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

UNIVERSITE DE MUSTAPHA STAMBOULI DE MASCARA Faculté des Sciences et de la Technologie Département génie des procédés



THESE

En vue de l'obtention du diplôme de Doctorat **Spécialité** : Chimie **Option** : Chimie-physique

Etude De La Stabilité Des Asphaltènes Du Pétrole Algérien

Présentée par : Mr.DJABEUR Mansour

Soutenu le 10/04/2025.

| Président | Mr. DJABBAR Mustapha |
|---------------|----------------------|
| Examinateur | Mr. BELALIA Mahmoud |
| Examinateur | Mr. AZAIZ Mansour |
| Rapporteur | Mr. BOUHADDA Youcef |
| Co-Rapporteur | Mm. FERGOUG Teffaha |

Devant le jury composé de :

Pr. Université de Mascara MCA. Université de Mostaganem MCA. Université de Chlef Pr. Université de Mascara Pr. Université de Mascara

Année Universitaire : 2024/2025

Dédicace

J'ai l'honneur de dédier ce modeste travail à :

A mes parents à qui je dois tout et qui m'ont donné l'aide, le courage et la foi pour accomplir ce travail. Qu'ils trouvent ici toute ma considération.

 $oldsymbol{A}$ mes sœurs Nacira, Naziha, Soumia et Fatima.

A ma nièce Meryem.

A mes neveux Haythem et Mohammed.

A Ma chère famille pour leur amour.

A mes amies, pour leurs encouragements, dévouement et fidélité.

Résumé

Les asphaltènes sont définis comme la fraction polaire et non volatile du pétrole brut. Cette caractéristique implique que les asphaltènes possèdent des structures moléculaires variées et complexes. Ils ont une tendance marquée à s'agréger, formant ainsi des agrégats dont la stabilité dans l'environnement dépend de nombreux facteurs physicochimiques et thermodynamiques. Causant divers problèmes techniques et économiques dans les processus de production, de transport et de raffinage du pétrole.

Pour remédier à ces défis, une action préventive efficace nécessite une compréhension approfondie des forces et des mécanismes responsables du dépôt d'asphaltènes. Cela inclut l'étude des interactions moléculaires, des conditions thermodynamiques et des paramètres environnementaux influençant la stabilité des agrégats d'asphaltènes.

L'objectif de ce travail est d'étudier les asphaltènes A1, récupérés à partir d'un dépôt d'un gisement de pétrole brut d'un puits de Hassi-Messaoud, tandis que les autres sont obtenues à partir d'un Protocole de fractionnement de l'asphaltène A1,une caractérisation satisfaisante des différents échantillons(A1,A2,A3,A4) en utilisant différentes méthodes spectrales et physicochimiques telles que la spectroscopie IR Transformée de Fourier, RMN des protons et analyse élémentaire d'autre part, d'analyser leurs stabilités par rapport à la polarité de l'environnement, et également de caractériser la Structure de ces échantillons , les seuils de floculation induits par l'ajout d'agent floculant à différentes concentrations d'asphaltènes de départ (0,1 %; 0,5 % et 1 %) par spectrophotométrie d'absorption ; Les rapports volumiques de floculation SF indiquent que la fraction A1 est la plus stable, tandis que les fractions A2, A3 et A4 présentent une stabilité décroissante, la fraction A4 étant la moins stable. Ainsi, l'ordre de stabilité observé est le suivant : **SFA1 > SFA2 > SFA3 > SFA4**.

les données expérimentales seront analyser par le model thermodynamique de Flory-Huggins afin de déterminer les paramètres de solubilité de Hansen δ_{HSP} .

Mots-clés : Asphaltènes, floculation, spectroscopie PIR, RMN, IR, δ_{HSP} .

Abstract

Asphaltenes are defined as the polar and non-volatile fraction of crude oil. This characteristic implies that asphaltenes possess varied and complex molecular structures. They have a marked tendency to aggregate, forming aggregates whose stability in the environment depends on many physicochemical and thermodynamic factors. Causing various technical and economic problems in the processes of oil production, transportation and refining.

To address these challenges, effective preventive action requires a thorough understanding of the forces and mechanisms responsible for asphaltene deposition. This includes the study of molecular interactions, thermodynamic conditions and environmental parameters influencing the stability of asphaltene aggregates.

The objective of this work is to study the asphaltenes A1, recovered from a deposit of a crude oil field of a Hassi-Messaoud well, while the others are obtained from a protocol of fractionation of asphaltene A1, a satisfactory characterization of the different samples (A1, A2, A3, A4) using different spectral and physicochemical methods such as Fourier Transform IR spectroscopy, proton NMR and elemental analysis on the other hand, to analyze their stabilities with respect to the polarity of the environment, and also to characterize the structure of these samples, the flocculation thresholds induced by the addition of flocculating agent at different concentrations of starting asphaltenes (0.1%; 0.5% and 1%) by absorption spectrophotometry, The onset flocculation ratios (SF) indicate that fraction A1 is the most stable, while fractions A2, A3, and A4 exhibit decreasing stability, with fraction A4 being the least stable. Thus, the observed stability order is as follows: SFA1 > SFA2 > SFA3 > SFA4.

the experimental data will be analyzed by the Flory-Huggins thermodynamic model in order to determine Hansen solubility parameters δ_{HSP} .

Keywords : Asphaltenes, flocculation, NIR spectroscopy, NMR, IR, δ_{HSP} .

Remerciements

Je remercie infiniment le bon DIEU de m'avoir aidé à réaliser ce travail.

J'exprime toute ma gratitude aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail. Mes plus sincères remerciements vont à Monsieur **Djabbar Mustapha** pour avoir présidé ce jury de doctorat, ainsi qu'à Monsieur **Belalia Mahmoud**, Monsieur **Azaiz Mansour** , pour leur présence et leur engagement à évaluer ce travail.

Un projet de thèse est le fruit de nombreuses collaborations. Ainsi, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à ces années d'aventure scientifique et humaine.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à mon directeur de thèse, le professeur **Bouhadda Youcef** de l'Université de Mascara, pour son aide précieuse, sa disponibilité constante et sa compréhension bienveillante. Son soutien indéfectible et ses conseils avisés ont été essentiels à l'achèvement de ce travail.

Je souhaite également adresser mes plus sincères remerciements à mon co-directeur, le professeur **Fergoug Teffaha** de l'Université de Mascara, pour avoir accepté de codiriger et de suivre ce projet. Sa rigueur scientifique et son engagement ont grandement contribué à la qualité et à la progression de cette recherche. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble du personnel du complexe pétrochimique CP1Z de l'activité RPC de SONATRACH. Leur soutien et leur coopération ont été d'une valeur inestimable pour la réussite de ce travail. En particulier, Monsieur **Bouhadjeb Kaddour**, Monsieur **Benyoub Abdelkader**, Madame **Makhlouf Khadidja**, Madame **Boustoh Saliha** et Madame **Benthiba Khadidja**.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mon ami **Djandara Ali Cherif** pour sa précieuse collaboration et pour les connaissances qu'il a partagées avec moi durant la période de réalisation des expériences au Laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques (**LCPMIB**). Son soutien et son expertise ont été essentiels à l'aboutissement de ce travail.

Je tiens également à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont aidée de près ou de loin, pour leurs encouragements, leur soutien et leur générosité tout au long de cette aventure scientifique.

Table des matières

| Introduction Générale | | 1 |
|-----------------------|--|---|
|-----------------------|--|---|

CHAPITRE I : Etude bibliographique

| I.1 Formation du pétrole | 6 |
|--|---|
| I.1.1 Le cycle du carbone | 6 |
| I.1.2 Formation du kérogène | 7 |
| a) Origine de la matière organique sédimentaire | 7 |
| b) Enfouissement de la matière organique | 7 |
| c) Maturation de la matière organique, la diagenèse: | 8 |
| I.1.3 Caractérisation et classification des kérogènes | 8 |
| I.1.4 Diagramme de Van Krevelen | 9 |
| I.1.5 Genèse du pétrole1 | 0 |
| a) La catagenèse | 0 |
| b) La métagenèse1 | 0 |
| I.1.6 Migration du pétrole1 | 1 |
| I.2 Classification des bruts pétroliers1 | 2 |
| I.2.1 Classification selon la densité 1 | 2 |
| I.2.2 Classification selon la teneur en soufre1 | 3 |
| I.2.3 La composition chimique1 | 3 |
| I.3 Classification des composés chimiques1 | 4 |
| I.3.1 Hydrocarbures saturés1 | 4 |
| I.3.1.1 Alcanes linéaires | 4 |
| I.3.1.2 Alcanes ramifiés1 | 5 |
| I.3.1.3 Cycloalcanes | 5 |
| I.3.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)1 | 6 |
| I.3.3 Les hétéroatomes et Métaux 1 | 8 |
| I.3.4 Les composés hydrocarbonés polaires 1 | 9 |
| I.3.4.1 Résines | 9 |
| I.3.4.2 Les asphaltènes | 9 |
| I.4 Les bruts asphalténiques2 | 0 |
| I.4.1 Analyse SARA (Mullins, 2007) | 0 |
| I.4.2 Extraction des asphaltènes (extraction à partir du pétrole brut) | 1 |

| I.4.3 Définition |
|---|
| I.4.4 Structure des asphaltènes |
| I.4.4.1 Modèle Pfeiffer |
| I.4.4.2 Modèle de Yen |
| I.4.4.3 Structure moléculaire actuelle |
| I.4.4.4 Architecture moléculaire |
| I.6 Composition élémentaire |
| I.7 Propriétés chimiques des asphaltènes |
| I.7.1 Les propriétés acido-basiques |
| I.7.2 Les propriétés électrocinétiques |
| I.7.3 Les propriétés de surface |
| I.7.4 Propriétés colloïdales des asphaltènes |
| I.8 Bases théoriques sur la floculation et la déposition des asphaltènes |
| I.9 Influence des différents paramètres sur la stabilité des asphaltènes |
| I.9.1 Influence des résines sur la stabilité des asphaltènes |
| I.9.2 Influence du solvant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes |
| I.9.3 Influence de la nature et la quantité du floculant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes |
| I.9.4 Influence de la température et de la pression sur la floculation des asphaltènes |
| I.10 Détermination du seuil de floculation d'un brut asphalténique |
| I.11 Lutte contre la précipitation et la déposition des asphaltènes |
| II.11.1 Solutions traditionnelles |
| a) Raclage |
| b)Revêtement du tube |
| c)Utilisation des vibrations |
| II.11.2 Traitement chimique |
| Références bibliographiques |

