sub>2</sub>

## 5.2 Mélange Huile Lourde Canadienne + CH<sub>4</sub>

Quatre compositions différentes de ce mélange ont été étudiées, le pourcentage massique de CH<sub>4</sub> allant de 0.491 à 1.945 %. Les points expérimentaux de ce système sont rassemblés dans le Tableau 14 :

	80°C	60°C	40°C	20°C
<b>X<sub>CH<sub>4</sub></sub></b>	<b>P/MPa</b>			
<b>0.491</b>	3.70	3.57	3.18	2.89
<b>1.045</b>	8.25	7.86	7.34	6.90
<b>1.502</b>	12.22	11.79	11.12	10.47
<b>1.945</b>	16.24	15.98	15.20	14.42

Tableau 14 Pression de saturation mélange Surmont CH<sub>4</sub>

Les données expérimentales sont représentées sur un diagramme P-x :

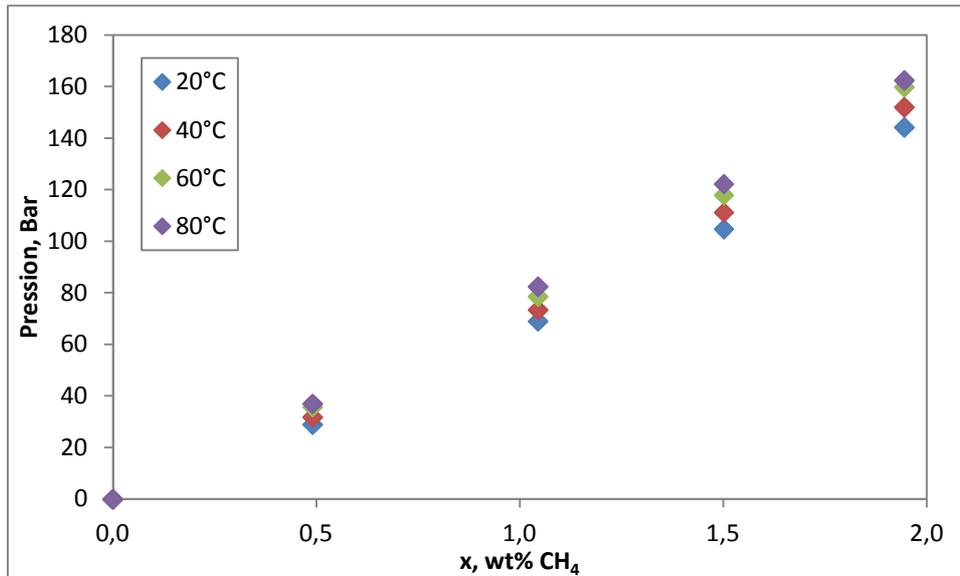


Figure IV-30 Diagramme P-x mélange (Surmont CH<sub>4</sub>)

### 5.3 Mélange Huile Lourde vénézuélienne + CO<sub>2</sub>

Quatre compositions différentes de ce mélange ont été étudiées. Les différents pourcentages massiques de CO<sub>2</sub> vont de 2.91 à 9.76 %. Ces compositions sont semblables à celle du mélange Surmont afin de pouvoir les comparer plus tard. Les points expérimentaux de ce système sont rassemblés dans le Tableau 15 :

	20°C	40°C	60°C	80°C
<b>X<sub>CO2</sub></b>	<b>P/MPa</b>			
<b>2.91</b>	1.63	2.39	3.01	3.51
<b>5.29</b>	3.20	4.24	5.30	6.41
<b>7.53</b>	4.33	5.80	7.35	8.80
<b>9.76</b>	5.52	7.51	9.70	11.77

Tableau 15 Pression de saturation mélange Zuata CO<sub>2</sub>

Les données expérimentales sont représentées sur un diagramme P-x (Figure X) :

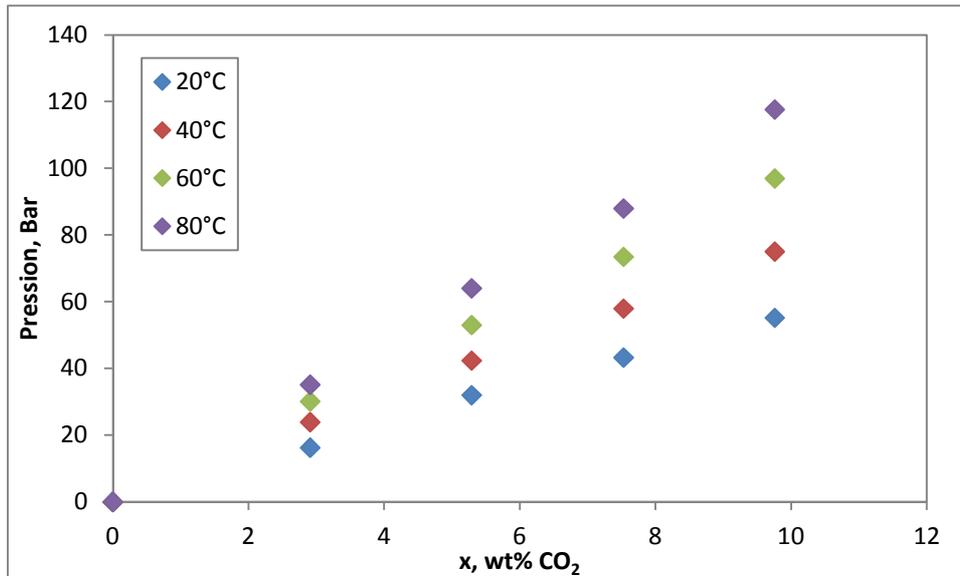


Figure IV-31 Diagramme P-x mélange (Zuata CO<sub>2</sub>)

## 5.4 Mélange Huile Lourde vénézuélienne + CH<sub>4</sub>

Quatre compositions différentes de ce mélange ont été étudiées. Les différents pourcentages massiques de CH<sub>4</sub> vont de 0.486 à 1.480 %. Ces compositions sont aussi semblables à celle du mélange Surmont CH<sub>4</sub> afin de pouvoir les comparer pour plus tard. Les points expérimentaux de ce système sont rassemblés dans le Tableau 16 :

	20°C	40°C	60°C	80°C
<b>X<sub>CH<sub>4</sub></sub></b>	<b>P/MPa</b>			
<b>0.486</b>	3.14	3.45	4.01	4.28
<b>0.957</b>	6.16	7.12	7.66	8.00
<b>1.480</b>	10.05	10.88	11.86	12.19
<b>1.993</b>	15.09	16.14	17.37	17.06

Tableau 16 Pression de saturation mélange Zuata CH<sub>4</sub>

Les données expérimentales sont représentées sur un diagramme P-x :

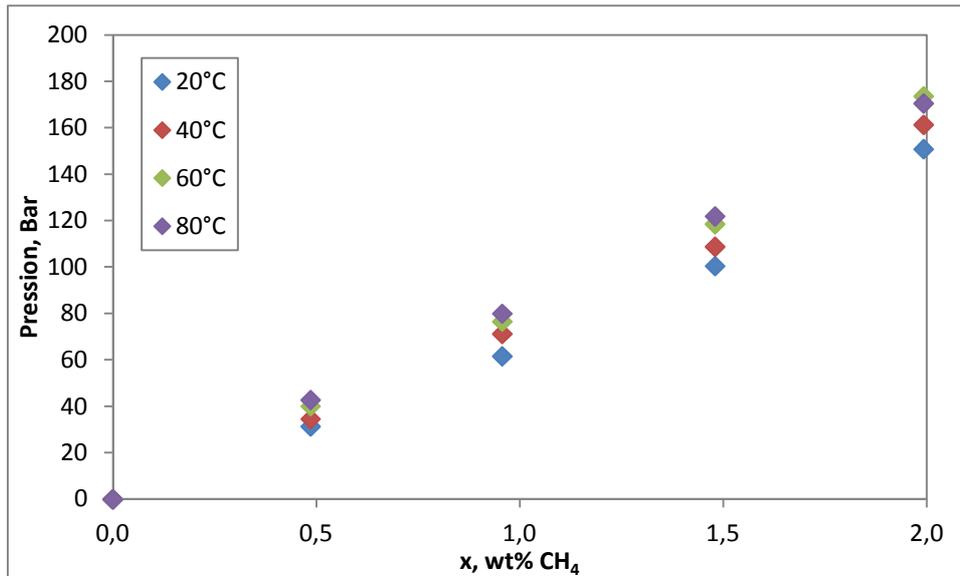


Figure IV-32 Diagramme P-x mélange (Zuata CH<sub>4</sub>)

## 6 Discussion

### 6.1 Validation de notre cellule

Le fluide canadien Surmont a été étudié au sein du laboratoire ARC (Alberta Research Council) au Canada. Des mesures de solubilité avec du CO<sub>2</sub> et aussi avec du CH<sub>4</sub> ont été faites pour une plage de température allant de 40 à 250°C.

Sur la Figure IV-33 ci-dessous, les mesures des pressions de saturation du laboratoire canadien et de notre cellule sont représentées respectivement par des losanges rouge et bleu.

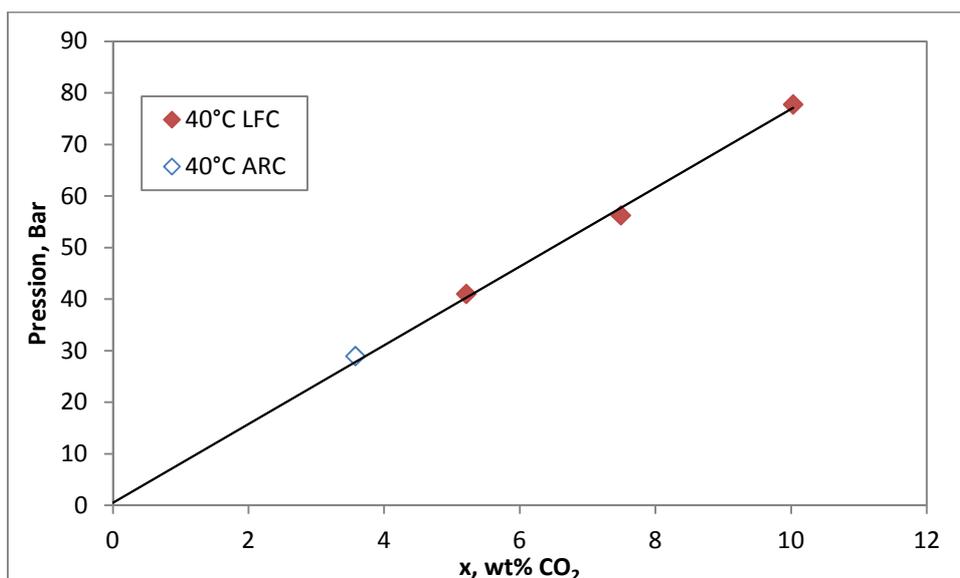


Figure IV-33 Comparaison mélange Bitume CO<sub>2</sub>

L'ensemble des deux jeux de données s'aligne parfaitement. Nous pouvons en conclure que nos résultats sont en accord avec les leurs pour les mesures de solubilisation du CO<sub>2</sub> dans cette huile.

Le même laboratoire a aussi fait des mesures de solubilisation avec du méthane. Sur la Figure IV-34 sont représentées en carré les mesures du laboratoire canadien et en losange celles du LFC. Aucune mesure à nos températures n'a été faite donc nous représentons nos données de solubilisation pour des températures proches.

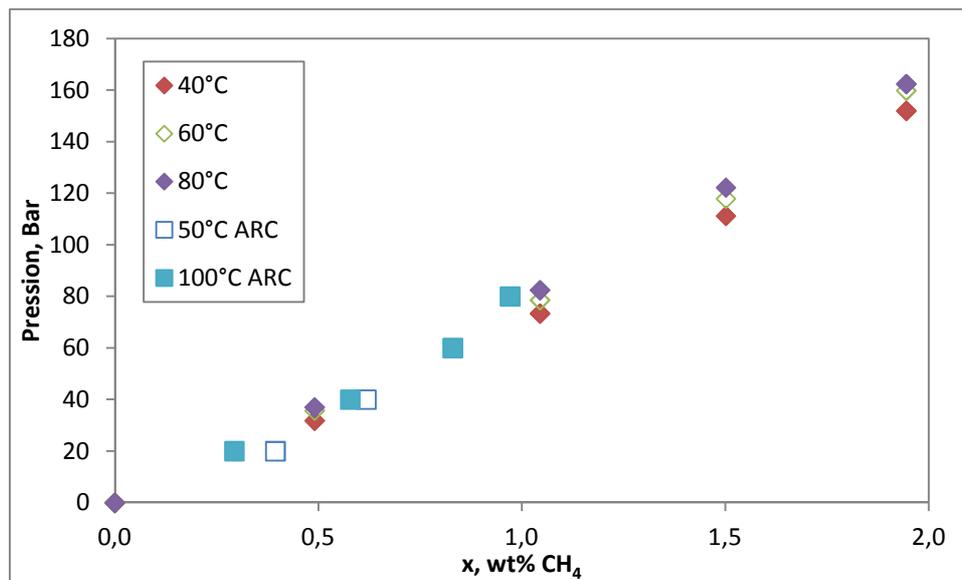


Figure IV-34 Comparaison mélange Bitume CH<sub>4</sub>

On obtient le même comportement de pression de bulle en fonction du pourcentage massique en méthane.

Pour l'huile Zuata, nous n'avons aucune mesure de solubilisation faite sur ce fluide.

## 6.2 Comparaison des résultats

Nous avons voulu étudier dans ce travail deux huiles lourdes différentes: un bitume canadien Surmont et une huile extra lourde vénézuélienne Zuata. Ces deux huiles représentent bien les deux types d'huiles lourdes produites par les process VAPEX et SAGD.

Sur la Figure IV-35 est représenté le diagramme P-x des mélanges huile lourde + dioxyde de carbone. Les pressions de bulles du mélange avec le fluide Surmont et Zuata sont représentées respectivement en losange et en cercle.

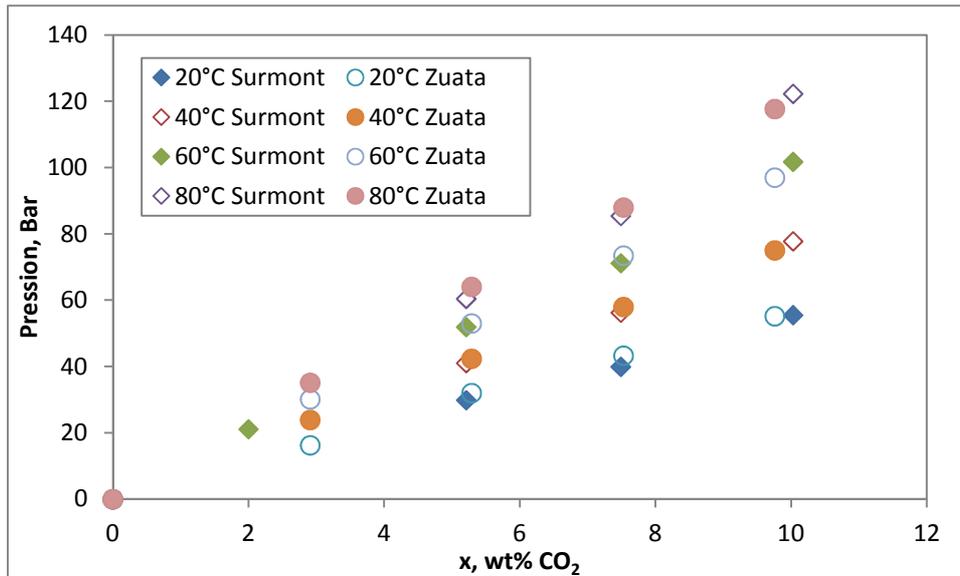


Figure IV-35 Comparaison résultats mélange huile lourde CO<sub>2</sub>

Les pressions de bulles des deux mélanges se superposent parfaitement. Sur la Figure IV-36 ci-dessous sont représentées les pressions de saturation pour une isotherme à 60°C. On observe un alignement des deux jeux de points.

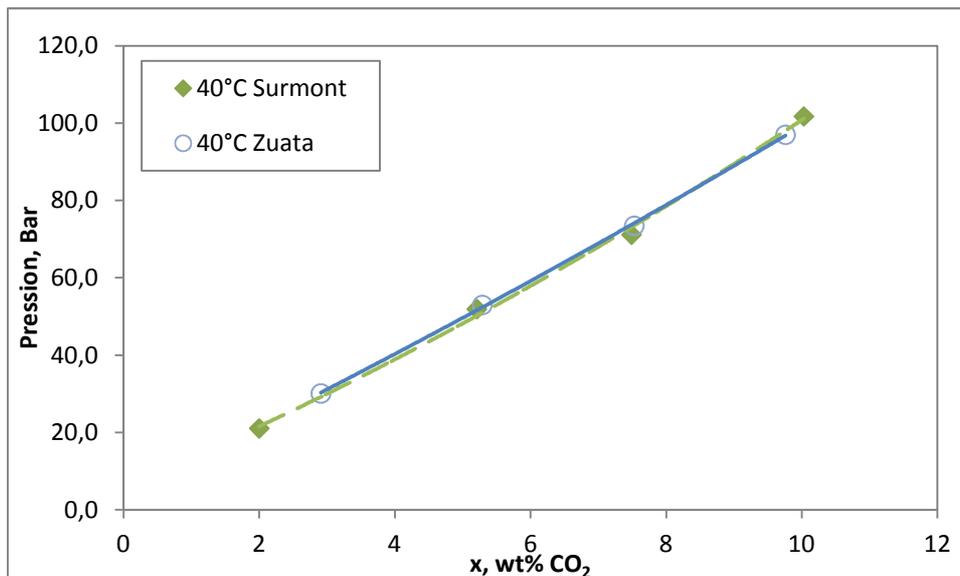


Figure IV-36 Diagramme P-x Bitume + CO<sub>2</sub> à 60°C

Sur la Figure IV-37 sont représentés les diagrammes P-x des mélanges huile lourde + méthane. Les pressions de bulles du mélange avec le fluide Surmont et Zuata sont représentées respectivement en losange et en rond.

