

Contributions libres

Suspensions : (i) Les fluides ou boues de forages. Elles permettent de remonter les déblais à la surface, de lubrifier et refroidir l'outil de forage et de contrôler la pression de fond pour éviter toute éruption de pétrole ou autre. (ii) Les ciments qui permettent une fois le forage réalisé de consolider le puits. (iii) Les catalyseurs dans les réactions de synthèses des produits pétroliers.

Aérosols ou fumées : Les réacteurs à lit fluidisé pour le craquage catalytique.

Emulsions liquides : (i) Les fluides de forage. (ii) L'émulsion eau/pétrole qui est extraite des roches lors de la production ou lors de pollutions des eaux et sols.

Mousses solides : Isolation des conduites de transport du pétrole surtout en milieux maritimes ou dans les régions très froides.

Mousses liquides : Les fluides de forage. Lors de la récupération assistée des hydrocarbures on injecte des vapeurs d'eau et de CO₂ pour pousser le pétrole à se détacher de la roche.

Conclusion

Les systèmes colloïdaux ont une place importante dans l'industrie pétrolière ce qui nous oblige à bien comprendre ces systèmes pour prévoir leur comportement lors de leur utilisation. Il existe aussi de nombreux autres domaines tels que la peinture où ces systèmes sont aussi importants. La physico-chimie de ces systèmes a donc un grand intérêt.

Références

- [1] <http://www.ifp.fr> (consulté décembre 2004)
- [2] cours sur les application des systèmes colloïdaux dans l'industrie pétrolière, Argillier, J.F., chercheur à l'IFP (novembre 2004)

Emulsions eau/huile dans les carburants

Marina Jolivet

UMR CNRS 6052, Av. Général Leclerc, 35700 Rennes

Soumis le 14.12.2004, accepté le 8.1.2005

Résumé : L'épuisement anticipé des ressources pétrolières et la sensibilisation à l'environnement sont à l'origine d'un certain effort dans l'optimisation des carburants. A travers le cas particulier du gazole, carburant utilisé dans les moteurs diesel, cet article présente l'importance des émulsions eau/huile dans l'industrie pétrolière et les activités dérivées.

La présence d'eau dans le gazole représente généralement un problème en raison de la corrosion qu'elle peut entraîner. Bien que l'eau présente naturellement dans le pétrole soit éliminée avant raffinage, les carburants sont souvent contaminés par de l'eau. La désémulsification est donc un enjeu important pour les pétroliers, les distributeurs de carburant et les constructeurs de moteurs. Depuis

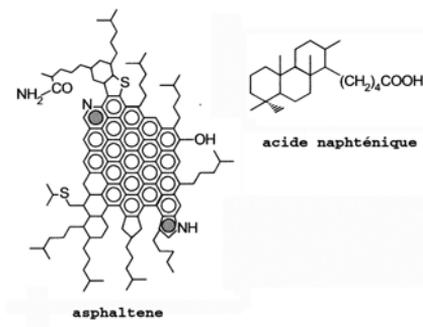


Figure 1: Asphaltène (adapté de la proposition de structure pour un résidu 510C de brut vénézuélien, INTEVEP SA Tech. Rept., 1992) et acide naphtéanique [1].

quelques années, certaines sociétés de transport urbain utilisent pourtant des carburants alternatifs contenant un mélange de gazole, d'eau en proportion assez importante et d'additifs.

Le problème de l'eau dans les carburants

Les carburants sont issus de la distillation fractionnée du pétrole. Après dégazage et élimination de l'eau salée émulsionnée, le pétrole brut subit une première distillation sous pression atmosphérique entre 70°C et 380°C, qui permet de recueillir différentes fractions. La fraction gazole, destinée au carburant gazole et au fioul domestique est recueillie entre 70°C et 220°C. La consommation du gazole connaît une augmentation forte et continue en Europe. En 2004, près de deux français sur trois (63%) roulent dans des voitures diesel. Ce succès, dû au progrès des technologies diesel et au différentiel de taxation explique l'envolée du gazole par rapport à l'essence.

De l'eau dans le pétrole

Après extraction, le pétrole brut est d'abord dégazé. Il doit ensuite subir une opération de dessalage, qui consiste à éliminer l'eau salée émulsionnée. L'émulsion eau dans huile est instable thermodynamiquement mais très stable cinétiquement. Elle est stabilisée par des émulsifiants naturels tels que des acides gras de faible masse moléculaire, des acides naphtéaniques et des asphaltènes, molécules aromatiques substituées par des chaînes alkyles et des noyaux naphthalènes et contenant également des hétéroatomes (N, O, S) (Figure 1). Ils sont capables de former un réseau à l'interface entre les gouttelettes d'eau et le pétrole, inhibant le phénomène de coalescence. L'émulsion doit être éliminée avant l'acheminement vers des unités de distillation et les raffineries car elle affecte la qualité du pétrole, augmente les coûts de transport à cause d'un volume et d'une viscosité accrues, cause la corrosion des installations.