CHAPITRE II : Techniques d'investigation et modèles

| II.1 Introduction | . 78 |
|---|------|
| II.2 Interaction lumière matière | . 78 |
| II.2.1 Phénomènes d'absorption | . 79 |
| II.2.1.1 Absorption | . 79 |
| II.2.2 Spectrophotométrie (PIR /UV visible) | . 81 |
| II.3 Détermination du seuil de la floculation | 82 |

| II.4 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) | 84 |
|---|----|
| II.4.1 Le déplacement chimique | 85 |
| II.4.2 Intégration | 85 |
| II.4.3 Analyses des Spectres RMN des asphaltènes (méthode de Speight) | 86 |
| II.5 Spectroscopie infrarouge | 88 |
| II 5.1 Principe | 88 |
| II 5.2 Spectroscopie IR a transformé de Fourier | 89 |
| II 5.3 Spectre IRTF des asphaltènes | 89 |
| II.6 Paramètre de solubilité | 90 |
| II.6.1 Paramètre de solubilité de Hildebrand | 90 |
| II.6.2 Modèle de Flory-Huggins | 91 |
| II.6.3 Méthode de Donnagio | 92 |
| II.6.4 Théorie du paramètre de solubilité de Hansen | 93 |
| Références bibliographiques | 96 |

CHAPITRE III : Caractérisation des asphalthènes étudiés

| III.1 Introduction | |
|---|-----|
| III.2 Extraction des asphaltènes étudiés | |
| III.3 Caractérisation des asphaltènes étudiés | |
| III.3.1 Appareillage | |
| a) Détermination de la composition élémentaire | |
| b) La spectroscopie FT-IR | |
| c)La spectroscopie résonance magnétique nucléaire | |
| III.3.2 Analyse des résultats | |
| a) Analyse élémentaire | |
| b) Analyse Infrarouge | |
| c) Résonance Magnétique Nucléaire du proton | 111 |
| III.4 Conclusion | 115 |
| Références bibliographiques | 116 |

CHAPITRE IV : Détection du seuil de floculation

| IV.1 Introduction | |
|---------------------------|--|
| IV.2 Partie expérimentale | |
| IV.2.1 Appareillage | |

| IV.2.2 Préparation des solutions | |
|--|-----------------------------|
| IV.3 Résultats et discussion | |
| IV.3.1 Expériences préliminaires | |
| IV.3.1.1 UV Titrage direct de A1 | Erreur ! Signet non défini. |
| IV.3.1.2 Indice de réfraction titrage direct 1% de A1 | |
| IV.3.1.3 UV Titrage inverse de A1 | |
| IV.4 Effet de la longueur d'onde | |
| IV.5 Détermination du seuil de floculation | |
| IV.5.1 En présence de n-heptane | |
| IV.5.1.1 solution de 0,1% | |
| IV.5.1.2 solution de 0.5% | |
| IV.5.1.3 solution de 1% | |
| IV.5.2 Interprétation des résultats du tableau récapitulatif | |
| IV.6 Conclusion | |
| Références bibliographiques | |

CHAPITRE V : Paramètres de solubilité

| Annexe | . 156 |
|-------------------------------------|-------|
| Conclusion Générale et Perspectives | . 153 |
| Références bibliographiques | . 152 |
| V.3 Conclusion | . 151 |
| IV.2 Résultats et discussion | . 143 |
| V.1 Introduction | . 141 |

Liste des symboles et des abréviations

Abréviations

| AFM | Microscopie à Force Atomique |
|------------|---|
| API | Institut Américain du Pétrole |
| <i>C60</i> | Fullerène |
| CII | Indice d'instabilité colloïdale |
| СМС | Concentration micelles critique |
| DFT | La théorie de la fonctionnelle de la densité |
| FCS | Spectroscopie d'émission de fluorescence |
| FCS | Spectroscopie de corrélation de fluorescence |
| FD | Fluorescence dépolarisation |
| FT-ICR MS | Spectroscopie de masse à résonance cyclotronique à transformée de Fourier |
| FTIR | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| HAPs | Hydrocarbures aromatiques polycycliques |
| НОМО | L'orbitale moléculaire la plus élevée occupée |
| HRTEM | Microscopie électronique à transmission haute résolution |
| HSP | Paramètres de solubilité de Hansen |
| IR | Infra rouge |
| KPa | Kilopascal |
| L2MS | Spectroscopie de masse par désorption/ionisation |
| LD MS | Désorption Laser La spectrométrie de masse |
| LUMO | Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse |
| nc5 | Normale pentane |
| nc6 | Normale hexane |
| nc7 | Normale heptane |
| nc15 | Normale paraffine |
| PIR | Spectrophotométrie Proche Infra Rouge |
| RMN | Résonance Magnétique Nucléaire |
| SALDI-MS | Spectrométrie de masse par désorption/ionisation laser assistée par surface |
| SANS | Diffusion des neutrons aux petits angles |
| SARA | Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes |
| SAXS | Diffusion des rayons X aux petits angles |
| SF | Seuil de floculation |
| STM | Microscopie à effet tunnel |
| TAN | Indice total d'acide |
| TBN | Indice total de base |
| TD | Dispersion de Taylor |
| TMS | Tetra méthyl silane |
| TRFD | Fluorescence résolue en temps dépolarisation |
| UMA | Unité de masse atomique |
| US-EPA | Agence de protection de l'environnement American |
| UV | Spectromètre UV Visible |

| VPO | Osmomètre à pression de vapeur |
|-------|--|
| XANES | Soufre K-Edge absorption des rayons X structure proche du bord |
| XPS | Spectroscopie photo électronique à rayons X |
| XRD | Diffusion des rayons X |

Symboles

| Α | Absorbance | |
|---------------------------------------|---|--|
| а | Asphaltènes | |
| A1 | Asphaltène de départ | |
| A2 | Fraction A1 purifier | |
| A3 | Fraction acétone du A2 | |
| A4 | Fraction butanol du A2 | |
| A_i | L'aire de la bande | |
| Ar | L'aromaticité | |
| С | La concentration | |
| С | Carbone | |
| $C_{a,sub}$ | Carbone aliphatique substitué | |
| $C_{a;int}$ | Carbone aromatiques internes | |
| $C_{a;per}$ | Fraction totale en carbones périphériques. | |
| CO2 | Gaz carbonique | |
| C_{lpha} , C_{eta} , C_{γ} | Carbone dans différents positions | |
| E | L'énergie de cohésion liquide | |
| E_d | Dispersion interactions | |
| E_h | Iinteractions de liaison hydrogène | |
| E_p | Iinteractions dipolaires | |
| fa | L'aromaticité | |
| Fe | Fer | |
| FR_Y | Rapport de floculation (interception y) | |
| Н | Hydrogène | |
| ^{1}H | Proton | |
| H_a | Proton aromatique | |
| H_i | Différents protons $i = \alpha, \beta, \gamma$ ou a (aromatique) | |
| H_{lpha} , H_{eta} , H_{γ} | Proton a différents positions | |
| Ι | L'intensité de la lumière transmise | |
| I_0 | L'intensité incidente | |
| IAr | L'indice aromatique | |
| I_B | L'indice aliphatique | |
| $I_{c=o}$ | L'indice carbonyle | |
| J | Joule | |
| Κ | Constante de proportionnalité | |
| L | La longueur du trajet optique | |
| т | Mélange de composants non asphalténique (dispersant et floculant) | |
| Ν | Azote | |
| Ni | Nickel | |
| | | |

| 0 | Oxygène |
|-------|---|
| ррт | Partie par million |
| R | Constante des gaz parfait |
| Ra | Rayon interaction asphaltène |
| R_0 | Rayon interaction de solvant |
| RED | L'énergie relative |
| S | Soufre |
| Т | Transmittance |
| Т | Température |
| V | Vanadium |
| VD | Volume de solvant dispersant |
| VF | Volume de solvant floculant |
| Vm | Volume molaire du composé |
| W | Poids en (g) |
| Xi | Fraction molaire du constituant i |
| χ | Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins |
| χc | Paramètre d'interaction de Flory-Huggins critique |

Symboles grecs

| δ_p | Le facteur de force dipolaire |
|------------------|--|
| Øi | Fraction volumique composé i |
| γ | Rapport gyromagnétique |
| δ | Paramètre de solubilité |
| $\delta_{(ppm)}$ | Déplacement chimique |
| δ_d | Le facteur de force de dispersion |
| ΔH | Chaleur latente de vaporisation |
| δ_h | Le facteur de force de liaison hydrogène |
| δi | Paramètre de solubilité composé i |
| δт | Paramètre de solubilité du mélange |
| δ_t | Paramètre de solubilité total |
| ⊿ <i>G</i> | L'énergie de Gibbs |
| 3 | Le coefficient d'absorption |
| λ | Longueur d'onde |
| μ | Moment magnétique |
| Ι | Spin |

Remarque : Un même symbole peut avoir plusieurs significations distinctes, mais lorsqu'il Apparaît dans des contextes différents, il n'y a aucune possibilité de confusion.