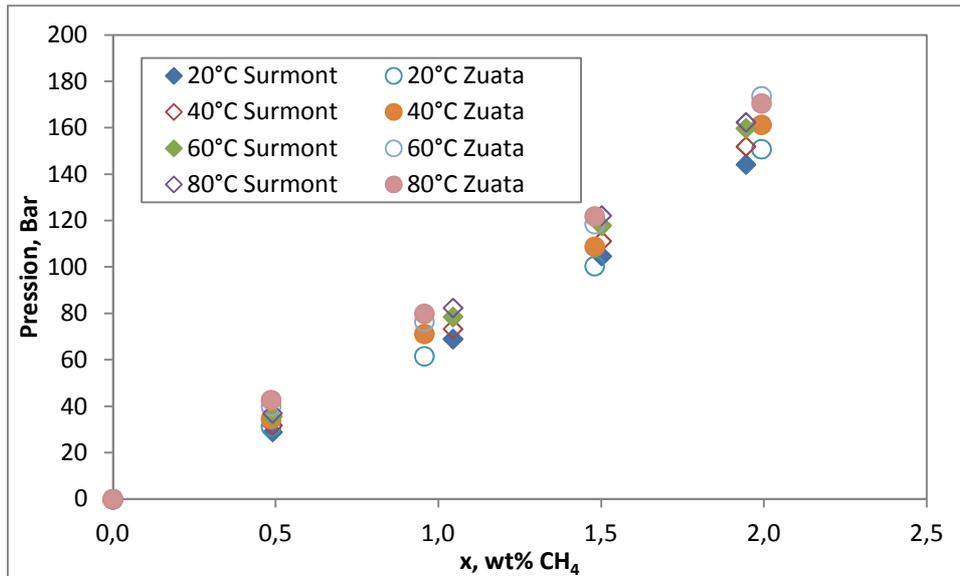


Figure IV-37 Comparaison résultats mélange huile lourde CH<sub>4</sub>

Afin de mieux comparer les résultats des mélanges Huiles lourdes méthane nous représentons sur la Figure IV-38 le diagramme P-x pour une isotherme à 60°C.

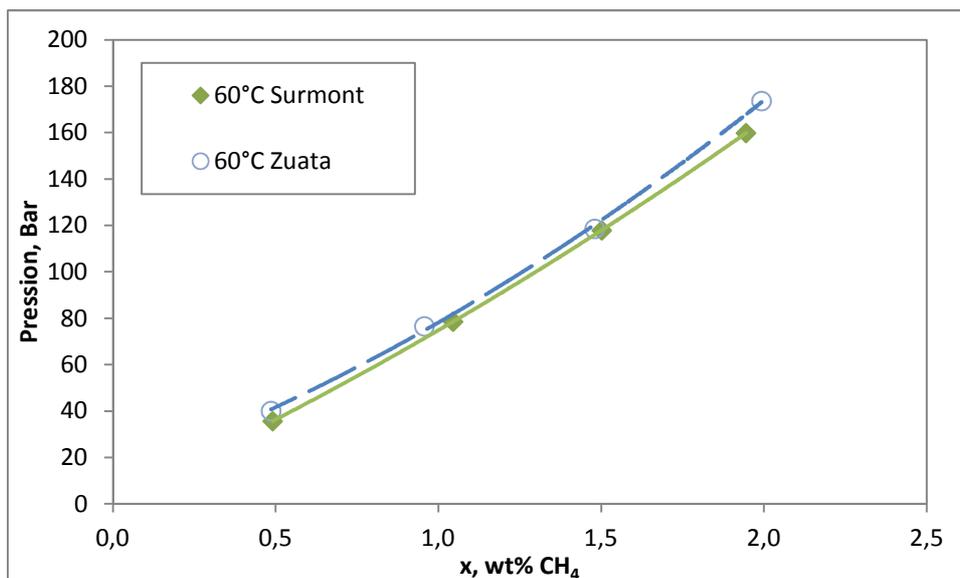


Figure IV-38 Diagramme P-x Bitume + CH<sub>4</sub> à 60°C

Un comportement semblable est observé. Les pressions de bulles pour le mélange Zuata CH<sub>4</sub> sont légèrement plus élevées que celles du mélange Surmont CH<sub>4</sub> mais il n'y a pas de différences nettes.

Des mesures semblables de pressions de saturation sont observées pour les deux huiles. Cependant, ces deux huiles proviennent de champs différents et n'ont pas les mêmes caractéristiques physiques ni chimiques. Sur la Figure IV-39 est représentée l'analyse GC (gaz chromatographie) des deux fluides. En abscisse est représentée la coupe (nombre de carbone) du fluide et en ordonnée le pourcentage massique de cette coupe.

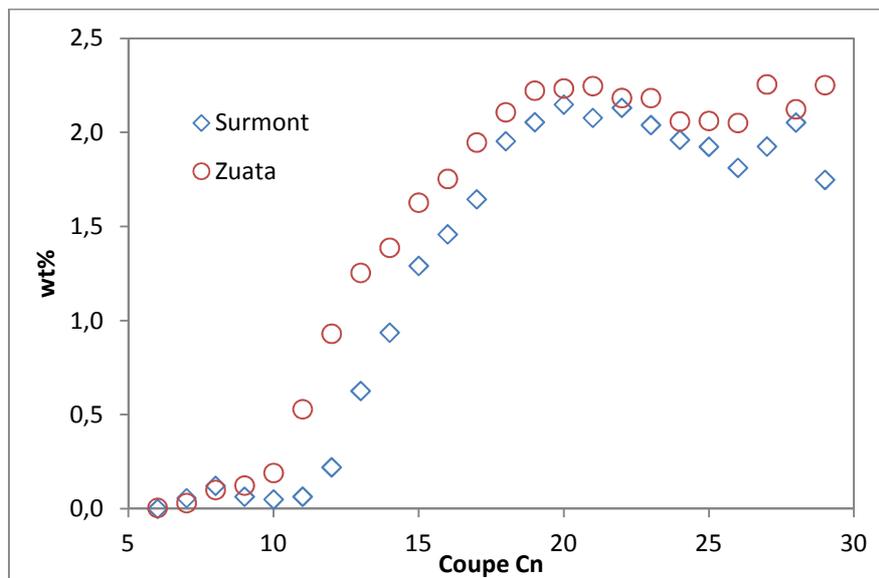


Figure IV-39 Composition des Huile Lourdes

L'huile Surmont est plus riche en composé lourd que Zuata. Cette analyse a permis de déterminer la masse molaire des deux huiles. On a obtenu une masse molaire de 541.19g/mol pour l'huile Surmont et 472.83g/mol pour l'huile Zuata.

Malgré le fait que ces deux fluides aient des propriétés chimiques différentes, les mêmes pressions de saturations sont obtenues avec deux gaz différents.

## 7 Conclusion

L'objectif de ce travail était de développer un dispositif expérimental permettant d'homogénéiser un mélange huile lourde + gaz et de faire des mesures d'équilibre de phase liquide vapeur. L'objectif a été pleinement réussi car nous sommes passés sur des temps d'homogénéisations de plusieurs semaines à une heure. Cela a été possible grâce aux travaux antérieurs qui nous ont permis de savoir vers quelle solution il fallait aller pour pouvoir diminuer ce temps. Notre dispositif a été testé sur deux huiles lourdes, une provenant du Canada (Classe : Bitume) et une provenant du Venezuela (Classe : Huile Extra Lourde) avec deux gaz différents ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ). De plus, nous avons pu valider nos résultats en les comparant aux résultats provenant de la littérature. En comparant les résultats obtenus pour les deux huiles, nous avons obtenu un comportement identique avec les deux différents solvants.

Pour faire suite à ce travail, il est prévu de modifier le dispositif afin de pouvoir faire des mesures à plus hautes températures. En effet, ce dispositif était à l'origine conçu pour le process VAPEX (T et P basses), or l'industrie pétrolière étudie de plus en plus le process ES SAGD qui est la combinaison du process VAPEX (injection de solvant) et de SAGD (injection d'eau à haute température). De plus ce dispositif pourrait être amélioré en incluant la mesure de la viscosité du mélange. En effet, en ajoutant un capteur de force, on pourrait relier cette donnée à la viscosité du système. On aurait alors un dispositif permettant la mesure des équilibres de phase et des viscosités des mélanges.

Avec les résultats acquis, nous allons pouvoir modéliser ces équilibres de phase liquide vapeur à l'aide d'une équation d'état.

# *Chapitre V*

## *Modélisation des équilibres de phase* *Liquide Vapeur*

### **1 Introduction**

L'objectif de la thèse est de développer des modèles adaptés à la récupération des huiles lourdes par le process VAPEX. Pour cela, modéliser les équilibres de phase à l'aide d'une équation d'état cubique est un objectif principal.

Nous allons tout d'abord modéliser les équilibres de phase des mélanges binaires contenant des asphaltènes et des polystyrènes, puis passer aux mélanges multicomposants, les huiles lourdes.

### **2 Modélisation des équilibres liquide vapeur des mélanges binaires**

Pour modéliser les équilibres de phase Toluène + Gaz ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), l'équation d'état cubique *PPR78* va être employée. Nous allons, tout d'abord, modéliser les résultats obtenus avec le mélange Dioxyde de carbone - Toluène puis le mélange Méthane - Toluène.

#### **2.1 Mélange Gaz - Toluène**

L'utilisation d'une EOS implique de connaître les trois paramètres (température critique  $T_C$ , pression critique  $P_C$  et le facteur acentrique  $\omega$ ) de chaque composé. Dans le Tableau 17 sont données ces valeurs.

	$M_w / g.mol^{-1}$	$T_C / ^\circ C$	$P_C / Bar$	$\omega$
CO <sub>2</sub>	44.01	31.03	73.80	0.23
CH <sub>4</sub>	16.04	-82.55	46.10	0.01
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.1384	319.85	41	0.264

Tableau 17 Propriétés critiques des composés

Le Tableau 18 donne les valeurs des paramètres d'interaction calculée à partir de la méthode de contribution de **Jaubert et al (2005)**.

$T / ^\circ C$	25	40	60	80
$K_{CO_2/C_7H_8}$	0.0961	0.0940	0.0922	0.0914

Tableau 18 Paramètre d'interaction du mélange Toluène CO<sub>2</sub>

On remarque que le  $k_{CO_2/C_7H_8}$  est peu dépendant de la température.

La Figure V-1 représente les valeurs des  $k_{CO_2/C_7H_8}$  utilisés avec en losanges les valeurs de **Nemati et al (2006)**, en carrés ceux de **Wu et al (2004)**, en triangles ceux de **Tochigi et al (1998)** et enfin les croix sont les données obtenues par la corrélation de **Jaubert (2005)**.

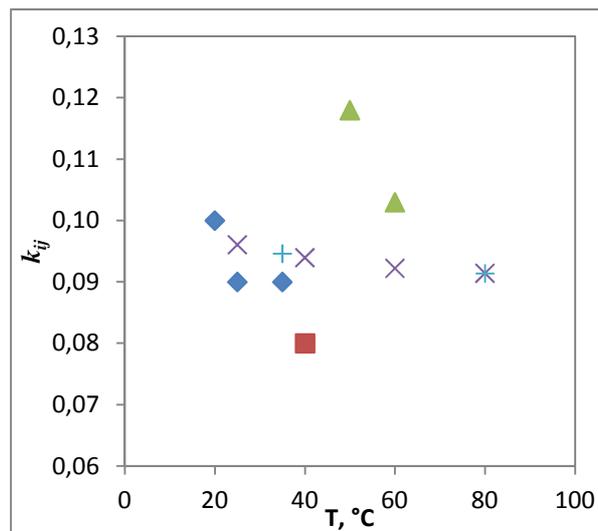


Figure V-1  $k_{ij}$  des mélanges CO<sub>2</sub>-Toluène en fonction de la température

Les valeurs obtenues avec cette corrélation sont bien dans la moyenne des valeurs utilisées par les différents chercheurs.

Sur la Figure V-2 sont représentées les courbes de bulle en fonction de la fraction molaire en CO<sub>2</sub> pour quatre températures différentes (25, 40, 60 et 80°C). Les pressions de saturations expérimentales sont représentées par des losanges tandis que les points obtenus par l'équation d'état cubique sont représentés par des courbes.

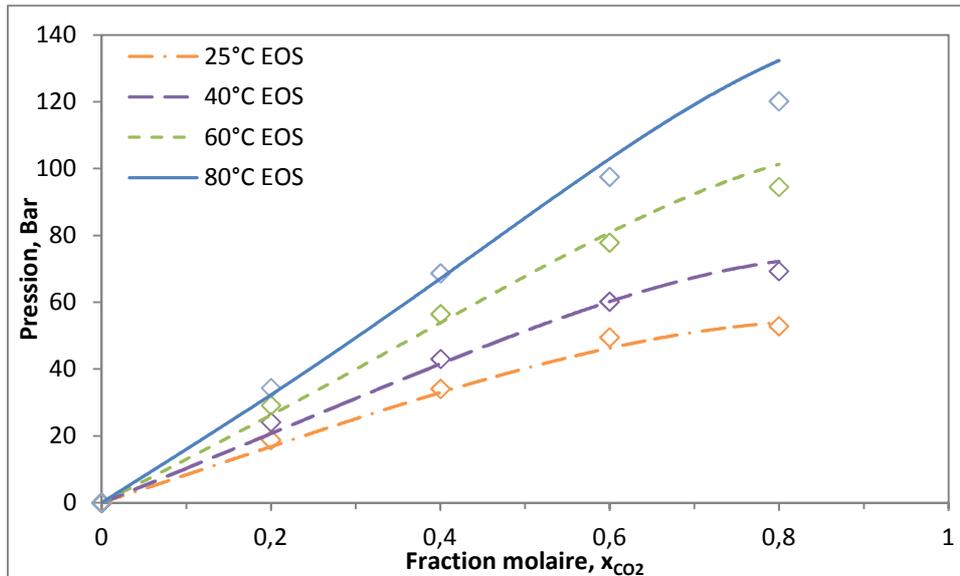


Figure V-2 Courbes de bulle isothermes calculées par le model PPR78 du mélange CO<sub>2</sub> – Toluène

On obtient une déviation moyenne de %AAD = 6.15 avec l'Equation d'état PPR78.

Pour le mélange CH<sub>4</sub> – Toluène, les valeurs des coefficients d'interaction obtenues par la corrélation de **Jaubert (2005)** sont données dans le Tableau 19 ci-dessous :

T/°C	25	40	60	80
$K_{CH_4/C_7H_8}$	0.0572	0.0522	0.0467	0.0424

Tableau 19 Paramètre d'interaction du mélange Toluène CH<sub>4</sub>

Sur la Figure V-3 est représenté le diagramme P-x du mélange pour les différentes températures 25, 40, 60 et 80°C.

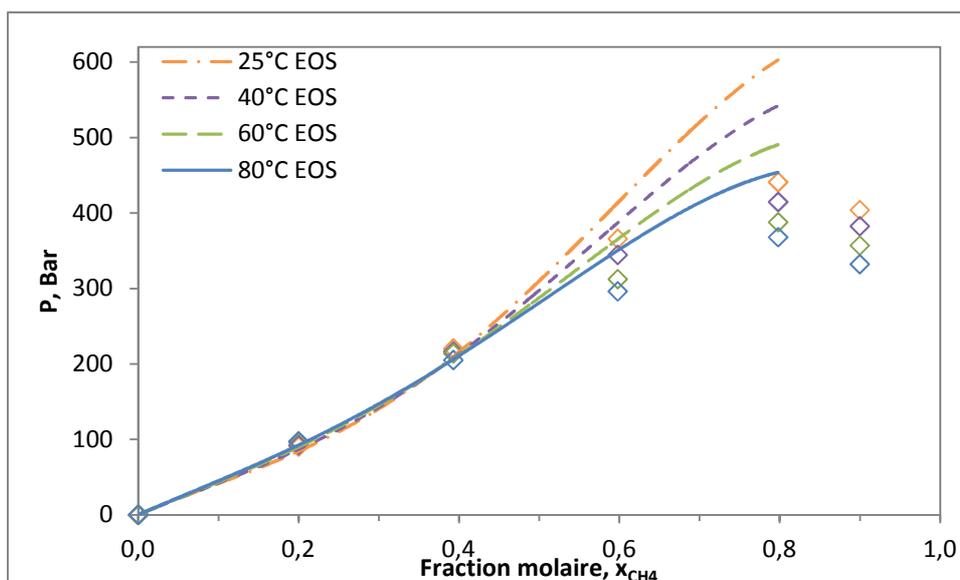


Figure V-3 Diagramme P-x mélange CH<sub>4</sub> Toluène

L'Equation d'état cubique PPR78 ne restitue pas parfaitement les pressions de bulles à forte teneur en méthane. Nous obtenons une déviation absolue moyenne de %ADD = 11.4. Ceci s'explique par le fait que l'on se trouve près du point critique.

## 2.2 Mélange CH<sub>4</sub> – Toluène/Polystyrènes

Le polystyrène est le polymère-(CH<sub>2</sub>-CH(Ph))<sub>n</sub>-, obtenu par la polymérisation des monomères de styrène CH<sub>2</sub>=CH-Ph (Figure V-4).

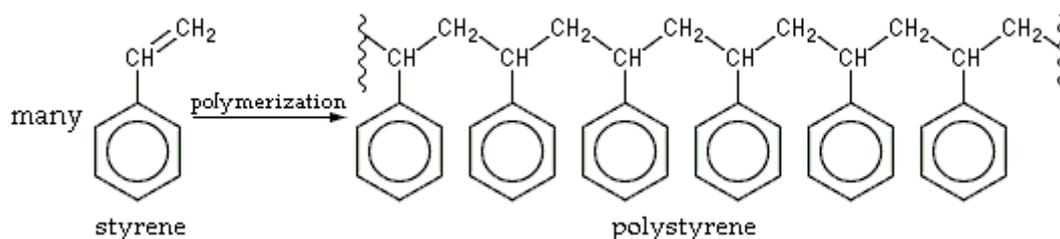


Figure V-4 Polymérisation du Styrène

Il n'existe pas dans la littérature de donnée sur les propriétés critiques des polystyrènes. Nous allons utiliser dans un premier temps la méthode de **Marrero-Gani (2001)** pour faire une estimation de ces valeurs.

Nous avons utilisé deux polystyrènes différents, un de masse molaire 520 et un de masse molaire 1110 g/mol. Le monomère styrène ayant une masse molaire de 104.15 g/mol, les deux polystyrènes sont donc constitués de 5 et 10 monomères de styrène.

En utilisant les équations définies dans le Chapitre 2, nous obtenons les propriétés critiques des deux polystyrènes ( $T_C$ ,  $P_C$ ) et le facteur acentrique ( $\omega$ ) est obtenu en utilisant la méthode d'Edminster. Les différentes valeurs sont données dans le Tableau 20 :

	$T_C$ [K]	$P_C$ [bar]	$\omega$
<b>Poly 520</b>	977.8	11.4	0.5168
<b>Poly 1110</b>	1157.6	7.6	0.4950

Tableau 20 Propriétés critiques des polystyrènes

Ci-dessous les résultats obtenus pour les équilibres de phases Liquide Vapeur avec les deux polystyrènes. En losange sont représentées les pressions expérimentales et les lignes représentent les pressions de saturation obtenues avec l'équation d'état cubique (EOS).