Pour détruire l'émulsion, le pétrole brut subit un traitement chimique à l'aide de désémulsifiants ou désémulsionnants (*angl.* demulsifiers). Ce sont en général des mélanges de polymères, de polymères tensioactifs et de tensioactifs ioniques et non ioniques. Par exemple, Alpacon 204® (Alfa Laval Tumba AB, Suède) contient 15 à 30% de polymère, 10 à 15% d'alcooléthoxylate et

Contributions libres

de l'eau [2]. Le modèle proposé par Kabalnov *et al.* pour expliquer la stabilité des macroémulsions indique que le comportement de phase à l'équilibre dépend des paramètres d'élasticité de courbure des monocouches introduits par l'équation d'Helfrich :

$$W = \frac{\kappa}{2} \int (2H_0 - H_1 - H_2)^2 dA + \bar{\kappa} \int H_1 H_2 dA \quad (1)$$

où W est l'énergie de courbure élastique, H_0 la courbure spontanée, κ et $\bar{\kappa}$ les modules de courbure et de selle de cheval, H_1 et H_2 les courbures principales de la monocouche et dA un élément de surface de la monocouche. Les gouttes d'émulsion eau / huile ont une courbure spontanée H_0 négative [3]. Les espèces présentes dans les désémulsifiants sont insolubles dans la phase continue de l'émulsion, Elles s'adsorbent à l'interface huile eau et imposent vraisemblablement une courbure spontanée positive, ce qui a pour conséquence de déstabiliser les gouttes d'émulsion inverses, qui vont alors coalescer.

De l'eau dans le gazole

Malgré l'étape d'élimination de l'eau émulsionnée dans le pétrole brut, l'eau peut pénétrer dans les citernes enterrées de gazole raffiné par des parois devenues poreuses ou par la tuyauterie de remplissage ou de mise à l'air libre. L'eau de l'air peut également pénétrer par des phénomènes de condensation sur les parois liés à des variations de température. On distingue l'eau libre et l'eau émulsionnée. L'eau libre est soit sous forme de gouttes sur les parois, soit accumulée au fond des réservoirs. Suite à des vibrations, des mouvements de ballasts, le passage à travers une pompe à carburant, l'eau peut s'émulsionner dans le gazole.

Effets néfastes de l'eau dans le gazole

Un système d'injection de gazole est constitué de pièces mécaniques de précision, lubrifiées par le gazole. L'eau peut provoquer la détérioration du système d'injection et du moteur. En dessous de 0°C, l'apparition de cristaux de glace conduit au colmatage des filtres. Le gazole contient souvent du soufre en plus ou moins faible quantité selon l'origine du pétrole et malgré les opérations de désulfuration. L'eau combinée au soufre (0,5%) forme un acide corrosif responsable de l'usure du système d'injection et du moteur.

Les distillats hydrocarbonés tels que le gazole sont des fluides organiques sensibles à la biodégradation par les micro-organismes provenant de l'air ou de l'eau. Les techniques modernes de raffinage, les additifs et les modes de transport et de stockage sont des sources de contamination. Les produits de la biodégradation affectent également le système d'injection, les tuyauteries et les réservoirs et le moteur : (i) les acides à base de sulfure d'hydrogène provoquent la micro-corrosion (pitting) des composants ; (ii) les biosurfactants permettent l'émulsion de l'eau dans le gazole, propageant la contamination bactérienne ; (iii) les débris microbiens, biofilms et biopolymères, forment des boues gélatineuses dans les tuyauteries et les réservoirs. La contamination par des micro-organismes est facile à identifier : fumée excessive, perte de puissance, gazole foncé et trouble, boues gélatineuses, injecteurs corrodés, odeur d'H₂S. L'élimination de la biomasse présente dans le gazole peut être effectuée à l'aide de biocides, mais si les micro-organismes sont nombreux, cela peut aggraver le problème (davantage de boues à éliminer). FUELMAG International Ltd Auckland – New Zealand propose le recours à une unité de traitement magnétique, Fuel mag®. Les micro-organismes

sont disloqués en unités de moins d'un micron qui vont passer à travers les filtres et brûler avec le gazole. Cependant la meilleure solution est d'introduire des additifs dans la formulation du gazole, qui vont empêcher la croissance des micro-organismes.