Liste des tableaux

| Tableau .1 : Classification des pétroles bruts selon la densité | 12 |
|---|---------|
| Tableau.2 : Classification des pétroles bruts selon leurs teneurs en soufre | 13 |
| Tableau.3 Composition élémentaire de quelques asphaltènes de différentes origines | 37 |
| Tableau.4 : les déplacements chimiques RMN du proton des asphaltènes | 87 |
| Tableau.5 : les principaux pics d'adsorption IR des asphaltènes | 89 |
| Tableau.6 : Composition élémentaire des différentes fractions d'asphaltènes de | Hassi- |
| Messaoud (en masse) | 104 |
| Tableau 7 : les principaux pics d'adsorption IR des asphaltènes | 106 |
| Tableau 9 : Les index structuraux déduits de l'analyse IR | 110 |
| Tableau 10 : Pourcentage des différents protons aliphatique et aromatique pour les diffé | rentes |
| fractions d'asphaltènes obtenues de l'analyse ¹ H-RMN | 114 |
| Tableau 11 : paramètres moléculaires moyens des asphaltènes et Fractions d'asphaltène | 2 115 |
| Tableau 12 : Valeurs de SF pour les asphaltènes A1, A2, A3, A4 dans le mélange (te | oluène |
| /solvants) à différentes concentrations initiales | 135 |
| Tableau 13 : Paramètres de solubilité de Hansen 8m des différentes fractions d'asphaltè | nes en |
| $MPa^{1/2}$ | 144 |
| Tableau 14 : Paramètres de solubilité de Hansen δ_{HSP} des différentes fractions d'aspha | ıltènes |
| $en MPa^{1/2}$ | 145 |
| Tableau 15: Paramètres de solubilité de Hansen de la fraction A1 d'asphaltène et de diff | férents |
| solvants | 147 |
| Tableau 16: Paramètres de solubilité de Hansen de la fraction A2 d'asphaltène et de diff | férents |
| solvants | 148 |
| Tableau 17: Paramètres de solubilité de Hansen de la fraction A3 d'asphaltène et de diff | férents |
| solvants | 149 |
| Tableau 18: Paramètres de solubilité de Hansen de la fraction A4 d'asphaltène et de diff | férents |
| solvants | 150 |

Liste des figures

| Figure 1 : Cycle du carbone | 6 |
|--|------------|
| Figure2. : Diagramme de Van Krevelen | 9 |
| Figure 3 : Classification du brut pétrolier selon leur °API | 12 |
| Figure 4: Structure moléculaire de base des principaux hydrocarbures pétroliers | 14 |
| Figure 5 : Ensemble des hydrocarbures présents dans les pétroles bruts | 15 |
| Figure 6 : Structure de quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques abonda | nts (HAP) |
| dans l'environnement | 16 |
| Figure 7 : Structures et nomenclatures des 16 HAP figurant sur la liste des | polluants |
| prioritaires de l'US-EPA | 17 |
| Figure 8 : Les différentes fractions du pétrole (SARA) | 21 |
| Figure 9 : Désasphaltage d'un pétrole brut selon la norme AFNOR | 23 |
| Figure 10a : Asphaltènes dispersé (avant la floculation) | 25 |
| Figure 10b : Asphaltènes agrégés (après floculation) | 26 |
| Figure 11.a : Microstructure de quelques asphaltènes d'après le modèle de Yen | 27 |
| Figure 11.b : Macrostructure des asphaltènes d'après le modèle de Yen | 27 |
| Figure 12: Modèles de structure des asphalthènes : anneaux aromatiques | 29 |
| Figure 13 :STM images d'asphaltènes dérivés du charbon | 30 |
| Figure 14 : AFM images d'asphaltènes dérivés du charbon | 31 |
| Figure 15 : Structure d'un asphaltène d'après le modèle de Yen-Mullins | 33 |
| Figure 16 : modèle de Archipelago | 34 |
| Figure 17 : dépôt sonde d'asphaltène | 42 |
| Figure 18 : Variation de la texture du dépôt d'asphaltène en fonction des conditions | 43 |
| Figure 19 : Mélanges de brut et nc15 dans des microtubes à 50 °C | 44 |
| Figure 20 : Phénomène de floculation des asphaltènes. a : stabilisation sté | rique des |
| asphaltènes par les résines ; $m b$: déstabilisation et floculation des asphaltènes | 45 |
| Figure 21 : Stabilisation stérique des asphaltènes par des additifs | 46 |
| Figure 22 : Evolution de la forme du dépôt en fonction de la profondeur | 54 |
| Figure 23 : Évolution du dépôt en fonction du temps | 54 |
| Figure 24: Schéma du phénomène de diffusion de la lumière | 79 |
| Figure 25 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à un | e solution |
| d'asphaltènes | 83 |

| Figure 26 : Représentation du moment du spin $ec{I}$ | 84 |
|---|-----------|
| Figure 27: Spectre RMN du proton typique d'asphaltènes Californien | 86 |
| Figure 28 : Schéma de principe d'un spectromètre IR | 88 |
| Figure 29: Graphiques tridimensionnels des paramètres de solubilité de Hansen (| HSP) et |
| sphère de solubilité de Hansen, pour de bons et de mauvais solvants | 94 |
| Figure 30: protocole expérimental d`obtention des asphaltènes et ces fractions | 102 |
| Figure 31 : a) Spectre IR des fractions A1 et A2, b) Spectre IR des fractions A1 et A | A2sur la |
| zone 500-2000cm ⁻¹ | 107 |
| Figure 32 : a) Spectre IR des fractions A3 et A4, b) Spectre IR des fractions A3 et A | 4 sur la |
| zone 500-2000cm ⁻¹ | 108 |
| Figure 33 : Spectre RMN d'échantillons d'asphaltènes A1 | 111 |
| Figure 34 : Spectre RMN d`échantillons d'asphaltènes A2 | 112 |
| Figure 35 : Spectre RMN d`échantillons d'asphaltènes A3 | 112 |
| Figure 36 : Spectre RMN d`échantillons d'asphaltènes A4 | 113 |
| Figure 37 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à | 10 ml de |
| la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène | 120 |
| Figure 38 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes | dans le |
| mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1% | 121 |
| Figure 39: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration d'asp | haltènes |
| dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1% | 121 |
| Figure 40 : Variation de l'indice de réfraction en fonction du volume de n-heptane ajo | outé à 10 |
| ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène | 122 |
| Figure 41 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration d'asp | haltènes |
| dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1% | 122 |
| Figure 42 : Variation de l'absorbance (titrage inverse) en fonction du volume de toluèr | ie ajouté |
| à 10 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène | 123 |
| Figure 43 : Variation de l'absorbance (titrage inverse) en fonction de la conce | entration |
| d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de | 1% 123 |
| Figure 44: Variation du coefficient d'absorption (titrage inverse) en fonction | ı de la |
| concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration | ation de |
| départ de 1% | 124 |
| Figure 45 : Variation de l'indice de réfraction en fonction du volume de toluène ajouté | 2 à 10 ml |
| de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le n-heptane | 124 |
| Figure 46: Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration d'asp | haltènes |
| dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1% | 125 |

| Figure 49 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 m | ıl de |
|---|-------|
| solution d'asphaltènes de départ à 1% en poids dans le toluène, à différentes λ | 126 |
| Figure 50 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml d | le la |
| solution d'asphaltènes de départ à 0,1 % en poids dans le toluène | 127 |
| Figure 51 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans | ns le |
| mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 0,1% | 128 |
| Figure 52: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration | 128 |
| Figure 53 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml d | le la |
| solution d'asphaltènes de départ à 0,5 % en poids dans le toluène | 129 |
| Figure 54 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans | ns le |
| mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 0,5% | 130 |
| Figure 55 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration | 130 |
| Figure 56: Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml a | le la |
| solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène | 131 |
| Figure 57: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans | ns le |
| mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1 % | 132 |
| Figure 58 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration | 133 |
| Figure 59 : Variation de l'absorbance de la fraction d'asphaltène A1 en fonction de volum | e de |
| n-heptane dans l'encart (Variation de l'absorbance en fonction de la concentration) | 142 |
| Figure 60 : Variation de FR en fonction de C pour la fraction d'asphaltènes Al | 144 |

« No Amount Of Experimentation Can Ever Prove Me Right But A Single Experiment Can Prove Me Wrong. »

<u>Albert Einstein</u>

Introduction générale

Introduction Générale

Parmi les sources énergétiques, le pétrole a été massivement utilisé comme combustible pour la production d'énergie. Les nombreuses crises environnementales et l'impact des rejets liés à son utilisation ont contribué à une prise de conscience sur la nécessité de diversifier les sources de production d'énergie, Malgré le progrès de technologies alternatives de production d'énergie comme les énergies renouvelables (l'éolien, solaire, hydrogène vert, Energie géothermique), nucléaire, et le bio-fuel.

L'importance du pétrole a continuellement augmenté, notamment ces dernières années face à la diminution des réserves mondiales. Sa disponibilité est désormais associée au maintien De la croissance économique et industrielle.