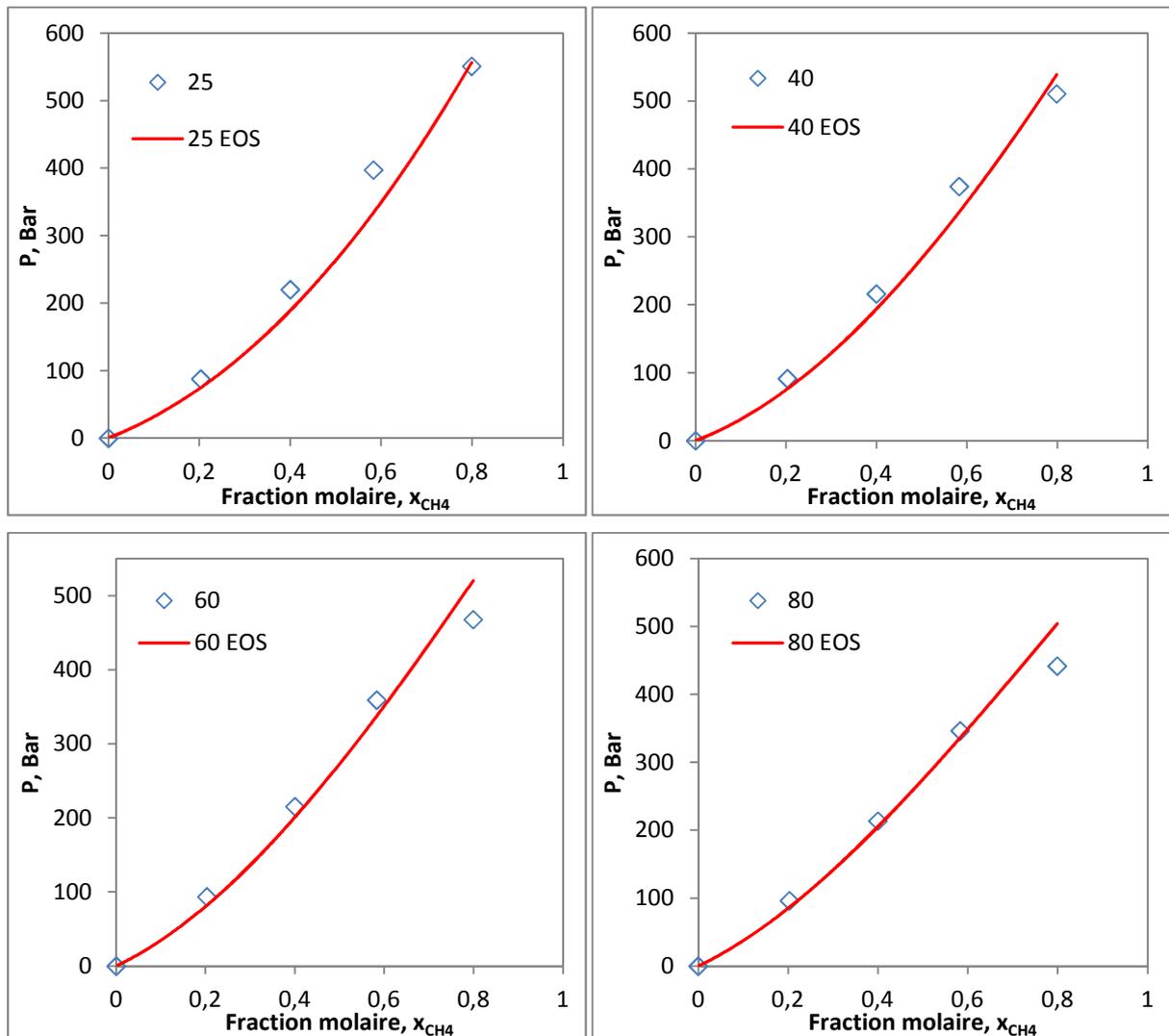


Figure V-5 Diagramme P-x du mélange CH<sub>4</sub> Toluène Poly500

Pour le mélange avec le polystyrène 1110g/mol, les propriétés critiques obtenues avec la corrélation ne permettent pas la détermination des pressions de saturations. Il est donc nécessaire de modifier ces valeurs pour caler les données. Avec un nouveau jeu de paramètres ( $T_C = 1165^\circ\text{C}$ ,  $P_C = 10.05\text{Bar}$  et  $\omega = 0.71$ ) nous obtenons les résultats suivant :

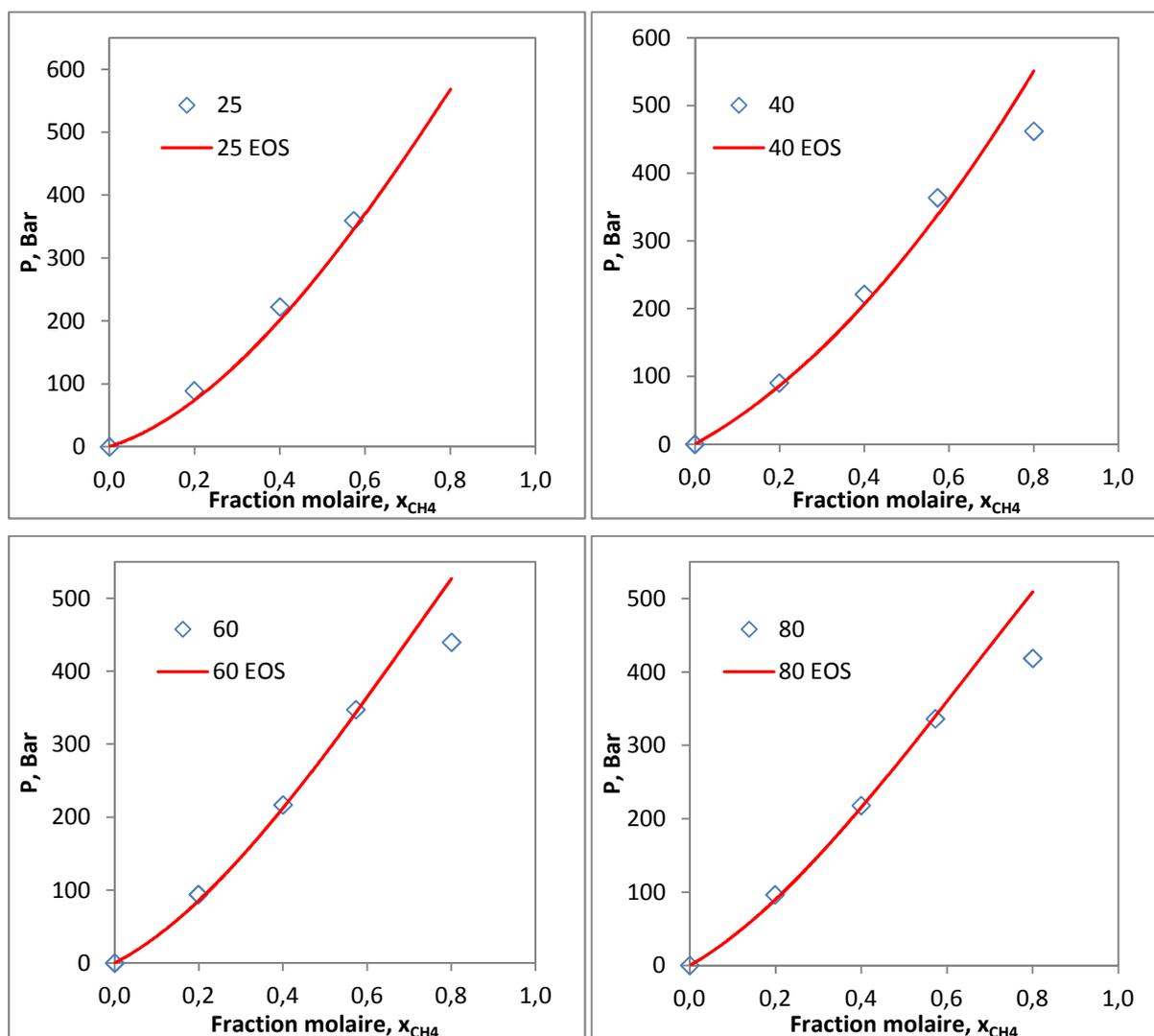


Figure V-6 Diagramme P-x mélange  $CH_4$  Toluène Poly1000

Les paramètres utilisés pour modéliser l'équilibre liquide vapeur d'un mélange  $CH_4$  + Toluène/Polystyrène permettent de caler les données jusqu'à la fraction 0.6 en méthane mais le dernier point est dans les deux cas surestimé. Pour le mélange avec les polystyrènes 500 et 1000 on obtient une déviation absolue moyenne %AAD respectivement de 9.3 et 8.8.

### 2.3 Mélange Gaz – Toluène/Asphaltènes

Pour modéliser les équilibres de phases L-V des mélanges Gaz Toluène/Asphaltènes, nous allons faire l'hypothèse que les asphaltènes ne jouent qu'un rôle mineur dans les équilibres de phase comme vu expérimentalement et donc peuvent être considérés comme inertes dans ces mélanges.

Sur la Figure V-7 ci-dessous, les pressions de bulles des mélanges  $CO_2$  Toluène/Asphaltènes et  $CH_4$  Toluène/Asphaltènes sont représentées dans un diagramme P-x.

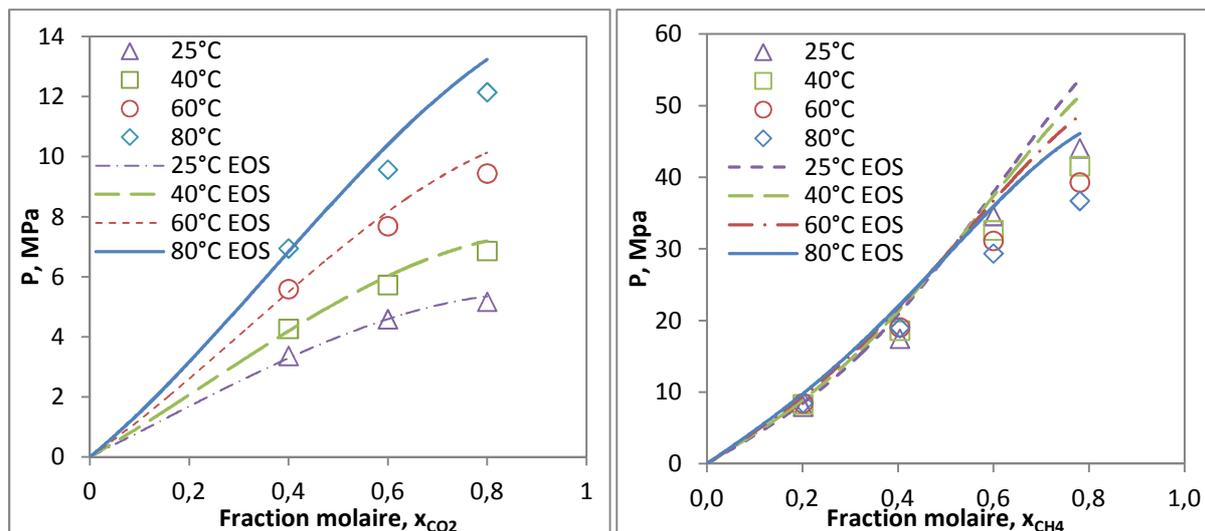


Figure V-7 Diagramme P-x mélange Gaz Toluène/Asphaltènes

Avec ce modèle nous obtenons une déviation moyenne absolue de %ADD 4.3 pour le CO<sub>2</sub>. Pour le mélange CH<sub>4</sub>, représenter ce mélange par une représentation sans prise en compte des asphaltènes ne suffit pas pour obtenir une bonne représentation des équilibres de phase (%AAD = 16.8). Il faudra prendre en compte ceux-ci avec une représentation Liquide/Liquide/Vapeur dans un futur travail.

### 3 Modélisation des équilibres Liquide Vapeur pour les mélanges multicomposants

#### 3.1 Etat de l'art

Les données expérimentales sont essentielles pour modéliser le comportement de phase à l'aide d'une équation d'état cubique EOS. La plupart des données proviennent d'huiles Canadiennes. Nous allons détailler les principales mesures et modélisations des mélanges huiles lourdes gaz dans le paragraphe ci-dessous.

**Simon et Graue (1965)** ont déterminé des données de solubilité en mesurant les propriétés du CO<sub>2</sub> dans neuf huiles différentes aux températures allant de 311 à 394 K et à des pressions allant jusqu'à 15.9 MPa. A partir de ces données, ils ont développé différentes corrélations graphiques.

**Mehrotra et al (1984)** ont étudié la prévision des propriétés thermodynamiques pour des mélanges dioxyde de carbone bitumes d'Alberta (Athabasca et Peace River) en utilisant l'équation d'état de Peng-Robinson (P.R.). Pour décrire le bitume, ils ont utilisé des pseudocomposants (PCX) (5 pour Athabasca et 4 pour Peace River). Les propriétés critiques de ces

pseudos composés ont été établies à l'aide de quatre différentes corrélations (Lee Kesler, Daubert et Cavette) et celle qui a fourni les meilleurs résultats a été celle de Lee-Kesler. Ci-dessous, les paramètres pour les deux bitumes avec les propriétés critiques obtenues avec Lee Kesler (Tableau 21) :

Propriétés		PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
<b>Athabasca</b>	<i>TC, °C</i>	364.02	430.86	528.27	698.87	903.68
	<i>PC, MPa</i>	2.457	1.95	1.537	1.426	0.792
	$\omega$	0.463	0.608	0.809	0.917	1.5
	<i>M<sub>w</sub></i>	142.6	192.8	290.1	508.5	1092.8
	<i>wt%</i>	1.8	5	1.8	71.4	20
<b>Peace River</b>	<i>TC, °C</i>	365.72	477.24	605.83	848.49	
	<i>PC, MPa</i>	2.487	2.129	1.455	0.719	
	$\omega$	0.457	0.607	0.904	1.542	
	<i>M<sub>w</sub></i>	145	205	335	925	
	<i>wt%</i>	4.3	12.8	25.7	57.3	

Tableau 21 Propriétés des pseudos composant des bitumes

Avec comme coefficients d'interactions (Tableau 22) :

<i>Mélange</i>	<i>Pseudos Composés</i>				
	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
<b>CO<sub>2</sub> Athabasca</b>	0.11	0.11	0.11	0.12	0.13
<b>CO<sub>2</sub> Peace River</b>	0.11	0.11	0.11	0.12	

Tableau 22 Coefficients d'interactions

**Fu et al (1985)** ont mesuré les propriétés d'équilibre de phase Vapeur-Liquide d'un mélange Athabasca bitume / CO<sub>2</sub> et d'un mélange Athabasca bitume / azote-. Les expériences ont été effectuées à une température de 373 K et à des pressions de 4.9 à 8.13 MPa pour le mélange avec le dioxyde de carbone, et à 403 K à des pressions de 4 à 11.5 MPa pour le mélange avec l'azote. Les valeurs mesurées ont été comparées aux valeurs obtenues avec les équations d'états modifiées de P.R. et de Soave-Redlich-Kwong (SRK). Ils ont conclu que les résultats étaient cohérents avec ceux de la littérature.

Ils ont aussi mesuré les propriétés d'équilibre de phase Vapeur-Liquide des mélanges CH<sub>4</sub> Cold Lake et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> Cold Lake (**Fu et al (1988)**). Ils ont étudié ces deux mélanges pour trois isothermes (342.2, 373.2 et 423.2 K) aux pressions maximales de 11.9 MPA. Les équations d'états de SRK et de P.R. ont été employées dans cette étude pour corrélérer les résultats expérimentaux. Les données mesurées étaient en accord avec les résultats calculés.

Le bitume de Cold Lake a aussi été étudié par **Mehrotra et Svrcek (1988)**. Il a été noté que les données de solubilité de gaz (N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) étaient en accord avec d'autres bitumes d'Alberta.

Ils ont ensuite étudié le bitume de Wabasca (**Mehrotra et al (1989)**). Ils ont déterminé la solubilité du CO<sub>2</sub> dans ce bitume, caractérisé par trois pseudo composants (Tableau 23) représentant les maltènes distillables, les maltènes non distillables et les asphaltènes (PC1, PC2 et PC3), pour une gamme de températures de 296 à 383 K et aux pressions maximales de 6 MPA.

	<i>wt%</i>	<i>Mw</i> (g/mol)	<i>T<sub>C</sub></i> (K)	<i>P<sub>C</sub></i> (MPa)	<i>ω</i>	<i>k<sub>ij</sub></i>	
						CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
<b>PC1</b>	45.0	297	825.8	1.616	0.8039	0.036	0.101
<b>PC2</b>	43.2	530	1076.1	0.991	1.2726	0.036	0.101
<b>PC3</b>	11.8	711	1227	0.55	1.634	0.036	0.101

Tableau 23 Pseudo Composant Wabasca Bitume

**Mehrotra et al (1989)** ont modélisé les données de pressions de saturation du bitume Cold Lake avec le CO<sub>2</sub>. Pour cela, ils ont représenté ce bitume par quatre pseudos composés (PCX) (Tableau 24).

	<i>wt%</i>	<i>Mw</i> (g/mol)	<i>T<sub>C</sub></i> (K)	<i>P<sub>C</sub></i> (kPa)	<i>ω</i>
<b>PC1</b>	15.66	268	861.8	1718.1	0.765
<b>PC2</b>	23.30	390	955.2	1273.3	1.011
<b>PC3</b>	40.54	454	1011.5	1218.4	1.084
<b>PC4</b>	20.50	1024	1224.9	751.9	1.428

Tableau 24 Pseudo Composant Peace River Bitume

**Deo et al (1991)** ont déterminé la solubilité du dioxyde de carbone dans des sables bitumeux de l'Utah et des bitumes de l'Athabasca avec l'utilisation d'une microbalance à haute pression à 358.2 K et à 393.2 K et pour des pressions allant jusqu'à 6.2MPa. L'équation d'état de P.R. et l'équation d'état de Schmidt-Wenzel ont été utilisées pour corréler les résultats expérimentaux.

**Upreti et Mehrotra (2000)** ont développé une nouvelle technique afin de déterminer la diffusivité du gaz dans un bitume. Ils ont étudié la diffusivité du CO<sub>2</sub> dans un bitume d'Athabasca pour une plage de température de 25 à 90°C à 4 MPa.

**Frauenfeld et Zhou (2002)** ont mesuré la solubilité du CO<sub>2</sub>, du CH<sub>4</sub>, du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et du C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> dans des huiles lourdes provenant de Lloydminster et de Cold Lake. Les mesures ont été faites à la température de réservoir et aux pressions de 0.75 à 5.11 MPa. Les données ont été régressées en utilisant l'équation d'état de P.R.