Élimination de l'eau libre et de l'eau émulsionnée dans le gazole

L'utilisation d'un gazole exempt d'eau augmente la durée de vie du système d'injection, des tuyauteries, des réservoirs et du moteur, permet d'économiser du combustible et de réduire les émissions d'échappement. Une première précaution consiste à limiter l'introduction d'eau dans les réservoirs des véhicules au niveau de la distribution. Ainsi, le pompage dans les cuves se fait au dessus du niveau le plus bas. D'autre part, les grands réseaux de distribution traitent leur gazole à l'aide de désémulsionnants.

Séparateurs d'eau : Les séparateurs utilisent en général la décantation statique ou la centrifugation. Les séparateurs à plaques utilisent la poussée hydrostatique.

Coalesceurs : Les coalesceurs (exemple : le coalesceur Nelson®) ont été mis au point pour éliminer l'eau émulsionnée dans le gazole. Ils sont constitués d'un premier étage, l'étage coalescent, formé de matière fibreuse laissant passer le gazole mais retenant l'eau émulsionnée jusqu'à ce que les fines gouttes forment de plus grosses gouttes (coalescence). Cette eau libre est alors filtrée dans un deuxième étage de filtration qui utilise un matériau hydrophobe (donc du type séparateur à plaques) et collectée dans l'élément filtrant ou dans un bol inférieur.

Les carburants alternatifs

Si les moteurs diesel consomment moins que les moteurs à essence et rejettent moins de CO₂ par kilomètre, ils produisent davantage de particules et d'oxydes d'azote (NO_x) responsables de troubles respiratoires, oculaires et cardiovasculaires. D'autre part, la volonté des états importateurs de réduire la dépendance énergétique vis-à-vis des états producteurs de pétrole est à l'origine d'un effort de recherche dans la formulation de carburants alternatifs et dans la technologie des moteurs.

Les biodiesels : Ils sont issus de programmes lancés peu de temps après la 1ère crise du pétrole (1973) pour desserrer la contrainte pétrolière. Les mesures visant à réduire la pollution urbaine ont également favorisé leur émergence. La voie principale est actuellement celle des esters méthyliques et éthyliques produits à partir d'huiles végétales (colza et tournesol) et de méthanol et d'éthanol. Elle est cependant pénalisée par un rendement assez faible. Leur usage réduit significativement l'enrichissement de l'atmosphère en monoxyde de carbone (CO) et dioxyde de carbone (CO₂). Les transports urbains utilisent des biodiesels et le gazole distribué aux particuliers est également enrichi en biodiesels.

Les diesels oxygénés : L'oxygénation réduit significativement l'émission de particules, de CO, d'oxydes de soufre (SO_x) et de NO_x. L'agent oxygénant peut être l'éthanol (*E-diesels*). L'ajout d'une faible quantité ($\leq 5\%$) de tensioactifs (alkanols, decaglycerols, mono-oleate (MO750) et alkanolamides) permet la miscibilité entre le gazole et l'éthanol (15%) L'utilisation de biodiesels permet de former des microémulsions éthanol dans diesel (*EB-diesels*) [4].

Les émulsions eau - gazole (EEG) : La présence d'eau est à l'origine d'une réduction de la pollution. On a pourtant vu que l'élimination de l'eau dans le gazole était un objectif indispensable au

Contributions libres

bon fonctionnement des engins équipés de moteurs diesels. Cette bizarrerie nécessite donc quelques explications supplémentaires.

Les carburants et les émulsions eau/gazole

La présence d'eau dans le gazole permet d'abaisser la température du moteur car la vaporisation de l'eau est endothermique. A température plus faible, les dégagement d'oxydes d'azote (NO_x) sont réduits de façon significative.

La solubilité de l'eau dans le gazole est très faible (quelques ppm). Elle varie en fonction de la nature des gazoles. L'eau est plus soluble dans les gazoles naphténiques (plus polaires) que dans les gazoles paraffiniques. Des agents émulsifiants permettent de stabiliser les émulsions eau dans gazole.

Le carburant A-55 (appelé aussi A-21) de Gunnerman : Il ressemble à du lait moussoux, composé de 30 à 55% d'eau. Dans le A-55, ce n'est pas le gazole mais le naphtha, issu de la première distillation du pétrole et actuellement utilisé comme durcisseur de goudron, qui est utilisé. Il est mélangé à de l'eau en présence d'un émulsifiant dont la composition n'a actuellement pas été divulguée et qui a également une fonction antigel et anticorrosion. En 1994, un mélange A-55 composé de 52% de gazole, 42% d'eau déionisée, 5% d'éthanol (comme antigel et peut-être comme co-tensioactif) et 1% d'additif a été testé avec succès sur un moteur légèrement modifié [5]

L'Aquazole® : D'aspect laiteux, l'Aquazole® produit par ELF Antar France depuis 1997 se compose de 85% de gazole, 9 à 15% d'eau et 2% d'agents émulsionnants non toxiques [6]. La vaporisation de l'eau agit comme élément de dispersion. La stabilité de l'émulsion est inférieure à 3 semaines car il ne s'agit pas d'une microémulsion.