Cet intérêt vient du fait que le pétrole est un fluide riche en une variété de composés organiques, d'éléments minéraux et de métaux. En fait, son dédoublement génère directement des produits indispensables à l'ensemble du secteur industriel, comme les produits dérivés comme les plastiques et les bitumes pour le secteur routier. Cela comprend également le gaz naturel, l'essence, Kérosène et diesel. Pour maximiser le potentiel du pétrole et optimiser les conditions de récupération et de raffinage, il est impératif de comprendre la nature et les attributs des composants bruts (leur quantité, leur structure et leur comportement).

La compréhension de la composition chimique totale du pétrole, tant au niveau moléculaire que de ses dérivés, demeure un défi majeur pour l'industrie pétrolière. Pour une meilleure compréhension de la composition du pétrole au fil du temps, de nombreux chercheurs se sont penchés sur les fractions de pétrole pour réduire la complexité du pétrole.

Il serait important de définir précisément la structure et le comportement de ses différents Constituants. En effet, le pétrole brut est composé de quatre familles : les hydrocarbures saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes.

Cette répartition est très large ; Chaque partie du pétrole brut est également constituée d'un ensemble de molécules ayant des structures et des caractéristiques différentes.

Les asphaltènes et les résines constituent les deux principaux constituants de la fraction fluides pétroliers lourds et polaires. Ils sont constitués de poly-aromatiques condensés contenant des chaînes alkyles, des hétéroatomes (tels que S et N) et certains métaux traces. Les asphaltènes constituent la fraction la plus lourde du pétrole. bien qu'ils soient souvent présents en faible quantité, ils ont un impact important sur les propriétés physico-chimiques du brut. Leur tendance à floculer, à s'adsorber sur les surfaces et à former des dépôts solides est à l'origine de nombreux problèmes tant au niveau de l'exploitation des gisements que le raffinage. Les asphaltènes sont responsables de la formation de précurseurs de coke, de la désactivation des réactions catalytiques et des dysfonctionnements des équipements de traitement, le blocage des pipelines de transport et une réduction de la capacité des réservoirs. Ceci entraîne une baisse des débits et par conséquent, une réduction de la production générant ainsi des pertes économiques importantes.

Les asphaltènes surviennent non seulement lors de l'exploitation de pétroles lourds à forte teneur en asphaltènes, mais également des bruts à faible teneur en asphaltènes (0,3 à 0,5 %), comme c'est le cas dans le champ de Hassi Messaoud. Ces dernières années, ce problème s'est répandu dans presque tous les champs pétroliers algériens, entraînant une Réduction importante du potentiel de nombreux puits, certains devant même être fermés.

Ce phénomène a un impact significatif sur les processus de production et provoque une hausse significative des dépenses liées à la prévention et à la suppression des déchets. Toutefois, malgré l'importance mondiale de la déposition d'asphaltènes, les causes majeures n'ont pas encore complètement été identifiées jusqu'à présent. La composition est un élément majeur qui affecte la stabilité des huiles brutes, parmi divers éléments.

L'une des motivations majeures pour examiner ces asphaltènes est de comprendre comment ils peuvent floculer, afin de pouvoir résoudre ce problème de manière plus efficace. La question soulevée auparavant nous a conduit à établir des buts et à instaurer un processus d'investigation destiné à résoudre les problèmes associés à la floculation des asphaltènes, grâce à une connaissance et une compréhension plus profonde des facteurs et mécanismes impliqués dans ce processus.

Dans ce cadre, cette étude se concentre sur la description des asphaltènes de Hassi-Messaoud, spécifiquement de la partie instable qui précipite dans les pipe-lines de production du pétrole. Ceci vise à effectuer une comparaison avec les asphaltènes provenant directement du gisement. Afin d'accomplir cela, on met en œuvre une méthodologie de travail dont les étapes clés sont brièvement exposées ci-dessous :

1-Extraction des asphaltènes

2- Diverses méthodes spectrales (Infrarouge à transformée de Fourier ; résonance magnétique nucléaire) et chimiques pour la caractérisation structurelle des divers échantillons d'asphaltènes.
3- Etude de la floculation de ces composés dans le mélange (dispersant/floculant) en établissant un seuil de floculation basé sur leur concentration, grâce à une spectrophotométrie UV-visible ces seuils permettent d'établir les paramètres de solubilité.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la partie bibliographique, Cette partie comporte les bases théoriques sur le pétrole brute et les asphaltènes, leur structure et composition chimique, leurs propriétés ainsi que les facteurs provoquant leur floculation.

Dans la deuxième partie nous décrivons la méthode spectrale et les modèles théoriques et ces applications aux asphaltènes.

En troisième partie, porte sur l'extraction et la caractérisation des asphaltènes ainsi que leurs Fractions extraites de ces derniers, Détermination du seuil de floculation par la spectroscopie UV Visible proche infra-rouge, les résultats expérimentaux obtenu basée sur le modèle de solubilité décrire le comportement des asphaltènes en présence de solvant floculant.

Ce travail se conclut par une conclusion générale et une annexe, qui expose les détails expérimentaux effectués.

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique

I.1 Formation du pétrole

I.1.1 Le cycle du carbone

Le carbone est présent dans tous les grands « réservoirs naturels » de notre planète : atmosphère, océan, végétation, êtres vivants.... Les échanges entre ces réservoirs se font selon un cycle – dit « cycle du carbone ». On distingue quatre grands réservoirs naturels de carbone sur Terre : l'atmosphère, la lithosphère (sols et sous-sols), l'hydrosphère (mers, océans, lacs et rivières) et la biosphère (végétaux, animaux et autres organismes vivants). Si la quantité globale de carbone reste stable sur notre planète, sa répartition entre ces quatre sphères varie continuellement au fil d'échanges et de réactions biologiques, chimiques ou géologiques.



Figure 1 Cycle du carbone (Friedlingstein et al., 2022)

I.1.2 Formation du kérogène

a) Origine de la matière organique sédimentaire

Les principaux organismes vivants qui sont à l'origine de la matière organique sont le phytoplancton, le zooplancton, les végétaux et les bactéries. Ces organismes sont constitués de lipides, de protéines et d'hydrates de carbone et de la lignine. Après la mort des organismes vivants la majeure partie de leurs débris est réutilisée dans le cycle biologique du carbone organique, sauf une fraction très faible (1%) qui s'accumule dans les sédiments (**Durand, 1980**) (**Tissot et Welte, 1984**). Parmi ces constituants, ce sont les lipides et la lignine qui échappent le plus facilement au cycle biologique du carbone. La dégradation de ces matières passe par plusieurs étapes d'évolution qui s'étendent sur des temps géologiques variables.

b) Enfouissement de la matière organique

Pour que la matière organique puisse échapper au cycle biologique, il lui faut un milieu anoxique favorable à sa préservation (< 0.1 ml/l d'oxygène dissout) (**Rhodes et Morse, 1971**). La matière organique sédimente au fond des mers, des lacs ou des deltas. Un bassin sédimentaire se forme par l'accumulation de couches successives de sédiments. Au fur et à mesure de l'enfouissement il y a augmentation de la pression et de la température. Le premier est une conséquence mécanique de l'accumulation des sédiments et la deuxième est due à l'existence de sources de chaleurs internes à la terre. L'élévation de la température est traduite par un gradient géothermique qui dépend du temps et des régions. Le gradient moyen est estimé à 30°C/km (Sallé et Debyser, 1976).

c) Maturation de la matière organique, la diagenèse :

L'ensemble des transformations physico-chimiques et micro biologiques que subit la matière organique directement après son enfouissement, est appelé diagenèse. Ce sont des transformations précoces qui ont lieu à faible températures (<60°C) et à faible profondeur (dans le premier kilomètre de l'enfouissement). Dans cette étape l'activité bactérienne continue de jouer un rôle important et elle est responsable de la production du méthane biogénique. La polycondesation des matières organiques, les transforme en acides fulviques et humiques. Un élément clé de ces transformations est la perte des groupements fonctionnels, la perte d'azote et d'oxygène (Huc, 1980).

A la fin de la diagenèse la matière organique sédimentaire est transformée en bitume et en kérogène. Le bitume étant la partie de la matière organique sédimentaire soluble dans les solvants usuels et le kérogène sa partie insoluble.

I.1.3 Caractérisation et classification des kérogènes

Le kérogène est une substance organique très complexe inerte chimiquement et selon son origine, trois types principaux de kérogène sont définis (**Tissot et Welte, 1984**):

-Type I: Ces kérogènes dérivent d'algues et de bactéries et ont une origine lacustre. Ils sont caractérisés par un rapport Hydrogène : Carbone H/C élevé (~1.5) et un rapport Oxygène: Carbone O/C faible (~ 0.1). Ils contiennent principalement des chaînes hydrocarbonées et peu de structures cycliques et aromatiques.

-Type II: L'origine de ces kérogènes est la biomasse planctonique marine. Le rapport H/C est de l'ordre de 1.3 et le rapport O/C (~ 0.15). Les chaînes alkyles linéaires sont moins longues et la présence de structures cycliques et aromatiques est plus importante que dans le type I. Il y a un sous-type appelé type II-S qui a la particularité d'avoir une teneur élevée en soufre (8-14%). Ces derniers kérogènes sont à l'origine des pétroles bruts riches en soufre.

-Type III: Ces kérogènes ont une origine végétale terrestre. Les rapports H/C et O/C sont de l'ordre de (0.7-0.9) et (0.3-0.4) respectivement. Ils contiennent des structures aromatiques et des fonctions oxygénées. Ils sont moins favorables à la génération de pétrole, mais ils donnent du gaz à grande profondeur.