**Talbi et Maini (2003)** ont étudié un process CO<sub>2</sub> Vapex. Les mesures ont été effectuées séparément à basse pression (1.7 MPa) et pression élevée (4.1 MPa), et à la température ambiante pour des mélanges CO<sub>2</sub>-propane et CH<sub>4</sub>-propane. Le mélange CO<sub>2</sub>-propane a été recommandé pour le process Vapex Huile lourde.

Le comportement de phase et la viscosité d'une huile lourde saturée en butane ont été mesurés et modélisés par **Yazdani et Maini (2007)**. Chaque mesure a été effectuée à 295 K et aux pressions au-dessous de la pression de vapeur du butane. Le comportement de phase a été corrélé en utilisant l'équation d'état PR-EOS.

**Badamchizadeh et al (2008)** ont développé une nouvelle méthode expérimentale pour reproduire le process VAPEX pour la récupération du bitume d'Athabasca. Ils ont mesuré le comportement de phase des mélanges CO<sub>2</sub>/Bitume, propane/Bitume et CO<sub>2</sub>-propane/bitume.

**Badamchizadeh et al (2009)** ont mesuré la solubilité du propane dans un bitume d'Athabasca et les masses volumiques et viscosité du bitume à la température de gisement. Une loi de Raoult modifiée a été employée pour ajuster les mesures de pression de saturation.

**Kariznovi et al (2009)** ont développé un modèle universel de pseudo composé afin de caractériser quatre bitumes canadiens (Athabasca, Cold Lake, Peace River et Wabasca). Chaque bitume est caractérisé par six pseudos composants (Tableau 25).

Coupe	Peace			
	Athabasca	Cold Lake	River	Wabasca
PC1	2	1	2	2
PC2	7	3	7	7
PC3	10	30	15	15
PC4	45.5	40	35	35
PC5	17.5	14.5	35	35
PC6	18	11.5	6	6

Tableau 25 Pourcentage massique des pseudos composants

Et chaque coupe a des propriétés critiques fixées (Tableau 26) :

Coupe	$Mw$	$Tc$	$Pc$	$\omega$
PC1	150	378.65	22.838	0.493294
PC2	205	492.111	19.411	0.655889
PC3	335	630.936	12.512	0.998931
PC4	510	772.816	9.472	1.233732
PC5	650	830.855	7.802	1.362723
PC6	1100	970.913	5.22	1.6038

Tableau 26 Propriétés critiques des pseudos composants

**Marufuzzaman (2010)** a étudié la solubilisation et la diffusion de différents gaz dont le dioxyde de carbone dans Cactus Lake Bitume. Les données de solubilisation ont été modélisées par une EOS PR. Il a été aussi calculé la constante d'Henry pour quatre températures différentes (288, 294, 299 et 303 K).

### 3.2 Caractérisation des bitumes

Comme le montre cet état de l'art, l'utilisation de pseudos composants est largement répandue pour représenter le bitume. Cette approche permet des calculs simples mais nécessite la connaissance des propriétés critiques et physiques de ces coupes et du bitume. Pour celui-ci, il est nécessaire de connaître sa masse molaire mais celle-ci varie selon la technique utilisée. Dans le Tableau 27 sont représentées les masses molaires issues de la littérature des différents bitumes canadiens avec leur pourcentage massique en asphaltènes.

<b>Bitume</b>	<b>Masse molaire</b>	<b>Asphaltènes (wt%)</b>
<i>Athabasca</i>	594.6	19.2
<i>Cold Lake</i>	534	18.9
<i>Peace River</i>	527.5	20.5
<i>Wabasca</i>	446.5	11.8

**Tableau 27 Masse Molaire des Bitumes**

On observe une forte composition en asphaltènes allant de 12 à 20 % massique pour ces bitumes. De plus, leurs masses molaires oscillent entre 450 et 600 g/mol.

Des mesures de masses molaires ont été faites sur les deux huiles lourdes étudiées. Les résultats sont représentés dans le Tableau 28 :

<b>Bitume</b>	<b>Masse molaire</b>	<b>Asphaltènes (wt%)</b>
<i>Surmont</i>	541.19	11
<i>Zuata</i>	472.83	-

**Tableau 28 Masse Molaire des bitumes étudiés**

Les masses molaires sont bien conformes aux résultats précédents. Pour le bitume Surmont, un autre laboratoire a mesuré sa masse molaire et a obtenu une valeur de 605 g/mol. Cela montre la grande incertitude suivant la technique de mesure utilisée. Dans la suite de ce travail nous garderons comme masse molaire celle de 541.2 g/mol.

Des mesures de chromatographie gazeuse (GC) ont permis de caractériser ces deux bitumes par nombre de carbone jusqu'à la coupe C30+. Sur le Tableau 29 sont représentés les résultats :

	Surmont	Zuata
Coupe	wt %	
C7	0.058	0.032
C8	0.123	0.101
C9	0.065	0.125
C10	0.051	0.192
C11	0.065	0.530
C12	0.221	0.931
C13	0.627	1.255
C14	0.937	1.388
C15	1.292	1.628
C16	1.459	1.754
C17	1.645	1.948
C18	1.954	2.108
C19	2.055	2.223
C20	2.149	2.234
C21	2.078	2.247
C22	2.132	2.184
C23	2.040	2.184
C24	1.961	2.060
C25	1.925	2.062
C26	1.813	2.051
C27	1.926	2.256
C28	2.054	2.124
C29	1.749	2.252
C30+	69.615	64.121

Tableau 29 Composition des deux huiles lourdes

Nous allons modéliser le comportement de phase des mélanges Bitume Gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ), obtenue avec le nouveau dispositif, à partir de cette composition.

### 3.3 Modélisation

#### 3.3.1 Model étendu

La modélisation des équilibres de phase à partir d'une EOS PR passe par la détermination des propriétés critiques des pseudos composants ( $T_C$ ,  $P_C$  et  $\omega$ ). Ces propriétés sont connues jusqu'à la coupe n-C7 et ensuite il est nécessaire de passer par des corrélations permettant leur détermination. Dans le Tableau 30 sont représentées les valeurs des propriétés critiques des coupes obtenues par des corrélations internes de Total.

Coupe	$M_w$	$T_c$	$P_c$	$\omega$		$M_w$	$T_c$	$P_c$	$\omega$
<b>CO2</b>	44,0100	31,03	73,8	0,2250	<b>C15</b>	197,6232	473,47	21,1	0,4949
<b>C1</b>	16,0425	-82,55	46,1	0,0110	<b>C16</b>	209,8313	489,72	20,4	0,5181
<b>C2</b>	30,0690	32,15	49,0	0,0990	<b>C17</b>	221,8241	504,95	19,7	0,5407
<b>C3</b>	44,0956	96,75	42,5	0,1520	<b>C18</b>	233,5864	519,30	19,1	0,5625
<b>IC4</b>	58,1222	134,55	36,5	0,1860	<b>C19</b>	245,1093	532,85	18,6	0,5837
<b>NC4</b>	58,1222	151,85	38,0	0,2000	<b>C20</b>	256,3930	545,68	18,1	0,6043
<b>IC5</b>	72,1488	187,85	33,8	0,2290	<b>C21</b>	267,4488	557,88	17,6	0,6243
<b>NCS</b>	72,1488	196,65	33,6	0,2520	<b>C22</b>	278,3000	569,51	17,2	0,6438
<b>C6</b>	81,1195	238,33	34,5	0,2416	<b>C23</b>	288,9798	580,60	16,8	0,6627
<b>C7</b>	94,4625	278,68	31,9	0,2746	<b>C24</b>	299,5284	591,21	16,5	0,6811
<b>C8</b>	107,7355	313,31	29,8	0,3062	<b>C25</b>	309,9878	601,39	16,2	0,6991
<b>C9</b>	120,9282	343,64	28,0	0,3364	<b>C26</b>	320,3975	611,15	15,8	0,7166
<b>C10</b>	134,0292	370,63	26,4	0,3654	<b>C27</b>	330,7912	620,55	15,5	0,7337
<b>C11</b>	147,0248	394,94	25,1	0,3932	<b>C28</b>	341,1952	629,59	15,2	0,7505
<b>C12</b>	159,9000	417,06	23,9	0,4200	<b>C29</b>	351,6285	638,32	14,9	0,7668
<b>C13</b>	172,6375	437,34	22,8	0,4459	<b>C30+</b>	938,6600			
<b>C14</b>	185,2186	456,07	21,9	0,4708					

Tableau 30 Propriétés critiques Huiles lourdes

Les propriétés critiques de la coupe C30+ sont les paramètres de calage. Ci-dessous (Tableau 31) les valeurs obtenues pour le meilleur calage :

Coupe	$T_c$	$P_c$	$\omega$	%AAD
<b>C30+</b>	1165.5	5.96	1.1808	3.7

Tableau 31 Propriétés critiques de la coupe C30+

Les résultats pour les quatre températures (20, 40, 60 et 80°C) sont représentés en diagrammes P-x dans la Figure V-8. En losange sont représentées les valeurs de pressions de saturation expérimentales et en carré celles obtenues par l'EOS.

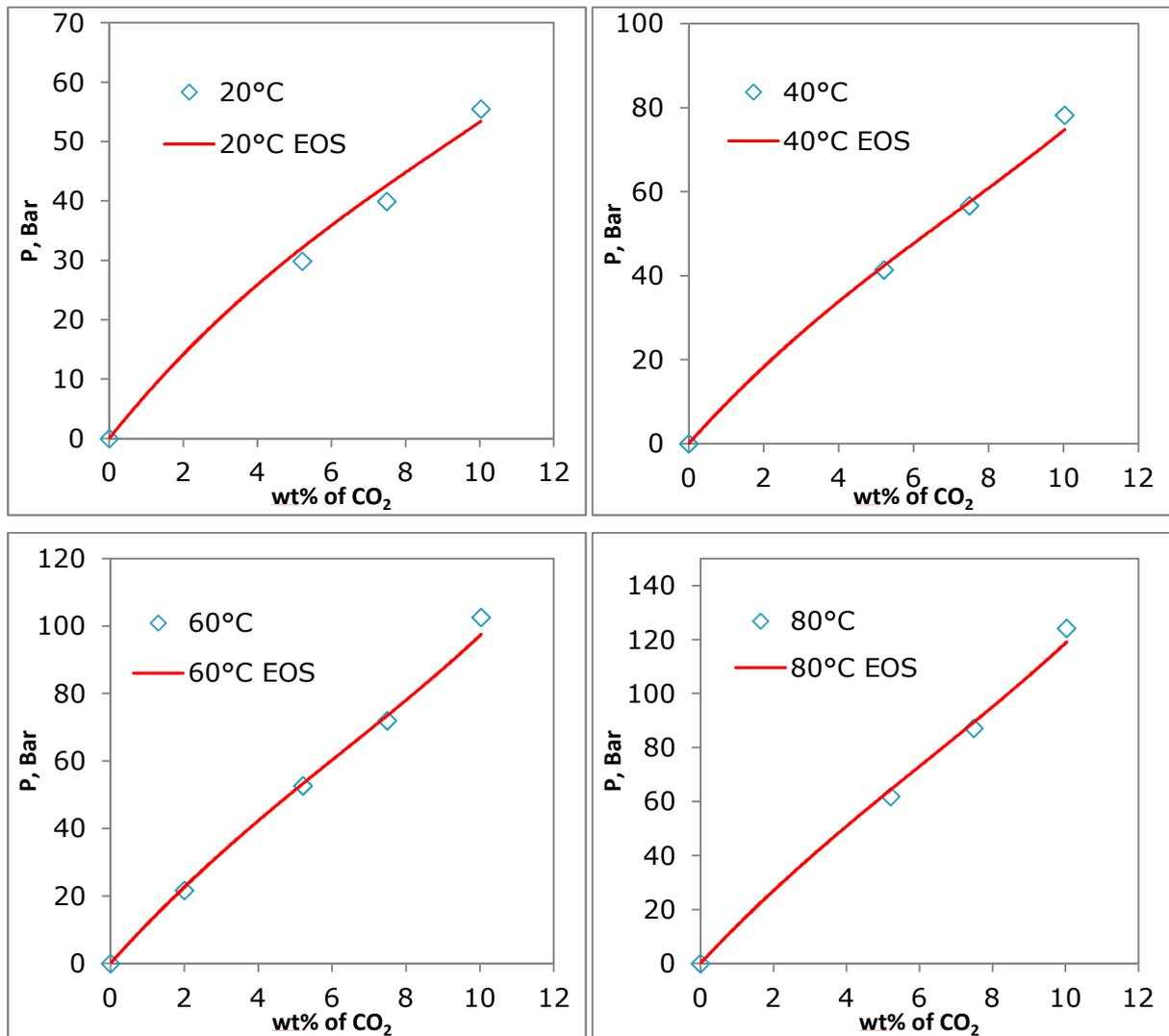


Figure V-8 Diagramme P-x mélange Surmont CO<sub>2</sub>

Ci-dessous, sont représentés les résultats sur un diagramme P-T (Figure V-9). Les traits représentent le modèle obtenu avec l'équation d'état cubique de PR et les losanges représentent les valeurs expérimentales.

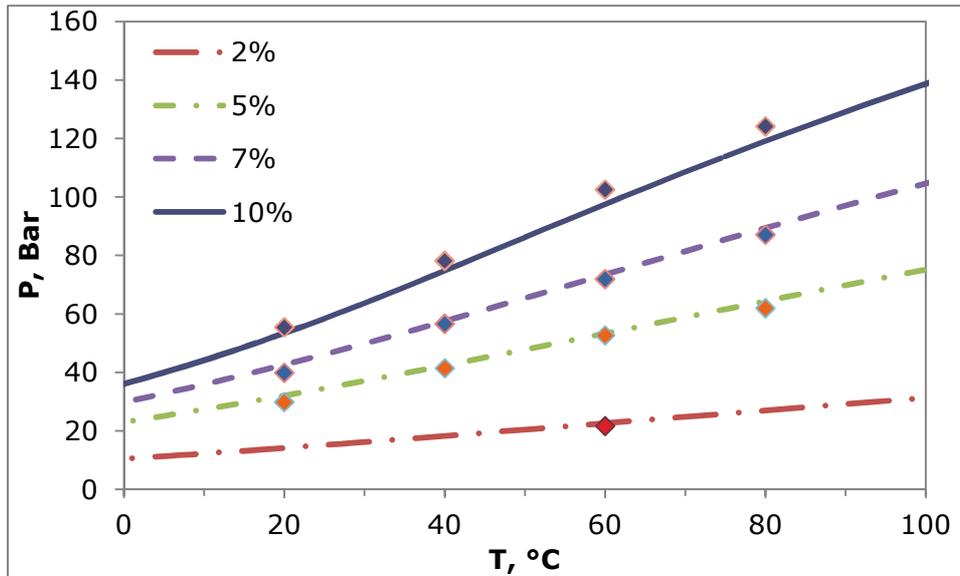


Figure V-9 Diagramme P-T mélange Surmont-CO<sub>2</sub>

Nous allons voir si ce modèle restitue les bonnes valeurs de pressions de saturation pour le mélange Surmont Hexane CO<sub>2</sub> à 60°C. Le mélange Surmont Hexane est à 30.85% molaire en C6. Les propriétés critiques de l'hexane sont représentées dans le Tableau 32.

Coupe	T <sub>c</sub>	P <sub>c</sub>	ω	%AAD
Hexane	234.35	30.1	0.299	2.8

Tableau 32 Propriétés critiques de l'hexane

Le diagramme P-x de ce mélange est représenté sur la Figure V-10 :

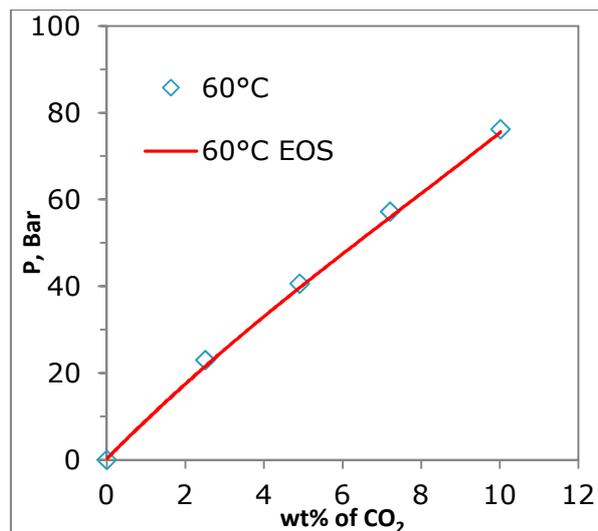


Figure V-10 Diagramme P-x mélange Surmont C6 CO<sub>2</sub>

Ce modèle permet bien de restituer les valeurs de pression de saturation pour les mélanges contenant du CO<sub>2</sub>. Nous allons maintenant confronter ce modèle aux mesures Surmont CH<sub>4</sub>.

Sur les figures ci-dessous sont représentés les diagrammes P-x des mélanges Surmont CH<sub>4</sub> pour 20, 40, 60 et 80°C.