Dans ces deux cas, l'émulsion n'est pas stable à long terme. Ce type de carburant ne peut donc pas être distribué aux particuliers, car ils ne renouvellent pas complètement le contenu de leur réservoirs. Il est donc réservé aux transports urbains. Trois types de formulation ont dû être mises au point pour l'Aquazole® (été, hiver et maxi froid) car l'utilisation d'eau pose le problème de la formation de cristaux à partir de 0°C [7].

Le comportement de phase des gazoles alternatifs doit être étudié dans toute la gamme de pression et de température d'utilisation potentielle. On peut noter par exemple qu'elles ne sont pas utilisables avec les systèmes d'injection directe très haute pression (type HDI) car dans de telles conditions, les émulsions ne sont plus stables. Le rendement énergétique et la puissance diminuent à mesure qu'augmente le pourcentage d'eau, le processus de combustion produisant alors moins d'énergie utilisable. Le risque est également d'étouffer le procédé de combustion et d'accroître la formation d'hydrocarbures, de monoxyde de carbone et de particules.

Un nouveau système en voie d'homologation permet de contourner les problèmes liés à la métastabilité des émulsions, aux contraintes liées à la température et à la baisse de rendement énergétique et de puissance. La proportion d'eau dans l'émulsion est contrôlable et l'utilisation d'émulsifiants est inutile :

L'émulsification sans tensioactif : Système embarqué d'émulsification du carburant pour les diesels de grande cylindrée (Environnement Canada, brevet en voie d'homologation) [8].

Le gazole et l'eau sont dans des soutes séparées. L'émulsion (40% d'eau dans du gazole) est obtenue mécaniquement par une hélice tournant à 7500 tours par minute dans une chambre de mélange, puis elle entre dans une pompe à injection où elle est dirigée vers les injecteurs individuels de carburant des chambres de combustion. Pour aller à plein régime, l'électrovanne qui alimente la chambre de mélange en eau peut être fermée. Un séparateur centrifuge permet de désémulsionner le mélange qui ne part pas dans les chambres de combustion et les deux composants retournent dans la soute. L'intérêt est de stocker le carburant et l'eau dans des soutes séparées. Par temps froid, la circulation du carburant n'est pas affectée car il ne contient pas d'eau.

Conclusion

La formulation des carburants alternatifs est une science complexe, en raison de l'hétérogénéité des matières premières, des contraintes liées aux conditions d'utilisation (pression, température, stockage...), et des problèmes liés à la formation d'émulsions, souhaitée ou non. Le comportement de phase de systèmes contenant de nombreux additifs doit être bien connu avant tout essai sur des moteurs qui, dans certains cas doivent subir des modifications techniques.

La formulation des carburants est actuellement un enjeu économique et écologique d'une importance capitale pour l'avenir de la société. La part des carburants alternatifs est encore relativement faible. L'introduction d'un nouveau carburant dépend du contexte politique national et international, de contraintes budgétaires (évaluation du coût de mise en place) et techniques (adaptation aux infrastructures déjà présentes). L'attitude du public doit être également anticipée. Toutes ces raisons expliquent la stagnation apparente du développement des carburants alternatifs pour le consommateur.

Références

1. Langevin, D., *et al.*, *Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation*. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 2004, **59**(5): p. 511-521.
2. alfalaval, <http://www.alfalaval.com> consulté le 12.12.2004
3. Kabalnov, A. and J. Weers, *Macroemulsion stability within the Winsor III region. Theory versus experiment*. Langmuir, 1996, **12**(8): p. 1931-1935.
4. Fernando, S. and M. Hanna, *Development of a novel biofuel blend using ethanol-biodiesel-diesel microemulsions*. Energy & Fuels, 2004, **18**: p. 1695-1703.
5. quanthomme, <http://www.quanthomme.free.fr/carburant/PageA55.htm> consulté le 12.12.2004.
6. Haupais, A., P. Brochette, and P. Schulz, *Combustible émulsionné et l'un de ses produits d'obtention*. Elf Antar., . 1997: France.
7. Schulz, P., *et al.*, *INSEDEL: method of studying separation in liquid-liquid phase application to water-diesel fuel emulsions*. Fuel, 2004, **83**: p. 137-142.
8. Environment Canada, *Marine Vessel Exhaust Emissions Program : a study of the effects of multiple reduction emissions technologies on the exhaust emissions of marine*.