I.1.4 Diagramme de Van Krevelen

Les trois types de kérogène peuvent être présentés dans le diagramme de Van Krevelin (Van Krevelen, 1961) où le rapport H/C est représenté en fonction du rapport O/C. Ce diagramme est très utilisé par les géochimistes pour la classification et le suivi de l'évolution de la matière organique. La figure 2 montre les chemins que suit chaque type dans son parcours vers la maturité.



Figure 2. Diagramme de Van Krevelen (Durand et Monin, 1980)

I.1.5 Genèse du pétrole

a) La catagenèse

Avec l'augmentation de l'enfouissement, le kérogène subit des températures et des pressions de plus en plus élevées. Dans cette étape l'évolution de la matière organique sédimentaire, et à température supérieure à 60°C, le kérogène va subir la **catagenèse** que nous pouvons définir comme un processus de craquage thermique du kérogène conduisant à la formation de pétrole et de gaz. La perte de matière du kérogène durant cette étape est considérable, la majeure partie du kérogène (50 à 90 % en masse) est transformée en produits fluides (gaz et liquides). Le kérogène résiduel est plus dense, pauvre en hydrogène et riche en carbone (**Sallé et Debyser, 1976**). Il a un caractère aromatique plus marqué (**Pelet, 1980**).

b) La métagenèse

C'est la phase ultime de transformation de la matière organique sédimentaire. Il s'agit du craquage thermique du kérogène à haute température. Le méthane est quasiment le seul produit formé et sa production diminue au cours de la métagenèse. Les résidus solides commencent à prendre une structure graphitique (Hunt, 1996). La métagenèse a lieu à des températures supérieures à 150 °C. Néanmoins le méthane contenu dans les réservoirs pétroliers ne vient pas uniquement du craquage du kérogène. L'huile en place peut générer du gaz par craquage secondaire si elle est portée à une température suffisante.

I.1.6 Migration du pétrole

Une roche est considérée comme roche mère lorsqu'elle peut produire et expulser des hydrocarbures après avoir subi la diagenèse et la catagenèse (**Tissot et Welte, 1984**). Les facteurs les plus importants qui déterminent la quantité de pétrole qu'un système peut générer sont la richesse en carbone de la roche mère et le contenu en hydrogène du kérogène qu'elle contient.

L'accroissement de l'enfouissement compacte la roche mère qui, sous l'effet de la pression expulse ses fluides. Le pétrole formé dans la roche mère compacte, quasi imperméable et de porosité fine, est expulsé vers une roche de porosité supérieure (**Sallé et Debyser, 1976**), comme les grès ou les roches carbonatées. Cette roche est appelée roche réservoir ou rochemagasin. La direction de la migration du pétrole par rapport à la roche mère peut être verticale, latérale ou les deux à la fois (**Hunt, 1996**). La migration verticale peut dans des cas rares l'amener jusqu'à la surface, où il est exposé à l'évaporation et à la biodégradation .

I.2 Classification des bruts pétroliers

Les raffineurs classent les huiles brutes en fonction des hydrocarbures contenus ou de leurs propriétés physiques.

I.2.1 Classification selon la densité

La densité est un critère important de qualité des pétroles bruts car elle constitue une indication sur les rendements des coupes pétrolières en raffinerie. Nous pouvons ainsi classer les bruts en trois types.

| Classe | Densité |
|---------------------|-------------|
| Huile brute légère | 0.800-0.830 |
| Huile brute moyenne | 0.830-0.890 |
| Huile brute lourde | 0.890-1 |

Tableau 1. Classification des pétroles bruts selon la densité

La gravité *API* peut remplacer la densité dans cette classification. Les deux paramètres sont inversement proportionnels ; La gravité *API* est mesurée par un hydromètre avec une échelle développée à l'Institut Américain du Pétrole.



Figure 3. Classification du brut pétrolier selon leur °API

I.2.2 Classification selon la teneur en soufre

La teneur en soufre est un autre critère qui intéresse beaucoup les raffineurs car elle conditionne les traitements de désulfuration qu'ils devront effectuer pour atteindre les spécifications des différents produits pétroliers.

Tableau 2. Classification des pétroles bruts selon leurs teneurs en soufre

| S% (en masse) |
|---------------|
| < 0.6 |
| > 0.6 |
| |

I.2.3 La composition chimique

Le pétrole brut est parmi les mélanges les plus complexes des composés organiques qui se produisent sur la terre. Les hydrocarbures pétroliers contiennent principalement des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il s'agit d'alcanes non cycliques (ou paraffines), des cycloalcanes (ou naphtènes), d'alcènes (ou oléfines) et d'hydrocarbures aromatiques (Harayama *et al*, 1999). D'autres constituants mineurs sont également présents dans les hydrocarbures pétroliers, comme des métaux et les composés polaires qui contiennent de l'azote, du soufre ou de l'oxygène. La composition élémentaire d'une partie des hydrocarbures pétroliers est présentée dans la *Figure.4*.



Figure 4: Structure moléculaire de base des principaux hydrocarbures pétroliers

(Colombano et al, 2008)

I.3 Classification des composés chimiques

Les hydrocarbures constituent la fraction la plus importante d'un brut pétrolier, ils représentent entre 65 et 95 % de la plupart des pétroles bruts. Ces hydrocarbures peuvent être classés en quatre familles principales qui sont présentes en proportions variables selon leur origine: les hydrocarbures saturés (30 à 70 %), les hydrocarbures aromatiques et polyaromatiques (20 à 40 %), les composés polaires (5 à 25 %) et les asphaltènes, les résines et les métaux (0 à 10 %) **(Syakti, 2004)**. Les hydrocarbures pétroliers sont classés comme suit:

I.3.1 Hydrocarbures saturés: Parmi les hydrocarbures saturés on distingue:

I.3.1.1 Alcanes linéaires

Les alcanes linéaires (n-alcanes, C_nH_{2n+2}), dont la longueur de leur chaîne (n) varie entre 7 et 40 constituent une des classes les plus abondantes (10 à 40 % des hydrocarbures totaux d'un brut pétrolier) (**Bertrand et Mille, 1989**) (*Figure 5*).

I.3.1.2 Alcanes ramifiés

Les alcanes ramifiés les plus abondants sont les iso-alcanes (groupement méthyle en position 2). Les autres composés ramifiés (groupement méthyle en position 3) ou polyramifiés tels que les isoprénoïdes (exemple : pristane, phytane) sont beaucoup moins nombreux.



Figure 5 : Ensemble des hydrocarbures présents dans les pétroles bruts (Bertrand et Mille,

1989)

Ces composés se trouvent dans le pétrole brut à des proportions sensiblement égales à celles des n-alcanes.

I.3.1.3 Cycloalcanes

Les cycloalcanes renferment des composés cycliques (à 5 ou 6 atomes de carbone) saturés et le plus souvent substitués. Quelques dérivés polycycliques sont aussi présents et certains d'entre eux tels que les stéranes et les triterpanes sont caractéristiques d'un pétrole brut. Cette famille peut représenter entre 30 et 40 % des hydrocarbures totaux d'un pétrole brut.

I.3.2 Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Les HAP sont une famille de composés constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène,

assemblés en au moins deux cycles benzéniques reliés entre eux par les arêtes.



Figure 6: Structure de quelques hydrocarbures aromatiques polycycliques abondants (HAP) dans l'environnement (Sudip et al, 2002)

Il existe une grande variété de molécules (**Cerniglia, 1992**). Quelques exemples de HAP parents sont présentés dans la *Figure 6*. De nombreux HAP sont toxiques, mutagènes et / ou cancérogènes (**Goldman** *et al*, **2001** ; **Mastrangelo** *et al*, **1997**). Les HAP les plus connus vont du naphtalène ($C_{10}H_8$) formé de deux cycles jusqu'au coronène ($C_{24}H_{12}$) formé de sept cycles (**Kennish, 2001**). Certaines molécules peuvent être composées jusqu'à plus de 9 noyaux benzéniques non substitués (**Neff, 1979**). Les HAP se subdivisent en deux groupes : les légers, dont la masse molaire est comprise entre 150 et 180 g.mol⁻¹ (HAP de moins de quatre cycles) et les lourds (au moins quatre cycles) ; dont les masses molaires varient de 200 à 280 g.mol⁻¹. Les HAP sont produits sous la forme de mélange de HAP dont la composition exacte dépend de la source et également des conditions de leur formation. Les principaux types de sources des HAP sont : anthropique (pétrole et combustibles) et naturelles (**Wakleham** *et al*, **1980 a et b**).



Figure 7: Structures et nomenclatures des 16 HAP figurant sur la liste des polluants prioritaires de l'US-EPA (Yana et al, 2004)

I.3.3 Les hétéroatomes et Métaux

La teneur en soufre des bruts varie de 0.3 à 10.3 %. Le soufre est l'élément le plus abondant, après le carbone et l'hydrogène et joue un rôle important sur la densité et la viscosité du fluide. Il se présente sous forme élémentaire S, d'hydrogène sulfuré H₂S, ou sous une forme de thiol ou de mercaptans.

La teneur en azote est généralement de 0.5 à 3.5 %. On retrouve l'azote principalement dans les résidus de distillation sous la forme de composés basiques (pyridine, quinoléines) et non basiques (carbazole, dérivés de pyrole ou de l'indole).