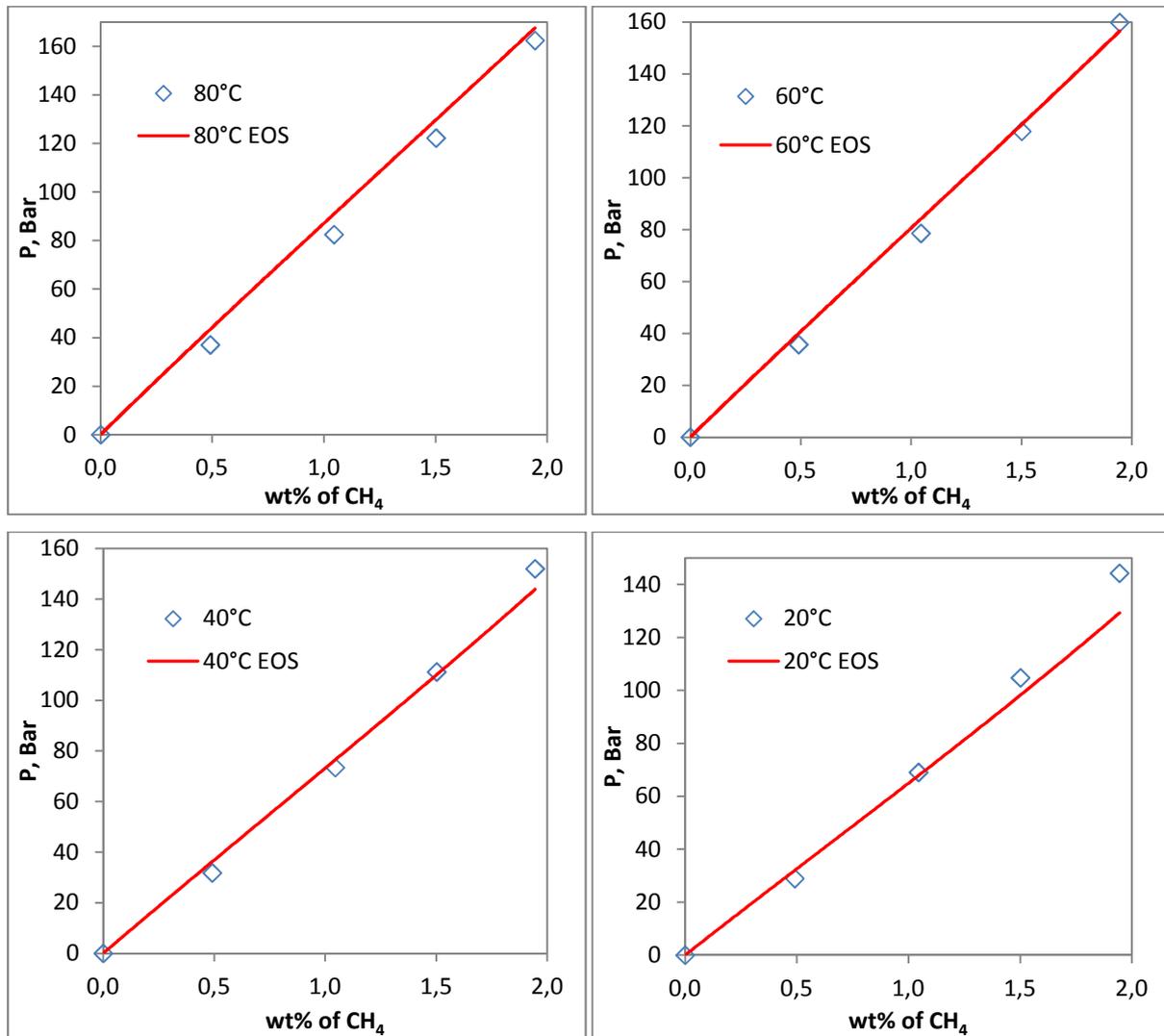


Figure V-11 Diagramme P-x mélange Surmont CH<sub>4</sub>

Ce modèle restitue bien les valeurs de pressions de saturation pour un mélange avec du méthane. La déviation moyenne absolue est de %AAD = 6.7. Sur la Figure V-12 est représenté le diagramme P-T des différents mélanges Surmont CH<sub>4</sub> (0.5, 1, 1.5 et 1.9 % massique en méthane). Les courbes représentent les valeurs obtenues avec l'équation d'état cubique et les losanges les valeurs expérimentales.

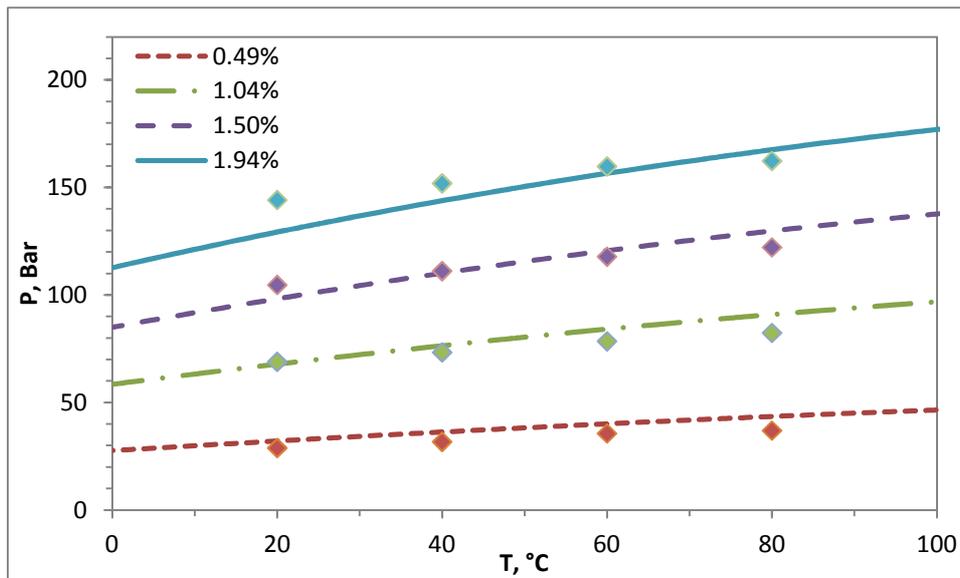


Figure V-12 Diagramme P-T mélange Surmont CH<sub>4</sub>

Dans cette partie, un modèle étendu à C30 constituant a été développé pour caler les pressions de saturation d'un mélange bitume dioxyde de carbone. Afin de le valider, il a été utilisé pour la prédiction des pressions de saturation des mélanges Bitume Hexane Dioxyde de carbone et Bitume Méthane. Il a permis de bien restituer les pressions de saturation. Cependant l'objectif de ce travail est de modéliser un bitume avec une coupe asphalténique. Nous allons donc développer un nouveau modèle prenant en compte la partie asphalténique.

### 3.3.2 Nouveau Modèle

Nous allons faire plusieurs hypothèses afin de simplifier la description analytique des fluides :

- La première hypothèse est que l'huile lourde peut être représentée par un mélange colloïdal contenant une phase dispersée constituée des asphaltènes et une phase continue constituée des maltènes. Nous allons donc représenter le bitume par deux pseudos composés, une coupe maltène et une coupe asphalténique.
- La deuxième hypothèse est que les asphaltènes ont, en première approximation, un effet négligeable sur les équilibres Liquide Vapeur du mélange et donc peuvent être considérés comme des corps inertes vis-à-vis des ELV mais pas des propriétés physiques.

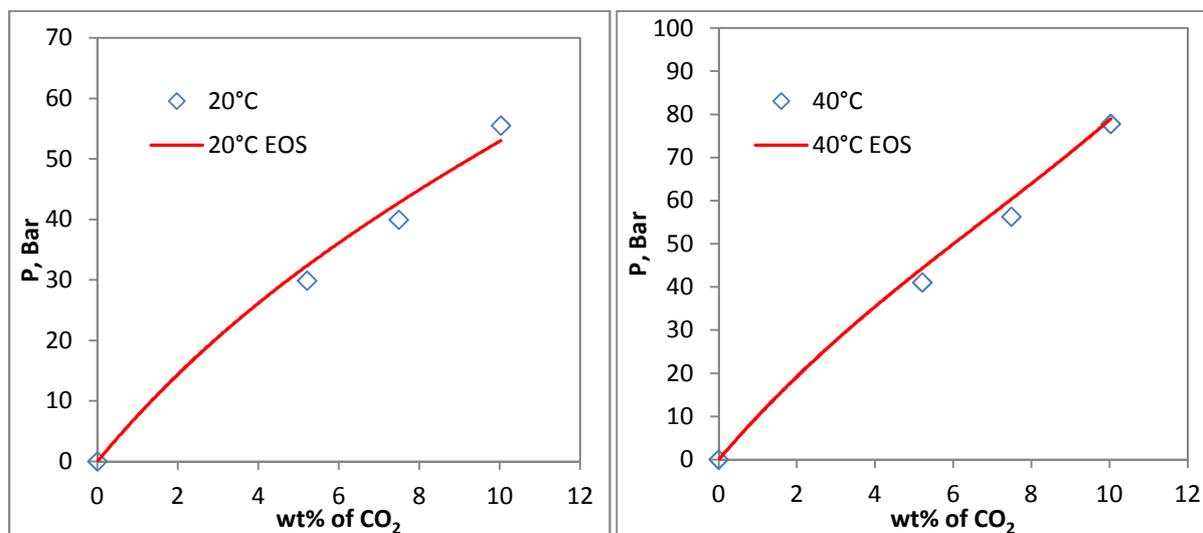
Nous considérerons donc le nouveau système en deux parties : la première partie regroupant les corps inertes (10% molaire) et la deuxième partie représentant l'huile constituée des maltènes.

Dans le Tableau 33 sont représentées les propriétés critiques des différentes coupes de ce modèle à 2 pseudo-composés. Nous prenons comme masse molaire des asphaltènes 700 g/mol (cf Chapitre 1). La masse molaire de la coupe maltène est recalculée en prenant en compte les asphaltènes.

Coupe	Mw	Tc	Pc	$\omega$
CO <sub>2</sub>	44.01	31.03	73.80	0.23
CH <sub>4</sub>	16.04	-82.55	46.10	0.01
Maltène	524.33	720.00	12.00	0.90
Asphaltène	700.00	810.00	12.00	0.95

Tableau 33 Propriétés critiques modèle binaire

Dans les Figures ci-dessous sont représentés les diagrammes P-x du mélange Bitume CO<sub>2</sub> pour 20, 40, 60 et 80°C.



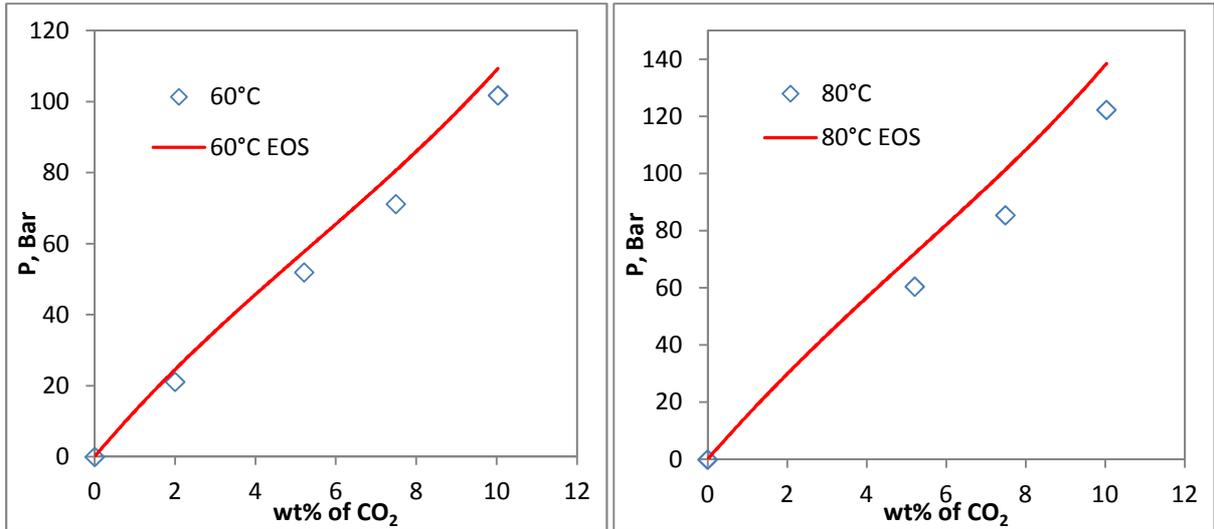


Figure V-13 Diagramme P-x mélange Bitume CO<sub>2</sub>

Cette représentation binaire permet d'obtenir des pressions de saturation avec une %AAD de 9.2. Ce modèle restitue mieux les pressions de saturation pour les faibles températures (meilleurs résultats pour 20 et 40°C). Sur la Figure V-14 est représenté le diagramme P-T des différents mélanges Surmont CH<sub>2</sub> (2, 5.21, 7.49 et 10.03 % massique en CO<sub>2</sub>). Les courbes représentent les valeurs obtenues avec l'EOS et les losanges les valeurs expérimentales.

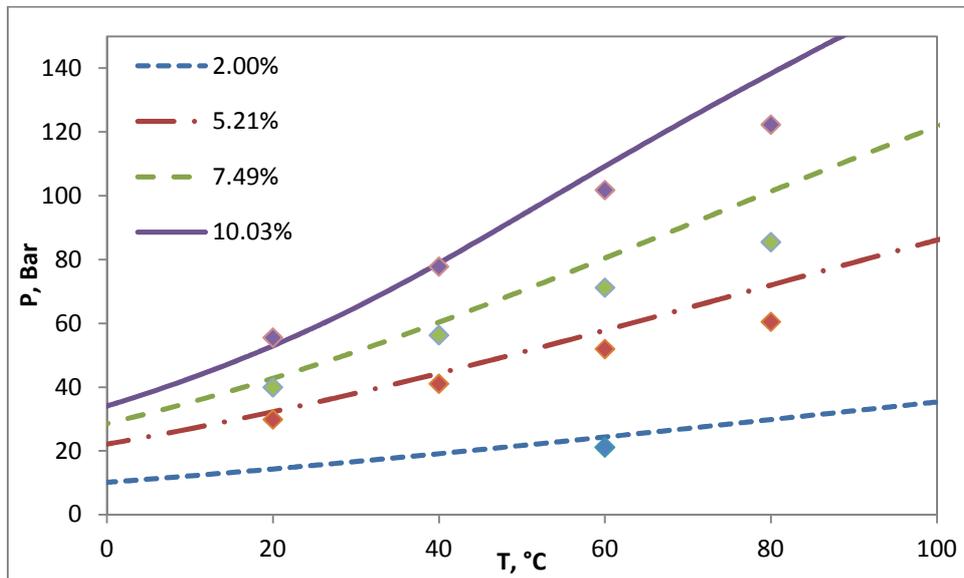


Figure V-14 Diagramme P-T mélange Bitume CO<sub>2</sub>

Comme avec le modèle étendu, nous allons utiliser le modèle développé pour le CO<sub>2</sub> pour la prédiction des pressions de saturation des mélanges Bitumes Hexane CO<sub>2</sub> et Bitume CH<sub>4</sub>. Dans la Figure V-15 ci-dessous, le diagramme P-x du mélange Bitume Hexane CO<sub>2</sub>.

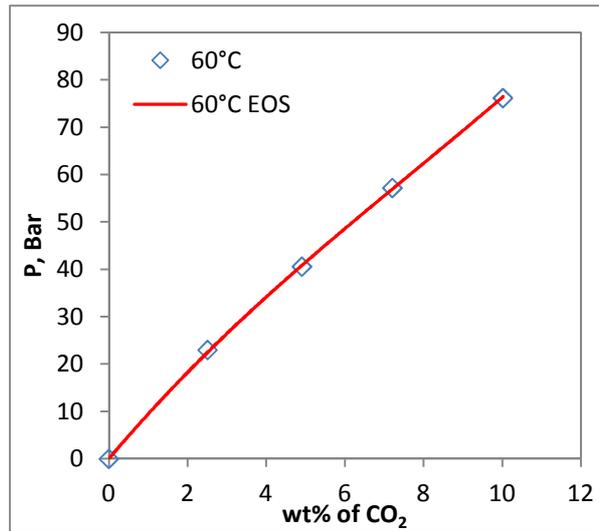
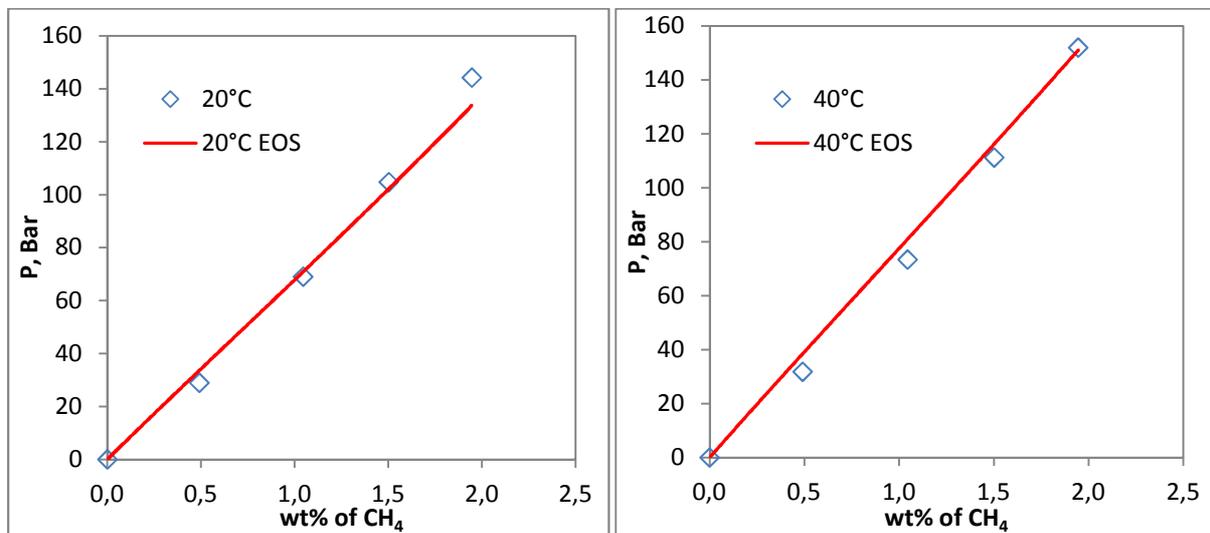


Figure V-15 Diagramme P-x mélange Bitume C6 CO<sub>2</sub> à 60°C

Pour le calcul du coefficient d'interaction CO<sub>2</sub> C<sub>6</sub>, nous utilisons la corrélation de **Jaubert et al (2005)** qui donne  $k_{CO_2/C_6} = 0.1136$ . Avec ce modèle, on obtient %AAD = 0.8. Ce modèle permet un calage parfait pour ce mélange à 60°C.

Sur les Figures ci-dessous sont représentés les diagrammes P-x des mélanges Bitume CH<sub>4</sub> pour les quatre températures étudiées.



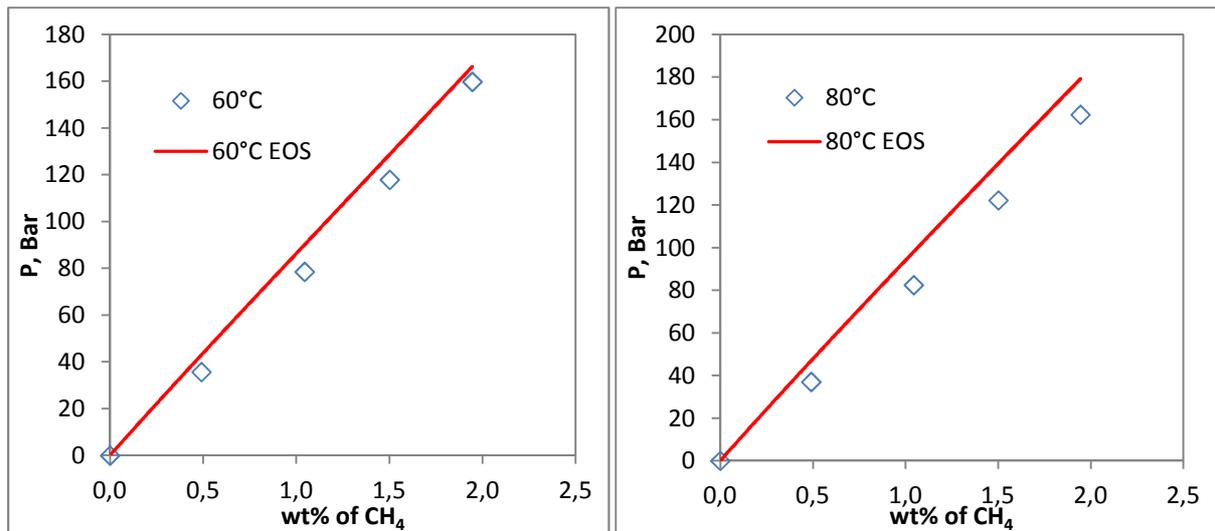


Figure V-16 Diagramme P-x mélange Bitume CH<sub>4</sub>

On obtient des valeurs de pressions de saturation avec une déviation %ADD de 9.9. Comme pour le mélange avec du CO<sub>2</sub>, on obtient de meilleurs résultats à basse température. Sur la Figure V-17 est représenté le diagramme P-T des différents mélanges Surmont CH<sub>4</sub>. Les courbes représentent les valeurs obtenues avec l'équation d'état cubique et les losanges les valeurs expérimentales.

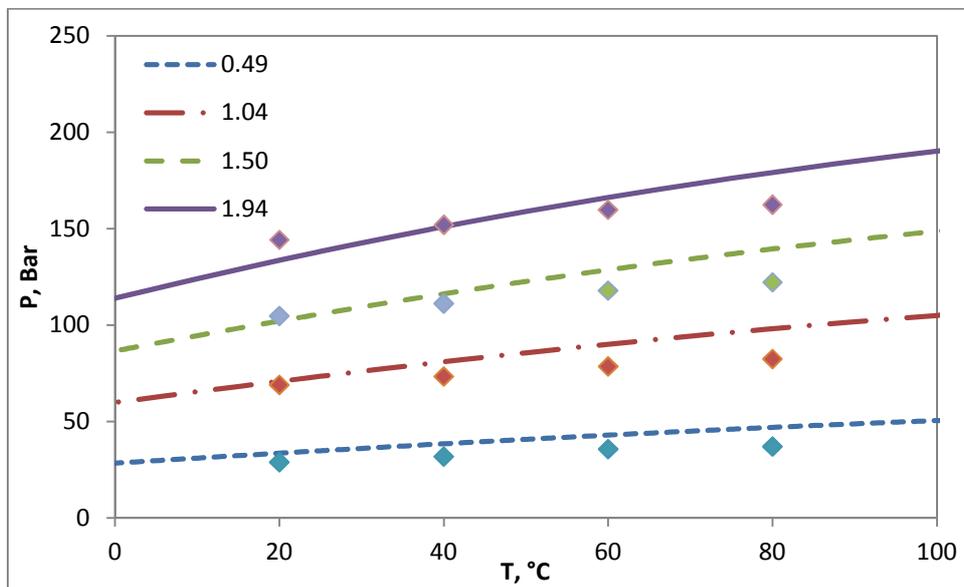


Figure V-17 Diagramme P-T mélange Bitume CH<sub>4</sub>

Le but de ce travail est de voir l'impact des asphaltènes dans les équilibres liquide vapeur. Comme vu précédemment, on peut en première approximation les considérer comme inertes n'ayant qu'un impact négligeable sur les équilibres. Nous allons donc utiliser le modèle précédent en enlevant la partie asphalténique afin de voir l'impact de ce changement sur les pressions.

Sur les figures ci-dessous sont représentés les diagrammes P-x des mélanges Bitume CO<sub>2</sub> pour les quatre températures (20, 40, 60 et 80°C).

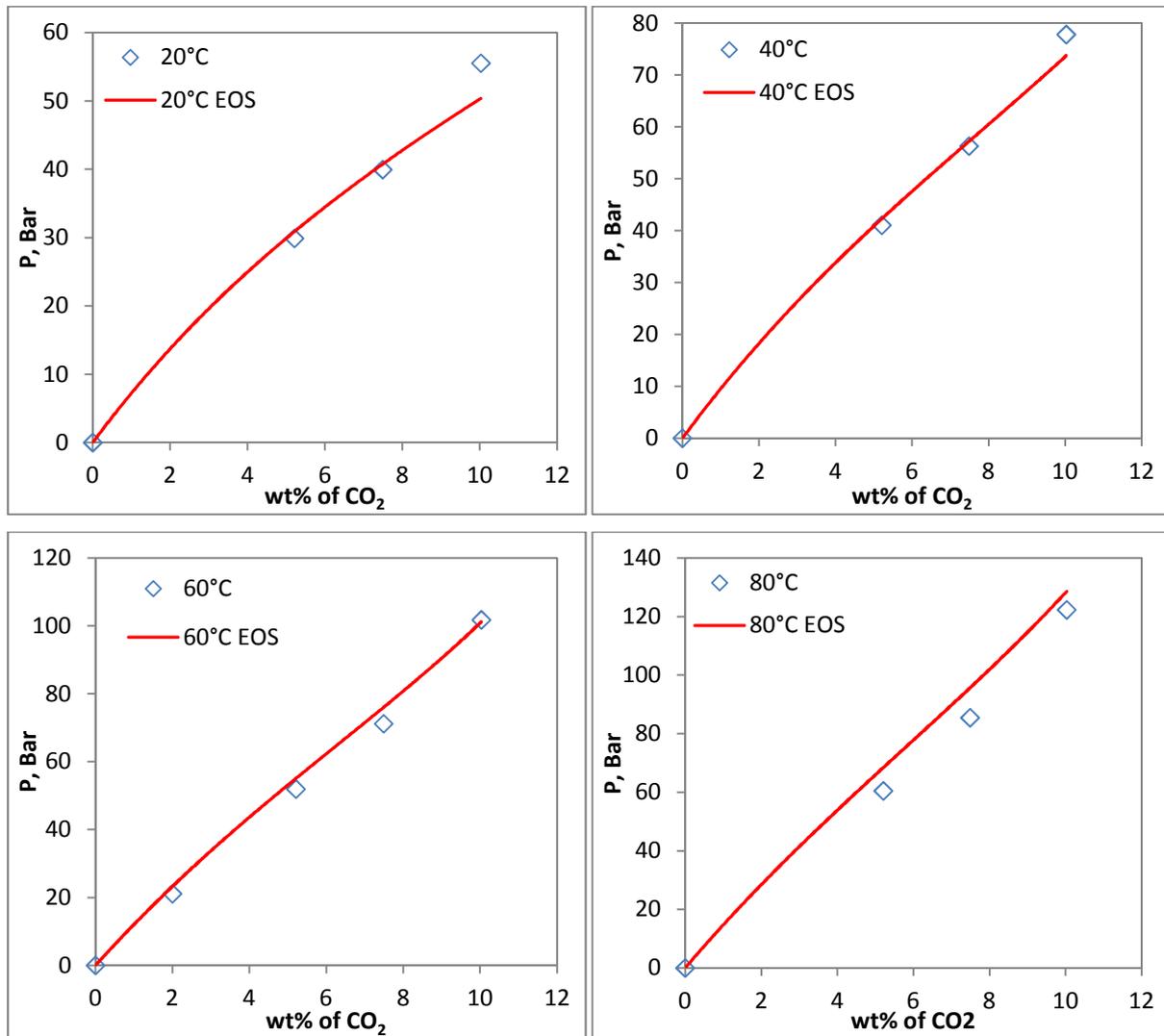


Figure V-18 Diagramme P-x mélange Bitume CO<sub>2</sub> model sans asphaltènes

On obtient avec ce modèle occultant les asphaltènes des pressions de saturations correctes (%ADD = 5.7). Sur la Figure V-19 est représenté le diagramme P-T de ce système. Les courbes représentent les valeurs obtenues avec l'équation d'état cubique et les losanges les valeurs expérimentales.

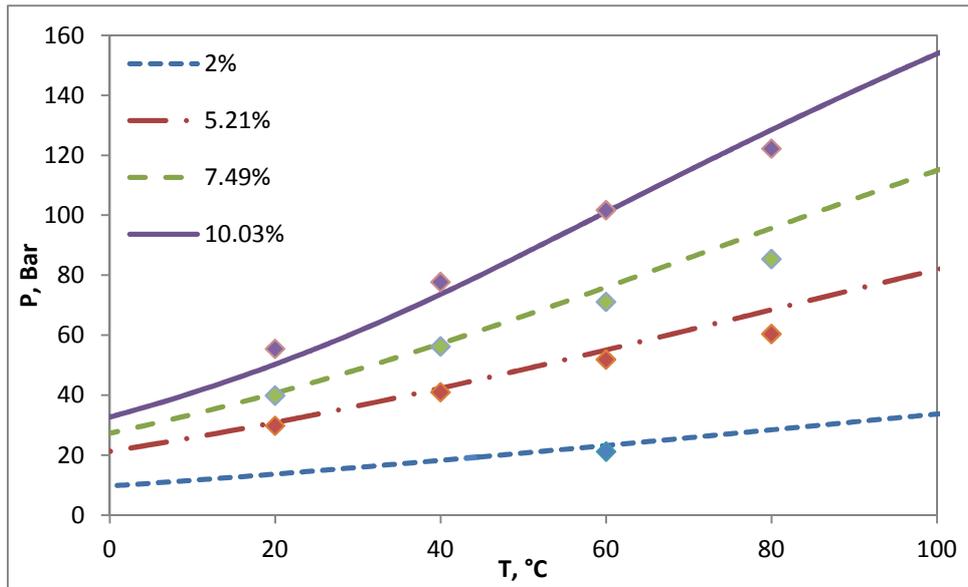


Figure V-19 Diagramme P-T mélange Bitume CO<sub>2</sub> model sans asphaltènes

Sur la Figure V-20 est représenté le diagramme de phase du mélange Bitume Hexane CO<sub>2</sub> à 60°C.

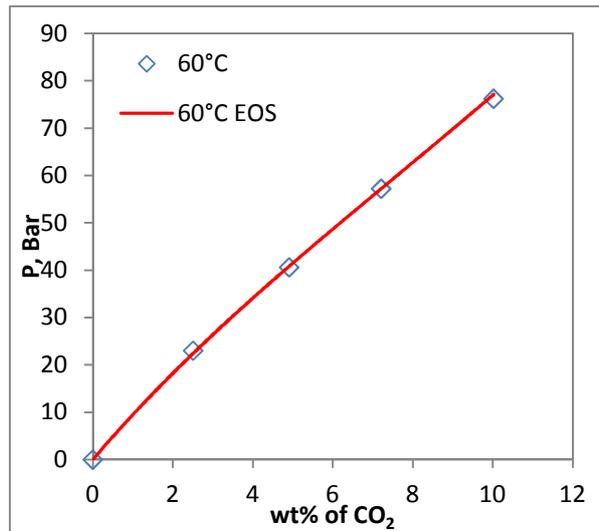


Figure V-20 Diagramme P-x mélange Bitume C6 CO<sub>2</sub> pour model sans asphaltènes

Avec ce modèle, on obtient une déviation moyenne de %AAD = 1.1. Sur les figures ci-dessous sont représentés les diagrammes P-x des mélanges Bitume CH<sub>4</sub>.

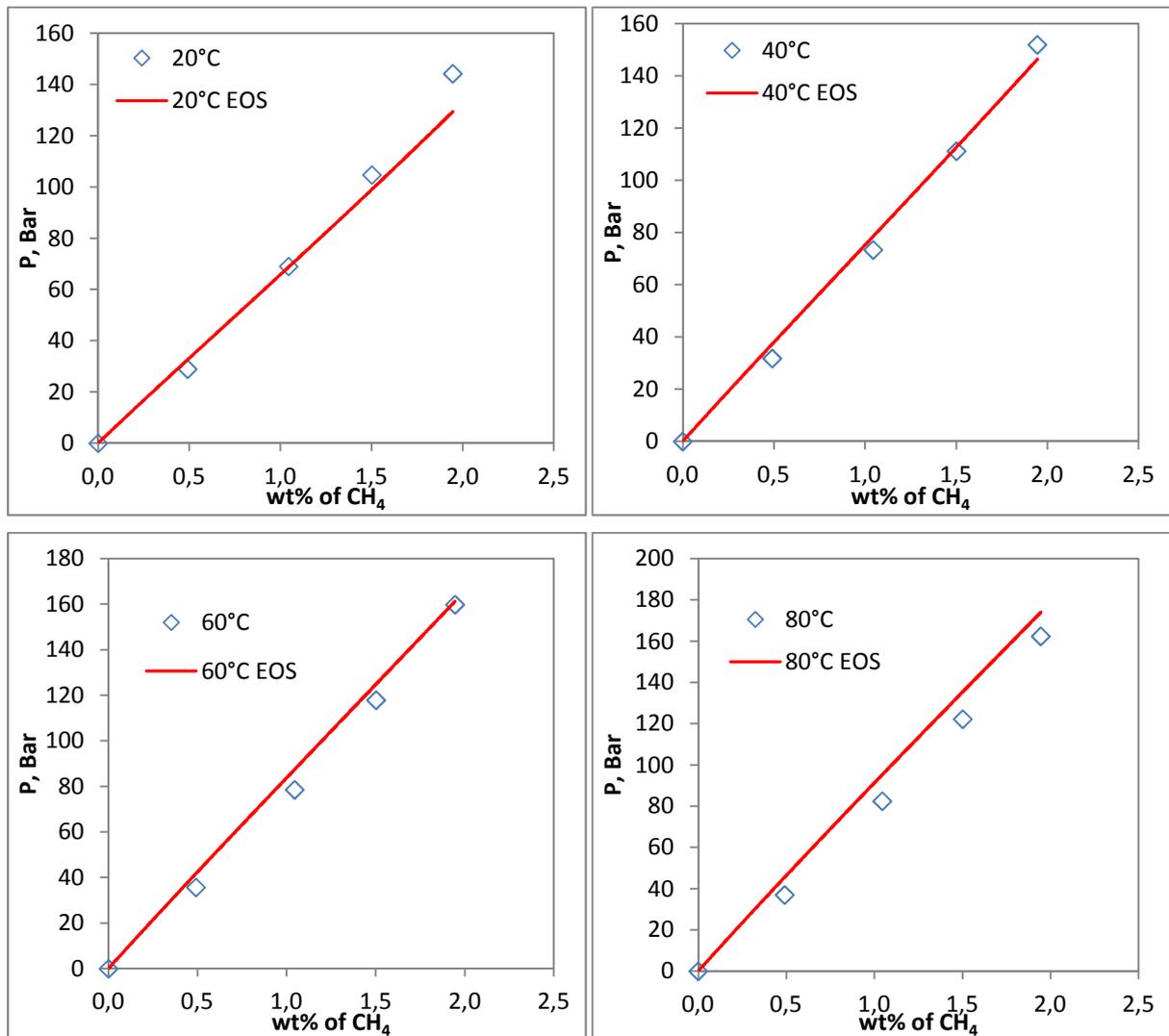


Figure V-21 Diagramme P-x mélange Bitume CH<sub>4</sub> model sans asphaltènes

L'utilisation de cette représentation pour calculer les pressions de saturation pour un mélange Bitume CH<sub>4</sub> nous permet d'obtenir une déviation moyenne de %AAD = 8.5. Sur la Figure V-22 sont représentés ces résultats sur un diagramme P-T.

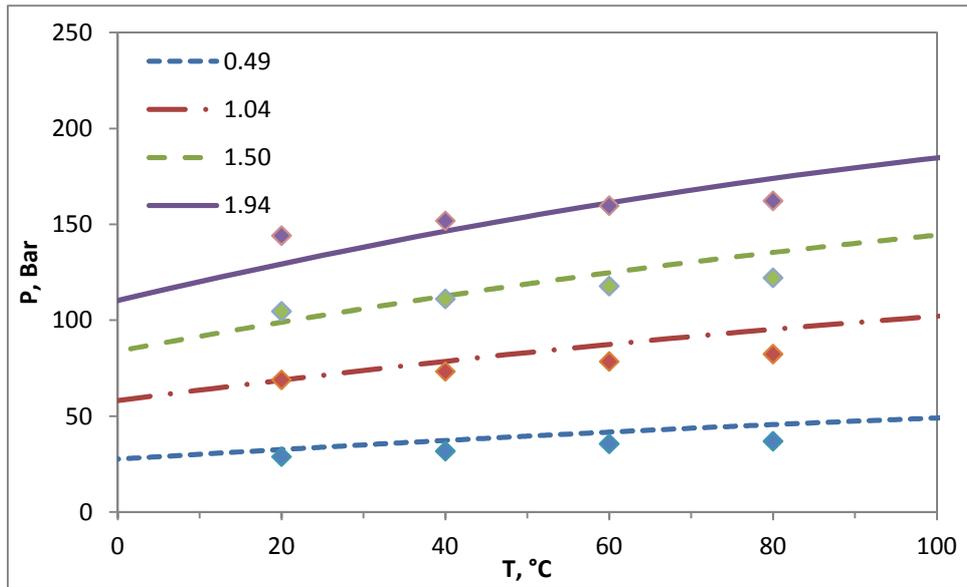


Figure V-22 Diagramme P-T mélange Bitume CH<sub>4</sub> model sans asphaltènes

### 3.3.3 Conclusion

Afin de modéliser le comportement d'équilibre de phase de mélange bitume + gaz, nous avons utilisé différentes représentations: une utilisant les analyses chromatographiques permettant de décrire le bitume avec 30 pseudo-constituants, ensuite en modélisant le bitume d'un point de vue colloïdale avec une partie maltène et une partie asphaltènes et enfin à partir de ce modèle, nous avons voulu regarder l'impact de la coupe asphalténique en la supprimant, considérant, en première approche, le fait que les asphaltènes ne jouent qu'un rôle mineur dans cette équilibre de phase.

Les résultats obtenus (Tableau 34) ont montré que la première représentation permettait d'obtenir les meilleurs résultats, cependant d'un point de vue industriel, les représentations avec un faible nombre de pseudo composés sont désirées. Les incertitudes obtenues avec cette nouvelle représentation sont tolérées pour l'industrie pétrolière et donc ce modèle pourrait être utilisé pour décrire le process VAPEX. D'un point de vue physique, la non prise en compte des asphaltènes dans le mélange a permis de diminuer les écarts et confirme donc l'hypothèse que l'on peut les négliger.