L'oxygène se trouve essentiellement dans les bruts immatures. La teneur en oxygène qui varie de 0.3 à 4.9 % est plus difficile à déterminer. La difficulté de la mesure réside dans le fait que l'oxygène atmosphérique contamine rapidement le brut examiné. La présence d'oxygène est décelable par l'existence d'acides organiques (acides gras, acides naphténiques).

Le Nickel et le vanadium sont présents principalement sous forme des composés porphyriniques. Les structures porphyriniques sont majoritairement associées aux résines et asphaltènes. Notons que des composés métalliques non porphyriniques sont également présents dans le pétrole. Certains auteurs signalent l'insertion possible de ces structures entre deux feuillets asphaltèniques (**Tissot et Welte ,1984**). Le soufre dans l'asphaltène du pétrole brut résiduel est indésirable dans les produits de grande valeur tels que l'essence et le diesel (**Leon et al 1988**).
I.3.4 Les composés hydrocarbonés polaires

I.3.4.1 Résines

Les résines contiennent des structures aromatiques (polycondensées ou non) dont le nombre de cycles est supérieur à 6 (Speight, 2004). La définition générale présente les asphaltènes comme la fraction insoluble d'une matrice pétrolière dans un solvant paraffinique (n-heptane ou n-pentane) (Beens et Brinkman, 2000). Les composés appartenant à la fraction des résines et asphaltènes peuvent être complexés à d'autres éléments que l'hydrogène et le carbone tels que l'azote, l'oxygène et le soufre pour former des hétéro éléments. Ces éléments peuvent également être complexés à des métaux lourds, tels que le nickel et le vanadium, généralement présents à l'état de trace dans les pétroles (Tissot et Welte, 1984).

I.3.4.2 Les asphaltènes

Les asphaltènes se distinguent des hydrocarbures par leur forte teneur en hétéroatomes (soufre, azote et oxygène) qui peut varier de façon importante d'un échantillon d'asphaltènes à un autre ; ainsi que des composés contenant des éléments métalliques, tels que le vanadium, le nickel et le fer. Les données disponibles dans la littérature montrent que les proportions des éléments dans les bruts et les asphaltènes varient selon la nature et les caractéristiques du brut. L'analyse élémentaire montre que les asphaltènes sont constitués majoritairement de carbone et d'hydrogène, le rapport atomique, H/C est relativement constant, sa valeur proche de 1, indique que les asphaltènes sont des composés fortement aromatiques.

I.4 Les bruts asphalténiques

Les bruts asphalténiques sont des bruts lourds, visqueux et même parfois solides ; ils 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 naphtènes et se distinguent par une teneur en soufre plus élevée, de l'ordre de 1% et qui peut atteindre 9% dans certains bruts (Szewczyk ,1997).

I.4.1 Analyse SARA (Mullins, 2007)

Les pétroliers proposent de classer les bruts en fonction de la proportion des différentes familles : Saturés, aromatiques, résines et asphaltènes ainsi que de leur teneur en soufre. Les résines peuvent stabiliser la dispersion des particules d'asphaltènes et peuvent être converties en asphaltènes par oxydation. Les pétroles bruts avec une teneur élevée en résines sont relativement stables par rapport au phénomène de déposition de la matière organique dans les canalisation et puits de récupération. L'analyse SARA se réfère à la détermination de la proportion des Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes dans une quantité bien déterminée d'un brut.

A partir des données de l'analyse SARA, deux autres rapports sont proposés par (**Mullins et al 2007**) pour juger la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut : le rapport Saturés/Aromatiques et le rapport asphaltènes / résines. Le rapport (saturés / aromatiques) est une mesure indirecte du pouvoir solvant de l'échantillon d'asphaltènes (un rapport élevé implique une faible tendance de solvatation). D'autre part, le rapport (asphaltènes / résines), se rapporte à la mesure de la stabilité colloïdale des asphaltènes un faible rapport (asphaltènes / résines) implique une bonne stabilisation colloïdale).



Figure 8: Les différentes fractions du pétrole (SARA) (Mullins et al ;2007)

Un autre indice d'instabilité colloïdale CII a été proposé par **(Asomaning et Watkinson ,1998)** et **(Loeber et al ,1998)**. Cet indice (CII) est défini comme étant le rapport des fractions défavorables (Asphaltènes + saturés) aux fractions favorables (résines + aromatiques) de l'huile. Des rapports supérieurs à 1 signifient que la quantité des composés défavorables dépasse celle des composés favorables dans le système, par conséquent, les asphaltènes sont instables.

I.4.2 Extraction des asphaltènes (extraction à partir du pétrole brut)

Les asphaltènes sont définis par leur solubilité. Ainsi, la nature, la qualité, et la composition des asphaltènes précipités d'une même charge changent avec le mode opératoire et le solvant utilisé pour leur obtention (**José et al ,2008**). Plusieurs méthodes sont utilisées pour extraire des asphaltènes à partir d'un résidu ou d'un pétrole brut. Le protocole expérimental recommandé par la norme AFNOR T 60-115 utilisée en France est illustré sur la *Figure 1.9.*

Selon cette norme, les asphaltènes correspondent à la fraction insoluble dans l'heptane normal à sa température d'ébullition, mais soluble dans le benzène à chaud. De même, les normes anglaises (IP143-57) et allemandes (DIN51-595) utilisent le n-heptane comme floculant. Cependant les normes américaine (ASTM893-69) et russe (GOST11858-56) sont basées sur l'utilisation du n-pentane et de l'éther de pétrole respectivement.

La fraction soluble dans le n-heptane qui est obtenue lors de la précipitation des asphaltènes, selon la norme AFNOR T 60-115 est appelée maltène. Ces maltènes peuvent être fractionnés en espèces saturées, aromatiques et résines pour aboutir à la composition SARA du brut.

Il est noté que la quantité du produit précipité dépend des paramètres suivants :

le nombre d'atomes de carbone de l'agent précipitant (Mitchell et speinght 1973)
 (Hotier,1982)

- le rapport massique huile/solvant (Speightet Trowbridge ,1984)
- le temps de contact entre le solvant et la charge (**Speightet Trowbridge ,1984**).

En outre, aussi bien la nature des asphaltènes que leur proportion dans le brut (de 0,1% à 20% pour les bruts lourds) diffèrent d'un gisement à l'autre.



Figure 9 : Désasphaltage d'un pétrole brut selon la norme AFNOR (Szewczyk,1997)

I.4.3 Définition

Les asphaltènes se présentent sous forme d'un corps solide cassant de couleur marron à noir. Le chimiste français M. Boussingault a réalisé la première distillation du bitume en 1837 et décrit le liquide volatil séparé comme « pétrole » et la fraction solide comme « asphaltène » (**Boussingault, 1837**). Les asphaltènes ne se limitent pas aux sources pétrolières, d'autres origines telles que le Virginal Pétrole, Sables bitumineux, Fonds de raffinerie, Charbon, Huiles de schiste, Bitume, Pétrole les schistes, les extraits de charbon et les asphaltes peuvent produire des asphaltènes.

En 1973, Mitchell et Speight définissent les asphaltènes comme l'ensemble des constituants d'un pétrole ou d'un résidu pétrolier, insolubles dans les solvants non polaires ayant une tension superficielle inférieure à 25 dynes.cm⁻¹ à 25° C (gaz de pétrole liquéfié, éther de pétrole, pentane, isopentane, hexane...) mais soluble dans des solvants ayant une tension superficielle supérieure à 25 dynes.cm⁻¹ (pyridine, toluène...)(Szewczyk,1997).

Selon le concept moderne, les asphaltènes de pétrole sont des fractions à poids moléculaire élevé qui sont insolubles dans les paraffines à bas poids moléculaire (n-heptane, n-pentane) mais solubles dans certains solvants aromatiques comme le toluène, la pyridine ou le benzène (Herzog P.,1999).

I.4.4 Structure des asphaltènes

I.4.4.1 Modèle Pfeiffer

Pfeiffer et Saal proposent de représenter les asphaltènes au sein du pétrole comme des entités micellaires entourés et stabilisés par les résines et certains autres constituants du brut comme illustré sur la Figure 10 (Pfeiffer et Saal ,1944).



Figure 10a : Asphaltènes dispersé (avant la floculation) (Pfeiffer et Saal, 1944)



Figure 10b: Asphaltènes agrégés (après floculation) (Pfeiffer et Saal, 1944)

Ils ont suggéré qu'il existe une transition continue entre les entités les plus polaires (les asphaltènes) et les entités les moins polaires (les aliphatiques). Lorsque la quantité des résines diminue, les forces attractives se créent, ce qui entraîne une association des micelles entre elles qui aboutit ultérieurement à la précipitation des agrégats asphalténiques.

I.4.4.2 Modèle de Yen

En 1967, Yen a proposé un modèle décrivant la structure des asphaltènes. Cette dernière peut être envisagée à deux échelles ; la microstructure correspondant à des entités dont la masse est de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de nanomètre et la macrostructure qui peut résulter d'une association de ces entités entre elles ou avec des hydrocarbures pour former des édifices plus importants. La masse molaire des asphaltènes ainsi que certaines propriétés physiques, comme la viscosité sont influencées par l'existence de cette macrostructure et varient en fonction de la concentration selon le milieu dans lequel ils sont présents (**Yen et al ,1967**).