	Bitume + CO <sub>2</sub>	Bitume Hexane + CO <sub>2</sub>	Bitume CH <sub>4</sub>
<b>Modèle C30+</b>	3.7	2.8	6.7
<b>Modèle Maltène + Asphaltène</b>	9.2	0.8	9.9
<b>Modèle Maltène</b>	5.7	1.1	8.5

Tableau 34 Déviation moyenne absolue (%AAD) pour les différents modèles

Afin d'avoir un modèle plus précis, il sera envisagé de modéliser l'adsorption des petites molécules sur ces agrégats par la suite. Pour cela, il devrait être possible de représenter ce système par un équilibre de phase liquide/liquide/vapeur comme l'ont montrés nos résultats expérimentaux sur les mélanges Toluène Asphaltènes Méthane.

### 3.4 Calcul de la solubilité des gaz dans les différentes huiles lourdes

La solubilité d'un gaz dans un liquide peut être décrite avec la loi d'Henry, définie comme suivant (**Prausnitz et al (1967)**):

$$H_i(T, P) = \lim_{x_i \rightarrow 0} \frac{f_i^v}{x_i}$$

Où  $H_i(T, P)$  est la constante d'Henry,  $f_i^v$  est la fugacité de la phase vapeur à la composition  $x_i$ . Nous allons calculer les constantes d'Henry du CO<sub>2</sub> dans le bitume à 20, 40, 60 et 80°C et les comparer aux constantes des différentes huiles canadiennes à partir des différents modèles vus dans le paragraphe Etat de l'art.

Dans le Tableau 35 sont représentées les valeurs des constantes d'Henry pour le CO<sub>2</sub> à partir des différents travaux. (\* **Kariznovi et al (2009)**, \*\* **Mehrotra et al (1985)**, \*\*\***Mehrotra et al (1989)**)

T/°C	Bitume	Athabasca*	Cold Lake*	Peace River* Wabasca	Athabasca**	Peace River**	Wabasca***
	H / kPa						
20	6584	7992	8081	8066	7841	7216	7402
40	8597	10193	10322	10294	10217	9352	9624
60	10901	12505	12676	12662	12755	11646	11977
80	13354	14858	15058	15028	15366	13990	14389

Tableau 35 Constantes d'Henry pour différents Bitumes

Les constantes d'Henry du CO<sub>2</sub> pour les différentes températures sont représentées sur la Figure V-23

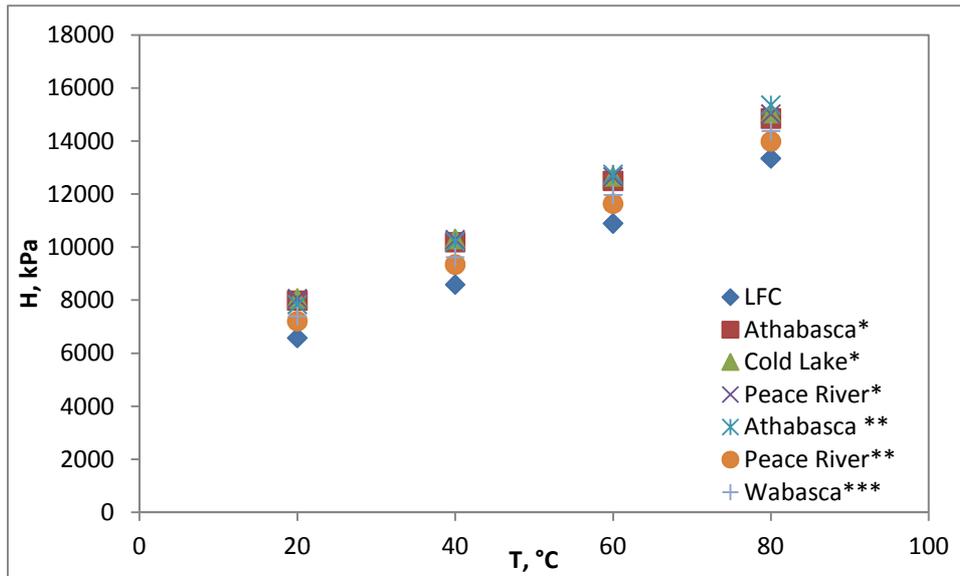


Figure V-23 Constantes d'Henry en fonction de la température pour différentes bitumes

## 4 Conclusion

L'objectif de cette partie était de déterminer un modèle thermodynamique permettant de restituer les pressions de saturation d'un mélange Bitume Gaz ( $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ) dans les conditions du process VAPEX. Pour cela, nous avons utilisé différents modèles thermodynamiques : un basé sur les analyses chromatographie gazeuse permettant de décrire le fluide par une représentation à 30 pseudo-composés. Ensuite, le bitume a été décrit en deux pseudo composés en faisant comme hypothèse que l'on peut décrire un bitume comme un système colloïdal avec comme phase continue les maltènes et la phase dispersée les asphaltènes. Enfin, les mesures expérimentales sur les équilibres de phase liquide vapeur des systèmes  $\text{CH}_4$  + Toluène/Asphaltènes nous ont permis de faire comme seconde hypothèse que les asphaltènes avaient en première approximation un rôle négligeable sur ces équilibres donc dans le dernier modèle, la partie asphalténique a été supprimée pour voir les modifications engendrées par cette hypothèse. Les résultats obtenus ont montré que le modèle C30+ restituait les meilleurs résultats mais d'un point de vue industriel, le modèle binaire est suffisant pour modéliser le process VAPEX.

# *Bilan et Perspectives*

L'objectif de ce travail de Thèse était de développer des nouvelles méthodes expérimentales et des modèles adaptés aux bruts lourds aux conditions de réservoirs ainsi que les procédés de récupérations envisagées pour ces bruts (production froide, injection de solvant, injection de vapeur, chauffage électrique etc..).

Afin de modéliser le comportement thermophysique des huiles lourdes dans les conditions du process VAPEX, il est important d'obtenir des données sur les asphaltènes (constituant des huiles lourdes  $\approx 20\%$  massique). Pour cela, des mesures avec des asphaltènes en solution ont été faites. Deux aspects différents ont été étudiés :

Tout d'abord, leurs propriétés physiques ont été mesurées. Il a été ainsi possible de mesurer la masse volumique apparente des asphaltènes dans du toluène, puis la viscosité intrinsèque et enfin la vitesse du son. Il a été montré que la masse volumique des asphaltènes dans le toluène ne variait pas significativement avec la température. La viscosité intrinsèque a pu être calculée à partir de différents modèles rhéologiques donnant des valeurs comparables. Le calcul de la vitesse du son a montré que l'augmentation de la teneur en asphaltènes dans le mélange toluène/asphaltènes n'entraînait pas une augmentation importante de la vitesse du son ( $\Delta u = 20$  m/s). Des mesures de calorimétrie devront être faites par la suite pour vérifier l'homogénéité thermodynamique du système.

L'impact des asphaltènes sur les équilibres de phase Liquide Vapeur de système de référence a été étudié. Pour cela, les pressions de bulle d'un mélange gaz + Toluène/Asphaltènes (10% massique) ont été comparées aux pressions de bulle d'un mélange gaz + toluène avec le même ratio gaz / (gaz + toluène). Pour le mélange contenant le dioxyde de carbone, aucune modification significative n'a été observée, les asphaltènes agissent comme des composés inertes vis-à-vis de l'équilibre Liquide/Vapeur. Pour le mélange contenant le méthane, nous avons obtenu une modification des pressions de bulles qui a été interprétée comme, dans une première phase, une adsorption du  $\text{CH}_4$  dans les asphaltènes puis dans une deuxième phase une précipitation des asphaltènes libérant le méthane et devenant

inerte. Les mêmes mesures ont été faites avec du polystyrène ayant des masses molaires semblables et les résultats obtenus ont montré une augmentation de la pression de bulle.

Ces résultats permettent de considérer les asphaltènes comme des composés inertes vis-à-vis des équilibres de phase Liquide Vapeur du reste fluide en présence de gaz (mais pas pour les propriétés physiques).

Pour modéliser le procédé VAPEX, des données fiables de solubilité Huile Lourde + Gaz sont nécessaires. Or, à l'heure actuelle, la recombinaison d'un tel système est long (plusieurs semaines) et l'homogénéité n'est pas garantie.

Pour cela, un nouveau dispositif expérimental a été ainsi développé afin de recombinaison de tels systèmes complexes de façon rapide. Des essais de solubilisation ont été menés sur deux huiles lourdes représentatives (canadienne et vénézuélienne) avec deux gaz différents (dioxyde de carbone et méthane). Ces essais ont été très concluants. En effet, l'objectif souhaité était de réduire ce temps d'homogénéisation à quelques jours et grâce à ce dispositif, nous avons obtenu des temps d'homogénéisation de quelques heures. Ce résultat est un véritable succès technologique (un brevet a été déposé). De plus, nos mesures de pression de saturation ont été comparées avec celles d'un laboratoire canadien ayant étudié le même fluide avec les mêmes gaz et nous avons obtenu des résultats voisins validant ainsi notre dispositif.

Ce dispositif était à l'origine conçu pour le process VAPEX mais par la suite des modifications pourront être faites pour travailler à plus hautes températures. De plus, ce système pourrait permettre de connaître la valeur de la viscosité du mélange par le biais d'un capteur de force au niveau du moteur.

Une modélisation du comportement de phase Liquide Vapeur a été ensuite réalisée. À partir des données de solubilité du fluide canadien et avec les conclusions tirées sur le comportement thermodynamique des asphaltènes en solution, plusieurs modèles thermodynamiques ont été développés et testés.

Tout d'abord, un modèle décrivant l'huile comme un mélange de 30 pseudos composés a été utilisé. Ce modèle a tout d'abord été calé avec les mesures expérimentales de pressions de bulle du système CO<sub>2</sub> – Huile Lourde. Il a ensuite permis de prédire les pressions

de bulles du mélange contenant le méthane comme gaz avec des déviations de l'ordre de 4.2 %.

En seconde approche, l'huile lourde est considérée comme un système colloïdal (asphaltènes en solution dans la coupe maltène). Dans un premier temps, les asphaltènes ont été considérés comme jouant un rôle dans l'équilibre de phase puis comme composés inertes. De ces deux représentations, il a été montré que l'on obtenait de meilleurs résultats en considérant la coupe asphalténique comme inerte. Ces deux représentations sont suffisantes pour modéliser le process VAPEX industriellement.

# Référence

**W. Abdoul, E. Rauzy, A. Pénélox**

Fluid Phase Equilib. 68 (1991) 47-102.

**Acevedo S, Escobar O, Gutierrez L, Mendez B**

Structural analysis of soluble and insoluble fractions of asphaltènes isolated using the PNP method. Relation between asphaltènes structure and solubility  
Energy & Fuels, 18(2), 305-311, 2004

**Alboudwaej H., Beck J., Svrcek W. Y., Yarranton H. W., Akbarzahed K.**

Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques.  
*Energy & Fuels* 2002, 16: 462-469

**Ambrose, D.**

Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties. I. Critical Temperatures of Organic Compounds,  
National Physical Laboratory, Teddington, *NPL Rep.Chem. 92.*, 1978, 1980.

**Ambrose, D.**

Correlation and Estimation of Vapour-Liquid Critical Properties. I. Critical Temperatures of Organic Compounds,  
National Physical Laboratory, Teddington, *NPL Rep. Chem. 98*, 1979.

**Badamchi-Zadeh, A., Maini, B.B., Yarranton, H.W.**

Applicability of CO<sub>2</sub>-based Vapex process to recover Athabasca bitumen  
SPE paper-117855, Calgary, AB, Canada, 2008.

**Badamchi-Zadeh, A., Yarranton, H.W., Svrcek, W.Y., Maini, B.B.**

Phase behaviour and physical property measurements for Vapex solvents: Part 1. Propane and Athabasca bitumen,  
*J. Can. Pet. Tech.*, 48(1), 54-61, 2009.

**Branco V. A. M., Mansoori G. A., Xavier L. C. D. A., Park S. J., Manafi H.**

Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids.  
*Journal of Petroleum Science and engineering*, 2001, 32, p. 217-230.

**Burke, N.E., Hobbs, R.E., Kashou, S.F.**

Measurement and modeling of asphaltene precipitation.  
JPT, 1440– 1447 (1990).

**H. Carrier, F. Plantier, J-L Daridon, B. Lagourette, Z. Lu**

Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils  
*Journal of Petroleum Science and Engineering* 27 \_2000. 111–117

**Chandra W. Angle, Yicheng Long, Hassan Hamza, Leo Lue**

Precipitation of asphaltenes from solvent-diluted heavy oil and thermodynamic properties of solvent-diluted heavy oil solutions  
*Fuel* 85 (2006) 492–506

**Chapman, W. G., K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz**

New Reference Equation of State for Associating Liquids,  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709 (1990).

**G.F. Chou, J.M. Prausnitz**

A phenomenological correction to an equation of state for the critical region,  
AIChE J,1989,. 35 pp. 1487-1496.

**P.L. Chueh, J.M. Prausnitz**

AIChE J. 13 (1967) 1099-1107.

**L. Constantinou, R. Gani, J.P. O'Connell**

*Estimation of the acentric factor and the liquid molar volume at 298 K using a new group contribution method,*  
Fluid Phase Equilibria 103 (1995) 11-22

**Cuiec L.**

Rock/crude oil interactions and weattbility: an attempt to understand their interaction,  
Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition (1984),

**de Boer R.B., Leerloyer K., Eigner M.R.P., van Bergen A.R.D.**

Screening of crude oils for asphalt precipitation: theory, practice, and the selection of inhibitors,  
SPE Prod. Facil.(1995), 55 – 61

**G. P. Dechaine and M. R. Gray.**

Membrane Diffusion Measurements Do Not Detect Exchange between Asphaltene Aggregates and Solution Phase.  
Energy & Fuels, 25 :509–523,2011.

**Deo, M.D., Wang, C.J., Hanson, F.V.**

Solubility of carbon dioxide in tars and bitumen: Experimental determination and modeling  
*Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(3), 532-536, 1991.

**W.C. Edminster**

Improved integral technique for petroleum distillation calculation  
Ind Eng Chem, 1955, 1685-1690

**Einstein, A.**

Investigations on the Theory of the Brownian Movement.  
Édité avec notes par Fürth, R. et traduit par Cowper, A. D., Dover, New York, 1956.

**D. Fenistein and L. Barre.**

Experimental measurement of the mass distribution of petroleum asphaltene aggregates using ultracentrifugation and small-angle x-ray scattering.  
Fuel, 80(2) :283–287, 2001.

**Ferworn K.A., Svrcek W.Y., Mehortra A.K.**

Measurement of asphaltene particle size distribution in crude oils diluted with n-heptane  
Ind. Eng. Chem. Res. (1993), 32, 955 –959

**Finite Element Method Magnetics**

Site internet

<http://www.femm.info/wiki/HomePage>

**Flesinski Lionel**

Etude de la stabilité des émulsions et de la rhéologie interfaciale des systèmes pétrole brut/eau : influence des asphaltènes et des acides naphthéniques  
Thèse, 2011, Université de Pau et des Pays de l'Adour

**Fotland, P., Anfidsen, H., Fadnes, F.H.**

Detection of asphaltene precipitation and amounts precipitated by measurement of electrical conductivity.  
Fluid Phase Equilib, 1993. 82, 157.

**Frauenfeld, T.W.J., Zhou, S.**

PVT and viscosity measurements for Lloydminster and Aberfeldy and Cold Lake blended oil systems  
SPE paper-79018, Calgary, AB, Canada, November 4-7, 2002.

**Fu, C.T., Puttagunta, V.R., Vilcsak, G.**

Vapor liquid equilibrium properties for pseudo-binary mixtures of CO<sub>2</sub>- Athabasca bitumen and N<sub>2</sub>-Athabasca bitumen  
*AOSTRA J. of Res.*, 2(2), 74-81, 1985.

**Fu, C.T., Puttagunta, V.R., Vilcsak, G.**

Gas solubility of methane and ethane in Cold Lake bitumen at in situ conditions  
*J. Can. Pet. Tech.*, 27(4), 79-85, 1988.

**Fuhr B.J., Cathrea C., Coates L., Kaira H., Majeed A I.**

Properties of asphaltenes from a waxy crude,  
*Fuel*, 70, 1293-1297. (1991)

**Gawrys K, Blankenship G, Kilpatrick P**

Solvent entrainment in and flocculation of asphaltenic aggregates probed by small-angle neutron scattering.  
Langmuir, 22(10), 4487-4497, 2006

**J.D Gibbs**

On the equilibrium of heterogenous substances,  
1899, Editions Jacques Gabay, Rapports & Thèses

**S. Goncalves, J. Castillo, A. Fernandez, J. Hung**

Absorbance and fluorescence spectroscopy on the aggregation behavior of asphaltene-toluene solutions  
*Fuel* 83 (2004) 1823-1828

**M.S. Graboski, T.E. Daubert,**

*Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 17 (1978) 448-454.

**Groenzin H, Mullins O. C,**

Asphaltene molecular size and weight by time-resolved fluorescence depolarization  
Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, 17-62, Springer New York, 2007

**Hénaut I, Dournaux J-L., Argillier J-F, Brucy F.**

Influence de la teneur en asphaltènes sur les caractéristiques des huiles pétrolières lourdes.  
*Les cahiers de Rhéologie*, (2000), 17, p.299-305

- M. L. Huggins,**  
The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules IV. Dependence on concentration  
J. Am. Chem. Soc., 64, 1942, 2716.
- Ho-Mu Lin, Herbert M. Sebastian, James J. Simnick, and Kwang-Chu Chao**  
Gas-Liquid Equilibrium in Binary Mixtures of Methane with n-Decane, Benzene, and Toluene  
Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 24, No. 2, 1979
- Ignasiak T. M., Strauz O. P., Montgomery D. S.**  
Oxygen distribution and hydrogen bonding in athabasca asphaltenes.  
*Fuel*, (1977), 56, p. 359-365
- Ivar Andersen, S.; Birdi, K. S.**  
Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry.  
*Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 142, p. 497-502.
- Iwere, F.O., Apaydin, O.G., Moreno, J.E.**  
Simulation of asphaltene precipitation in fractured reservoirs: a case study,  
SPE 74373, 10– 12 February 2002
- Jamaluddin A.K.M., Creek J., Kabir C.S., McFadden J.D.**  
A comparison of various laboratory techniques to measure thermodynamic asphaltene instability,  
*SPE Paper 72154*, 1-17. (2001)
- J.N. Jaubert, F. Mutelet,**  
Fluid Phase Equilib. 224 (2004) 285-304.
- J.N. Jaubert, S. Vitu, F. Mutelet, J.P. Corriou,**  
Fluid Phase Equilib. 237 (2005) 193-211.
- Jamaluddin, A. K. M.; Joshi, N.; Iwere, F.; Gurnipar, O.**  
SPE 74393 (2001).
- Jialong Wu, Qinmin Pan, and Garry L. Rempel**  
Pressure-Density-Temperature Behavior of CO<sub>2</sub>/Acetone, CO<sub>2</sub>/Toluene, and CO<sub>2</sub>/Monochlorobenzene Mixtures in the Near-Critical Region  
*J. Chem. Eng. Data* 2004, 49, 976-979
- Joback, K. G.**  
A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques,”  
S.M. Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1984.
- Joback, K. G., and R. C. Reid.**  
*Chem. Eng. Comm.*, 57: 233 (1987).
- Kariznovi M., Nourozieh H., Abedi J.**  
Bitumen Characterization and Pseudocomponents Determination for Equation of State Modeling  
*Energy Fuels* 2010, 24, 624-633

**K. Kato, K. Nagahama, M. Hirata**

Fluid Phase Equilib. 7 (1981) 219-231.

**Katsumi Tochigi, Kunihisa Hasegawa, Norihiro Asano, and Kazuo Kojima**

Vapor-Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Pentane and Carbon Dioxide + Toluene Systems

*J. Chem. Eng. Data* 1998, 43, 954-956

**Kell G.S., Whalley E.**

Reanalysis of the density of liquid water in the range 0-150°C and 0-1kbar  
*Journal of Chemical Physics*, 62, 9, 1975, 3496-3503

**M.G. Kesler, B.I. Lee**

Improved predictions of enthalpy of fractions,  
*Hydrocarbon Process*, 1976, 55:153-158

**Khammar Merouane**

The phase behavior of Asphaltene + Polystyrene + Toluene at 293K  
Thesis, University of Alberta, 2011

**Kilpatrick P. K., Spiecker P. M.**

Asphaltene Emulsions.

In *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, J. Sjöblom, Ed. Marcel Dekker  
New York 2001. Chapter 30 pp. 707-730

**E. O. Kraemer**

Molecular weights of cellulose and cellulose derivatives,  
*Industrial and Engineering Chemistry*, 30, 1938, 1200.

**I. M. Krieger**

Rheology of monodisperse latices.

*Advances in Colloid and Interface Science*, 3(2) :111– 136, 1972.

**Kohse, B. F., L. X. Nghiem, H. Maeda, and K. Ohno,**

Modelling Phase Behavior Including the Effect of Pressure and Temperature on Asphaltene Precipitation,  
SPE 64465, Oct. 16–18 (2000).

**Lagourette B., Boned C., Saint-Guirons H., Xans P., Zhou H.**

Densimeter calibration method versus temperature and pressure  
*Measurement Science and Technology*, 3, 1992, 699-703

**Denis Legret, Dominique Richon and Henri Renon**

Vapor-Liquid Equilibria of Methane-Benzene, Methane-Methylbenzene (Toluene), Methane-1,3-Dimethylbenzene (m-Xylene), and Methane-1,3,5-Trimethylbenzene (Mesitylene) at 313.2 K up to the Critical Point  
*J. Chem. Eng. Data* 1982, 27, 165-169

**D.A. Lempe, W.R. Ji**

Density improvement of the SRK equation of state  
*Fluid Phase Equilibria*, 1997, Volume 126, Issue 1, p 115-125.

**Leontaritis K. J. and G. A. Mansoori**

Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model,  
SPE 16258, (1987).

**Loh W, Mohamed R. S., Ramos A. C. S.**

Aggregation of asphaltenes obtained from Brazilian crude oil in aromatic solvents.  
*Pet. Science and Technology*, **1999**, 17, p. 147-163.

**Lydersen A. L.**

Estimation of Critical Properties of Organic Compounds,  
*Univ. Wisconsin Coll. Eng., Eng. Exp. Stn. rept. 3*, Madison, WI, April, 1955.

**Mannistu K. D., H. W. Yarranton and J. H. Masliyah**

Solubility Modeling of Asphaltenes in Organic Solvents,  
*Energy Fuels*, **11**, 615 (1997).

**J. Marques, I. Merdrignac, A. Baudot, L. Barre, D. Guillaume, D. Espinat, and S. Brunet**

Asphaltenes size polydispersity reduction by nano- and ultrafiltration separation methods – comparison with the flocculation method.  
*Oil & Gas Science and Technology* -,63(1) :139–149, 2008.

**Marrero Jorge and Gani Rafiqul**

Group-contribution based of pure component properties  
*Fluid Phase Equilibria* 183-184 (2001) 183-208

**Marufuzzaman Mohammad**

Solubility and diffusivity of carbon dioxide, ethane and propane in heavy oil and its SARA fractions  
Thesis, 2010, University of Regina

**Mehrotra Anil K. and Svrcek William Y.**

Correlation and Prediction of Gas Solubility in Cold Lake Bitumen  
*The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66, 1988

**Mehrotra A.K., Patience G.S., Svrcek W.Y.**

Calculation of gas solubility in Wabasca bitumen  
*Can. J. Pet. Tech.*, 28(3), 81-83, 1989.

**Mehrotra Anil K., Nighswander John A., Kalogerakis Nicolas**

Data and Correlation for CO<sub>2</sub>-Peace River Bitumen Phase Behaviour at 22-200°C  
*AOSTRA Journal of Research*, 5 (1989) 351

**Mehrotra A.K., Mallika S., Svrcek W.Y.**

Bitumen density and gas solubility predictions using the Peng-Robinson equation of state  
*AOSTRA J. of Res.*, 1(4), 215-229, 1984.

**Monteagudo J.E.P., Rajagopal K., Lage P.L.C.**

Simulating oil flow in porous media under asphaltene deposition,  
*Chem. Eng. Sci.* (2002), 57, 323-337

**Montel F**

Petroleum Thermodynamics  
Course Notes, TOTAL. 2006.

**Mullins O.C**

The Modified Yen Model  
*Energy & Fuels*, (2010), 24, 2179-2207

**Murgich J, Abanero J, Strausz O**

Molecular recognition in aggregates formed by asphaltene and resin molecules from Athabasca oil sand  
Energy & Fuels, 13(2), 278-286, 1999

**National Physical Laboratory**

Site internet

<http://www.kayelaby.npl.co.uk/>

**E. Nemati Lay, V. Taghikhani and C. Ghotbi**

Measurement and Correlation of CO<sub>2</sub> Solubility in the Systems of CO<sub>2</sub> + Toluene, CO<sub>2</sub> + Benzene, and CO<sub>2</sub> + *n*-Hexane at Near-Critical and Supercritical Conditions  
*J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 2197-2200

**Nghiem L.X., Kohse B.F., Ali S.M.F., Doan Q.**

Asphaltene precipitation: Phase behaviour modelling and compositional simulation, Proceedings of the SPE Asia Pacific Conference on Integrated Modelling for Asset Management, 283-296, 2000

**R. Pal and E. Rhodes**

Viscosity concentration relationships for emulsions.  
*Journal of Rheology*, 33(7) :1021–1045, OCT 1989

**Papaioannou D., Bridakis M., Panayiotou G.**

Excess dynamic viscosity and excess volume of *n*-butylamine + 1 alkanol mixtures at moderately high pressures  
*Journal of Chemical and Engineering Data*, 38, 1993, 370-378

**Péneloux A, W. Abdoul, E. Rauzy,**

*Fluid Phase Equilib.* 47 (1989) 115-132.

**Peneloux, E. Rauzy, J. Freze,**

A consisten correction for Redlich-Kwong-Soave volumes,  
*Fluid Phase Equilibria*, 1982, 8:7-23.

**D.Y Peng, D.B Robinson**

A new two constant equation of state  
*Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1976, 15:225-234.

**C. Pierre, L. Barré, A. Pina and M. Moan**

Composition and Heavy Oil Rheology  
*Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 59 (2004), No. 5, pp. 489-501

**Pina A, Mougín P, Behar E**

Characterisation of asphaltenes and modelling of flocculation-state of the art.  
*OGST*, 61(3), 319-343, 2006

**Pfeiffer J.P, Saal R.N.J**

Asphaltic Bitumen as Coilloid System  
*J. Phys. Chem.* (1940), 44,139

**Prausnitz J.M, Eckert C.A, Orye R.V, O’Connel J.P.**

Computer calculations for multicomponent vapor-liquid equilibria  
Prentice-Hall Inc. (1967)

- Prunelet A., Fleury M., Cohen-Addad J.P.**  
Detection of asphaltene flocculation using NMR relaxometry,  
*C. R. Chimie* 7,283-289. (2004)
- Rahmani N., Dabros T., Masliyah J.**  
Online Optical Monitoring of Asphaltenes Aggregation,  
*Ind. Eng. Chem. Res.*,**44**, 75-84. (2005)
- Rajagopal K., Silva S. M. C.**  
An experimental study of asphaltene particle size in n-heptane-toluene mixtures by light scattering.  
*Brazilian Journal of chemical engineering*, **2004**, 21,601-609.
- Rassamdana H., Dabir B., Nematy M., Farhani M., Sahimi M.**  
Asphalt flocculation and deposition: I the onset of precipitation,  
*AIChE Journal*, **42** (1), 10-22. (1996)
- Ray B.R., Witherspoon P.A., Grim R.E.**  
*A study of the colloidal characteristics of petroleum using ultracentrifuge.*  
*Journal of Phys. Chem*, 1957, 61, p. 1296-1302.
- Rodriguez I. and A. A. Hamouda.**  
An approach for characterization and lumping of plus fractions of heavy oil.  
International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium, 20-23October 2008,  
Calgary, Alberta, Canada.
- Rogacheva, O. V.; Rimaev, R. N.; Gubaidullin, V. Z.; Khakimov, D. K.**  
Investigation of the surface activity of the asphaltenes of petroleum residues.  
*Colloid J. URSS*, **1980**, 42, p. 586-589.
- R. Roscoe**  
The viscosity of suspensions of rigid spheres.  
*British Journal of Applied Physics*, 3(8) :267,1952.
- G. F. Sancet**  
Heavy fraction c7+ characterization for pr-eos.  
SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Nov 2007, California, USA.
- G. Soave**  
Equilibrium constants from modified Redlich-Kwong equation of state  
*Chem. Eng. Science*, 1972, 27 :1197-1208
- Sheu E. Y.**  
Petroleum Asphaltenes – Properties, characterization, and issues.  
*Energy & Fuels* **2002**, 16: 74-82
- Sheu E. Y. De Tar M. M., Storm D. A.**  
Surface activity of Asphaltenes.  
In *asphaltene Particles in Fossil Fuel Exploration, Recovery, Refining and Production Processes*. Edited by M. K. Sharma and T. F. Yen, Plenum Press NY **1994** pp 115-122
- Sheu E. Y. De Tar M. M., Storm D. A.**  
Interfacial properties of asphaltenes.  
*Fuel* **1992**, 71:1277-1281

- Sheu E. Y., De Tar M. M., Storm D. A., Decanio S. J.**  
Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents.  
*Fuel*, **1992**, 71, p. 299-302.
- Shuen-Cheng Hwang and Riki Kobayashi**  
Dew-Point Loci for the Methane-Toluene System  
*Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol, 22, No. 4, 1977
- Sigma Aldrich**  
Site internet  
<http://www.sigmaaldrich.com/france.html>
- Simant R. Upreti and Anil K. Mehrotra**  
Experimental Measurement of Gas Diffusivity in Bitumen: Results for Carbon Dioxide  
*Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 1080-1087
- Simon, R., Graue, D.J.**  
Generalized correlations for predicting solubility, swelling and viscosity behavior of CO<sub>2</sub>-crude oil systems  
*J. Pet. Tech.*, 17(1), 102-106, 1965.
- Speight J.G, Moschopedis S.E**  
On the molecular nature of petroleum asphaltènes  
*Adv. Chem. Ser.* (1981), 195, 1-15
- Srinivasa Srivatsan, Wuzi Gao, Khaled A. M. Gasem, and Robert L. Robinson, Jr.\***  
Solubility of Methane in Toluene at Temperatures from 313 to 423 K at Pressures to 8.9 MPa  
*J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 623-625
- R. Stryjek**  
*Fluid Phase Equilib.* 56 (1990) 141-152.
- Sudduth, R. D.**  
*J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 48 (1), 25-36.
- Sun T.F., Kortbeek P.J., Trappeniers N.J., Biswas S.N.**  
Acoustic and thermodynamic properties of benzene and cyclohexane as a function of pressure and temperature  
*Physics and Chemistry of liquids*, 16, 1987, 163-178
- Supermagnete**  
Site internet  
<http://www.supermagnete.fr/>
- Talbi, K., Maini, B.B.**  
Evaluation of CO<sub>2</sub> based Vapex process for the recovery of bitumen from tar sand reservoirs  
SPE Paper-84868, KL, Malaysia, October 20-21, 2003.
- Ting, P. D., G. J. Jirasaki, and W. G. Chapman,**  
Modeling of Asphaltene Phase Behavior with the SAFT Equation of State,  
*Petrol. Sci. Technol.*, **21**, 647 (2003).

- K. Tochigi, K. Hasagawa, N. Asano, and Kazuo Kojima**  
Vapor-Liquid equilibria for the carbon dioxide + pentane and carbon dioxide + toluene systems  
J. Chem. Eng. Data, 1998, 43, 954-956
- C.H Twu**  
An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal tar liquids  
Fluid Phase Equilibria, 1984, 16:137
- J.D. van der Waals**  
Over de continuïteit van den gas en vloeistofstand,  
1873, Thèse, Université de Leyde.
- Van Konynenburg P.H., Scott R.L.,**  
Phil. Trans. of the Royal Society (London) 298, p.495, 1980
- Verdier Sylvain**  
Experimental Study and Modelling of Asphaltene Precipitation Caused by Gas Injection  
Thesis, 2006, Technical University of Denmark
- J. Vidal**  
Thermodynamique, application au génie chimique et à l'industrie pétrolière.  
Technip, Paris, 1997.
- S. Vitu, J.N. Jaubert, F. Mutelet**  
Fluid Phase Equilib. 243 (2006) 9-28.
- Vuong L.T.**  
Asphaltene deposition and its role in enhanced oil recovery (EOR) miscible gas flooding processes,  
PhD, Dept. of Chem. Engin., Univ. of Illinois, Chicago. (1985)
- Wacker**  
Site internet  
<http://www.wacker.com/>
- Wang J., Buckley J.**  
Effect of dilution ratio on amount of asphaltenes separated from stock tank oil.  
*Journal of dispersion science and technology*, 2007, 28, p. 425-430.
- Winniford R.S.**  
*The evidence of association of asphaltenes in dilute solution.*  
*American Chemical Society*, 1963, 49, p. 215-221.
- Wu, J., J. M. Prausnitz, and A. Firoozabadi**  
Molecular–Thermodynamic Framework for Asphaltene–Oil Equilibria,  
*AIChE J.*, 44, 1188 (1998).
- W.Wu, J.Ke, M. Poliakoff**  
Phase boundaries of CO<sub>2</sub> + Toluene, CO<sub>2</sub>+Acetone, a,d CO<sub>2</sub>+Ethanol at high temperatures and high pressures  
J. Chem. Eng. Data, 2006, 51, 1398-1403

**Yarranton H.W.**

Issues in characterizing asphaltenes and other heavy fraction components,  
Proceedings of the 6th International Conference on Petroleum Phase Behaviour and  
Fouling, Amsterdam, June 2005

**Yarranton H. W., Hussein H., Masliyah J. H.**

Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations.  
*Journal of Colloid and Interface Science*, **2000**, 228, p.52-63.

**Yazdini, A., Maini, B.B.**

Measurements and modeling of phase behaviour and viscosity of a heavy oil-butane  
system  
SPE paper-2007-049, Calgary, Alberta, Canada, 2007.

**Yueh-Neu Lin, Shuen-Cheng Hwang, and Riki Kobayashi**

Vapor-Liquid Equilibrium of the Methane-Toluene System at Low Temperatures  
*Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 23, No. 3, 1978

**B. Zhao and J. M. Shaw.**

Composition and size distribution of coherent nanostructures in athabasca bitumen and  
maya crude oil.  
*Energy & Fuels*, 21(5) :2795–2804,2007.



## CARACTERISATION DES BRUTS LOURDS EN PRESENCE DE SOLVANT

La croissance de la demande en produits pétroliers (essence et gazole), en particulier dans les pays développés, et la nature limitée des ressources pétrolières conduisent l'industrie pétrolière à s'intéresser de plus en plus à l'exploitation et la transformation des huiles lourdes et extra-lourdes. Leurs propriétés non conventionnelles du fait de leur forte composition en asphaltènes (particules définies comme l'ensemble de constituants insolubles dans le n-heptane et solubles dans le toluène) nécessitent la mise en œuvre de procédés de plus en plus sophistiqués à toutes les étapes de leur exploitation et de leur production. Ces bruts, situés principalement au Canada et au Venezuela, sont caractérisés par leur forte viscosité de 1 à 55 Pa.s (1 000 cP à 55 000 cP), qui rend leur transport en surface impossible dans leur état naturel. Le développement de solutions technologiques nouvelles repose sur une meilleure connaissance des propriétés thermophysiques et du comportement colloïdal de ces produits.

Les méthodes de caractérisation expérimentale et de modélisation utilisées pour les bruts conventionnels sont inadaptées pour les bruts lourds et extra lourds.

La caractérisation PVT des bruts lourds fait l'objet de nombreux travaux à l'heure actuelle. Les propriétés à déterminer sont les équilibres de phase et les propriétés thermophysiques des phases en équilibre.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objectifs principaux le développement de méthodes expérimentales et de modèles adaptés aux bruts lourds et aux procédés de récupération envisagés pour ces bruts (production froide, injection de solvant VAPEX, injection de vapeur SAGD, etc...).

## CHARACTERIZATION OF HEAVY OIL IN PRESENCE OF SOLVENT

Due to increasing demand for fuel, in particular for developed countries, and the limited nature of reserves, petroleum industry is, and will, growing concerned by the heavy and extra-heavy oil processing. The non-conventional properties of these oils (due to a high asphaltene composition) require specific engineering solutions during the different steps of their processing. These crudes, mainly localized in Canada and Venezuela, are characterized by their strong viscosity, from 1 up to 55 Pa.s, which makes their transport to earth surface impossible. The development of new technological solutions is based on a better knowledge of the thermophysical properties and the colloidal behavior of these products.

The methods of experimental characterization and modeling used for the conventional crudes are unsuited for both heavy and extra heavy crudes.

To date, characterization PVT of heavy crudes is the subject of numerous studies. The properties to be determined are balances of phase and thermophysical properties of the equilibrium cycles.

In this context, the main objectives of this thesis are not only the development of experimental methods and models suitable for heavy crudes, but also the recovery processes envisaged for these crudes (cold production, VAPEX process, SAGD process, etc...).

### Mots-Clefs :

Huile Lourde - Solubilité - Equilibre de phase – Asphaltènes - Masses volumiques - Vitesse du son - Viscosité



**Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs**  
**Groupe Comportement de Phase**  
*Université de PAU – BP 1155 – 64013 PAU Cedex*