Figure 11.a : Microstructure de quelques asphaltènes d'après le modèle de Yen



Figure 11.b : Macrostructure des asphaltènes d'après le modèle de Yen

I.4.4.3 Structure moléculaire actuelle

La structure chimique des asphaltènes n'a pas été définitivement déterminés, mais une meilleure vision et compréhension est atteinte grâce aux divers efforts expérimentaux et modèles moléculaires proposés (**Speight et Moschopedis, 1979; Zajac et coll., 1994; Murgich et al., 1996; Groenzin et Mullins, 2000; Headen et al., 2009 Ungerer et coll.**). Le noyau aromatique des asphaltènes a été le cœur de beaucoup de recherches et les conclusions tirées stipulent que :

La partie centrale des molécules d'asphaltène est constitué des noyaux aromatiques conjugués (cycles benzéniques) qui peuvent également être sous forme d'hétérocycles et de cycles naphténiques (Santos Silva et al., 2019). L'apport des aromatiques est d'environ 40% de la molécules entières (Zajac et al., 1994). La détermination de l'aromaticité, de la taille et la position des cycles et leurs interconnexion fût une tâche fastidieuse (Groenzin et Mullins, 2000 ; Pacheco-S anchez et al., 2004 ; Sheremata et al., 2004), et à ce jour, de nombreuses méthodes et techniques différentes sont encore développées pour répondre à cet question comme la diffusion des rayons X (XRD) (Pollack et Yen, 1970 ; Yen et Chilingarian, 2000), absorption optique (Mullins et al., 1992), spectroscopie d'émission de fluorescence et fluorescence dépolarisation (FD) (Albuquerque et al., 2003; Mitra-Kirtley et al., 1996). Les résultats montrent que le nombre de cycle benzenique par feuillet varie de 2 à 20 (Pollack et Yen, 1970; Yen et Chilingarian, 2000) avec une moyenne inférieure à 10. Ralston et coll. au moyen de l'émission de fluorescence ont montré que l'absorption maximale se produit à 450 nm pour les asphaltènes, ce qui correspond à des structures asphalténiques de 4 à 10 cycles aromatiques (Mitra-Kirtley et al., 1996). Avec les progrès récents en microscopie à effet tunnel (STM), le nombre moyen de cycles benzénique serait de 6 à 7 (Zajac et al., 1994).

Pour la taille de ces molécules, les résultats de la microscopie (STM) ont montré une taille moléculaire d'environ 1 nm pour les asphaltènes pétroliers. Ces valeurs ont été corroboré par des mesures de HRTEM (Sharma et al., 2002) et la spectroscopie Raman aux rayons X (Ruiz-Morales et Mullins, 2009). La recherche RMN a révélé que les asphaltènes ont une taille et une forme considérablement plus petites, d'environ 7 à 8 anneaux aromatiques fusionnés (Andrews et al., 2011 ; Djendara et al., 2021 ; Dutta Majumdar et coll., 2013 ; Majumdar et coll., 2017 ; Schneider et al., 2007). La taille déterminée par les techniques FCS et FD démontrent que le diamètre moléculaire des asphaltènes est d'environ 1 à 2 nm (Andrews et al., 2006 ; Badre et al., 2006 ; Groenzin et Mullins, 2000, 2001 ; Guerra et coll., 2007 ; Schneider et coll., 2007).



Figure 12: Structures modèles d'anneaux aromatiques d'asphaltènes (Groenzin et al ,2001)

En 2002, Ruiz-Morales a réalisé des calculs théoriques en utilisant les méthodes quantochimique pour déterminer l'émission de fluorescence pour plusieurs structures modèles d'asphaltènes et des molécules aromatiques connues (**Ruiz-Morales, 2002**). Dans cette méthode, l'écart entre l'HOMO et le LUMO des molécules aromatiques connues a été corrélé avec leurs tailles et leurs structures aromatiques. Le résultat pertinent est que pour un hydrocarbure polyaromatique donné, la valeur de la distance HOMO et LUMO dépend très étroitement au nombre et à la configuration spatiale des anneaux aromatiques fusionnés, au pourcentage de compacité, ainsi que le nombre et l'emplacement des sextuors résonants dans la structure (**Ruiz-Morales, 2002**). Ces études montrent qu'il y a cinq à dix anneaux par feuillet d'asphaltènes comme l'a récemment souligné Schuller et al. (**Schuler et Meyer, 2015**). Schuller et coll. ont étudié la structure d'environ 100 asphaltènes en combinant l'imagerie à résolution atomique, l'AFM et imagerie orbitale moléculaire avec STM. La correspondance entre les images STM et d'AFM est presque parfaite comme illustrée sur la *Figure 13*.



Figure 13.STM images d'asphaltènes dérivés du charbon (Schuler et al,2015)

CHAPITRE 1 : Etude bibliographique



Figure 14 AFM images d'asphaltènes dérivés du charbon (Schuler et al,2015)

Le résultat passionnant de cette étude peut être vu sur le structure chimique dont la représentation électronique par AFM est visible sur les tableaux c et d de la *Figure 14* Les représentations AFM correspondent aux images déduites par microscopie STM (tableau f) et des calculs quanto-chimiques par le DFT suite au calcul du LUMO (tableau g). Par cette étude passionnante, Schuller et al. Ont apporté une remarquable contribution à la détermination de la structure chimique des asphaltènes du pétrole brut et du charbon comme le montre la *Figure 14*.

Pour les Groupements fonctionnels, l'identification et les détails de ces groupes sont principalement obtenus en utilisant FT-ICR MS, NMR et FTIR, qui donnent des informations sur le fractions de groupes aromatiques, alkyles et fonctionnels, bien que peut-être FT-ICR-MS ne révèle qu'une partie des informations présentes dans l'asphaltène échantillon (Acevedo et al., 2012 ; Bava et al., 2019 ; Goncharov et al., 2019 ; Liu et coll., 2010 ; Ruiz-Morales, 2007 ; Schabron et coll., 2012 ; Shi et al., 2010). Différents pourcentages pondéraux d'hétéroatomes polaires ont indiqués en utilisant XPS et les groupes XANES agissent en tant que donateurs ou accepteurs de les protons sous forme intermoléculaire et intramoléculaire sont définis que les asphaltènes comprennent à la fois des parties acides et essentielles puisqu'ils ont les indices totaux de base et d'acide (TBN et TAN) (Aksenov et al., 1979 ; Hosseinpour et al., 2013 ; Mitra-Kirtley et al., 1993 ; Peng et coll., 2009 ; Rudrake et coll., 2009 ; Simon et coll., 2010 ; Speight, 2004 ; Zhao et coll., 2001).

I.4.4 Architecture moléculaire

Essentiellement, les molécules d'asphaltène sont classées en deux catégories d'architecture insulaire ou archipel. A base de polyaromatique noyaux, Si l'asphaltène possède un noyau HAP par structure, il nomme une « île » ou « continentale » et possède deux ou plusieurs noyaux de HAP avec des hydrocarbures ponts, il est nommé « archipel » (Santos Silva et al., 2019).

Le premier, le modèle « insulaire » ou « continental », a généralement un modèle moléculaire dont le poids se situe dans la zone limitée de ~ 400 à 1 200 g par mole, avec une moyenne de ~ 750 g par mole, avec 6 à 7 cycles aromatiques fusionnés par plusieurs fonctions groupes de la *Figure 15 (B, D, E, F, G, H)* et la seconde, « l'Archipel » a un poids moléculaire diversifié supérieur à 1 000 g/mol et supérieur à un noyau présenté à la *Figure 16 (A, C)* (Santos Silva et al., 2019).



Figure 15 : Structures d'un asphaltène d'après le modèle de Yen-Mullins

De nombreuses études suggèrent que les formes des îles et des archipels constituent un continuum d'asphaltène et que la structure dominante (île ou archipel) dépend de l'échantillon d'asphaltène (**Pati et al., 2018**).

Diverses techniques se sont étendues à l'étude de l'architecture des asphaltènes en utilisant la dépolarisation par fluorescence (Badre et al., 2006 ; Borton et coll., 2010 ; Groenzin et Mullins, 2000, 2001 ; Groenzin et coll., 2003 ; Sabbah et coll., 2011 ; Wargadalam et al., 2002), dispersion de Taylor (TD) (Wargadalam et al., 2002), calculs MO (Ruiz-Morales, 2007), Spectroscopie de corrélation de fluorescence (FCS) (Andrews et al., 2006 ; Guerra et coll., 2007 ; Schneider et al., 2007), pyrolyse (Karimi et al., 2011) spectroscopie de fluorescence (Wang et al., 2013), Dégradation thermique et SANS (Sheremata et al., 2004). La technique L2MS et LIAD-MS montre que les différentes fractions d'asphaltènes se distinguent par des comportements différents contre décomposition thermique, de sorte que les composés insulaires ont tendance à perdre peu de masse, et les composés de l'archipel ont tendance à perdre une masse importante. La chaleur peut briser les liaisons dans différentes parties de la molécule (résistance de divers composés insulaires à la fragmentation illustre la prédominance de la structure en île par rapport à l'instabilité des composés de l'archipel (Borton et al., 2010 ; Sabbah et al., 2011).



Figure 16 : modèle de Archipelago

I.5 Masse molaire des asphaltènes en solution

La détermination du poids des molécules d'asphaltène a été le sujet et question de controverse scientifique depuis près de deux siècles et reste un mystère. La grande diversité moléculaire et polydispersité de asphaltènes dans différentes huiles du monde et le manque de technologies avancées ainsi que les instruments d'analyse sont à l'origine de cette incertitude. Les résultats obtenus auprès de différents laboratoires avec diverses techniques varient de plusieurs milliers à plusieurs centaines (Sjöblom et al., 2015). Certains des chiffres rapportés vont de 40 000 à 700, de 10 000 à 7 500, >6 000, 3 200 400, 800, 300-1 400 unités de masse atomique (UMA) (Li et Greenfield, 2011; Soleymanzadeh et al., 2019). Ainsi que la diversité de la source du pétrole, le phénomène d'auto-agrégation des molécules d'asphaltène est une autre raison de ces différents résultats et poids moléculaires gammes. Les appareils de mesure du poids sont généralement utilisés à des concentrations élevées de l'échantillon, et à ces concentrations, l'auto-agrégation des des molécules d'asphaltène se produisent. Ce phénomène est observé même à des concentrations plus faibles (10-100 mg/L) et avec des solvants appropriés tels que le benzène et le toluène (Lundanes et Greibrokk, 1994) comme le suggère les analyses obtenues des expériences de diffusion des rayons X et des neutrons aux petits angles (SAXS et SANS) à des concentrations proches de 10 g/L en asphaltènes dans de bons solvants (Sjöblom et al., 2015) ou par osmométrie à pression de vapeur (VPO) (Sheremata et al., 2004 ; Stratiev et al., 2019). Quand les modèles d'asphaltène d'Athabasca se résolvent dans un solvant ortho dichlorobenzène au-dessus de 120 °C, cela donne un poids d'environ 4000 g/mol (Stratiev et coll., 2019). Au cours des deux dernières décennies, les techniques de fluorescence résolue en temps dépolarisation (TRFD) (Groenzin et Mullins, 2007), fluorescence spectroscopie de corrélation (FCS) (Andrews et al., 2006) et laser spectroscopie de masse par désorption/ionisation (L2MS) (Mullins et al., 2008) ont contribué à résoudre le problème de la mesure du poids et de la fiabilité résultats à des concentrations plus élevées (Sjöblom et al., 2015).

Désorption Laser La spectrométrie de masse (LD MS) démontre que les asphaltènes ont des propriétés moléculaires poids de 200 à 800 g/mol (**Miller et al., 1998**). Informations FD des asphaltènes en provenance des États-Unis, de France et du Koweït valeur moyenne des poids moléculaires des asphaltènes d'environ 750 g/mol, avec une plage de 450 à 1 200 g/mol (**Groenzin et Mullins, 2000 ; Pomerantz et coll., 2009 ; Sheremata et al., 2004**). De plus, Pomerantz et al Étudié des échantillons d'asphaltène avec L2MS et spectrométrie de masse par désorption/ionisation laser assistée par surface (SALDI-MS) et ont rapporté 550 à 750 g/mol (**Pomerantz et al., 2015**).

I.6 Composition élémentaire

Les asphaltènes sont constitués de carbone, d'hydrogène, d'azote, d'oxygène et de soufre à des pourcentages différents selon la zone géographique, zone de la source de pétrole brut. Les analyses élémentaires rapportées à partir de différentes huiles, donnent une proportion hydrogène/carbone (H/C) de 1,14-0,45 % et de petites quantités d'oxygène (0,32 %–4,95 %), de soufre (0,32 %–10,31 %) et de l'azote (0,61 % à 3,31 %). Les asphaltènes comprennent également quelques quantités de métaux Nickel, Vanadium et Fer (Ni, V, Fe) en degrés ppm sous forme de porphyrines à structure métallo-organique (**Speight, 2006 ; YEN, 1998**). Chaque échantillon de pétrole provenant d'un champ pétrolifère particulier produira une collection d'asphaltènes. Pour cette raison, l'échantillon de pétrole brut de chaque région a une analyse élémentaire unique (**Ancheyta et al., 2002 ; Chen et al., 2012 ; DeCanio et al., 1990 ; Gharbi et coll., 2017 ; Ibrahim et Idem, 2004 ; Sato et al., 2005**).

 Tableau 4 Composition élémentaire de quelques asphaltènes de différentes origines (Speight et al,1978)

| | Composition élémentaire | | | | | Rapports atomiques | | | |
|---------|-------------------------|-----|-----|-----|-----|--------------------|-------|-------|-------|
| Origine | (% massique) | | | | | | | | |
| | С | Н | Ν | 0 | S | H/C | N/C | O/C | S/C |
| Canada | 78.4 | 7.6 | 1.4 | 4.6 | 8.0 | 1.16 | 0.015 | 0.044 | 0.038 |
| Iran | 84.2 | 7.0 | 1.6 | 1.4 | 5.8 | 1.00 | 0.016 | 0.012 | 0.026 |
| Iraq | 80.7 | 7.1 | 0.9 | 1.5 | 9.8 | 1.06 | 0.010 | 0.014 | 0.016 |
| Koweit | 82.0 | 7.3 | 1.0 | 1.9 | 7.8 | 1.07 | 0.010 | 0.017 | 0.036 |

I.7 Propriétés chimiques des asphaltènes

I.7.1 Les propriétés acido-basiques

Les asphaltènes sont des composés très aromatiques comportant des hétéroatomes en périphérie (Blazek, Sebor,1994). Les asphaltènes ont des fonctions acido-basiques. Ces propriétés sont dues à la présence d'hétéroatomes tels que le soufre, l'azote, et l'oxygène. Les atomes d'oxygène se présentent sous forme de groupes hydroxyles (Moschipediss et speight ,1976) (Lian et al 1994), et se comportent comme des sites donneurs d'électrons favorisant les liaisons hydrogène. La chromatographie par échange d'ions permet de séparer les groupements fonctionnels en trois fractions (Faure,1994) :

- La fraction acide formée par les fonctions carboxyliques et phénoliques qui représentent environ 30% de l'ensemble des fractions.

- La fraction neutre, près de 45%.

- La fraction basique, en particulier les fonctions azotées et soufrées 20%.

Le caractère acide peut être plus prononcé (Siffert et al ,1990) suivant l'origine des asphaltènes. La plupart des acides sont faibles (phénols, carbazols, indols), et les bases sont principalement les amides (Kuszinski 1985) La présence de ces diverses fonctions polaires et réactives explique la tendance des asphaltènes à l'association par liaison hydrogène. Speight a démontré que les fractions basiques comportent 2 à 6 noyaux aromatiques, alors que les fractions acides et neutres n'en contiennent pas plus de 3 (Speight1986). Ainsi, la solubilisation d'asphaltènes dépend de nombre de sites donneurs et accepteurs d'électrons présents (Siffert et al 1990).

La molécule ayant beaucoup de groupes hydroxyle se comporte généralement comme donneurs d'électrons et interagit facilement par liaisons hydrogène avec la molécule de résine. En effet, les résines contiennent beaucoup de groupes carbonyle et se comporte plutôt comme des sites accepteurs d'électrons (**Speight,1976**) (**Ronaldo et al ,2006**).

I.7.2 Les propriétés électrocinétiques

Les particules d'asphaltène en solution placées dans un champ électrique sont mobiles. Elles sont donc chargées. Bien que cette charge soit assez faible (**Suryanarayana et al ,1990**), elle peut modifier le seuil de floculation. Plus sa valeur est grande, plus la suspension est stable (**Yan et Lian ,1994**).

La conductivité des asphaltènes croît avec la concentration et la constante diélectrique du solvant (**Reichert et al ,1986**). Elle croît fortement avec la fréquence (**Sheu,1994**), ce qui signifie que le transfert de charge contribue à la formation des agrégats. La constante diélectrique des asphaltènes (**Maruska et Rao**,**1987**) est comprise entre 5 et 7. Cette valeur est directement reliée au pourcentage d'hétéroatomes contenus dans les particules, soulignant le rôle important des interactions dipôles-dipôles.

I.7.3 Les propriétés de surface

Les asphaltènes sont les composés les plus polaires du pétrole brut ; leur valeur d'énergie de surface est élevée. E. Papirer a établi une corrélation entre l'énergie de surface et la composition de la molécule d'asphaltène (**Papirer et al ,1985**) (**Papirer et al ,1987**). Il suppose que la stabilité d'un brut asphaltènique est due aux charges électriques à la surface d'agrégats d'asphaltènes qui induisent des transferts des charges entre les particules organiques et le solvant. L'association des résines et des asphaltènes forme des micelles ; les groupes polaires s'orientent de façon à minimiser l'énergie libre de surface. Les têtes polaires s'orientent vers l'intérieur des agrégats et laissent en surface une couche à caractère paraffinique (résines).

La connaissance des propriétés et du comportement de surface des asphaltènes et des résines est indispensable pour la conception des mesures préventives et curatives pour ces problèmes très sérieux. A cet effet plusieurs travaux ont été menés pour expliquer le comportement de surface des asphaltènes (**Antônio et al,2001**) (**Hilda et al ,2003**).

I.7.4 Propriétés colloïdales des asphaltènes

Les asphaltènes dans le pétrole brut forment un système colloïdal considéré par certains auteurs (Long et al ,1981) comme un ensemble résultant de l'agrégation de monomères ; il n'existe pas un monomère unique mais plusieurs oligomères de composition atomique différente. Les oligomères les plus aromatiques et les plus riches en hétéroatomes forment les agrégats les plus volumineux, ils possèdent plus d'atomes sur leur périphérie. Les monomères les plus aliphatiques et les moins riches en hétéroatomes restent dans la fraction soluble, et présentent une faible capacité à s'agréger. L'agrégation d'asphaltènes est confirmée par de nombreux résultats expérimentaux. Les mesures de la tension superficielle des solutions d'asphaltènes (Rogel et al,2000), (Andersen et Speight,1993) et (Rogacheva et al,1979) indiquent l'existence d'un seuil d'agrégation analogue à la concentration micellaire critique observée dans le cas des solutions micellaires. L'auto-association des asphaltènes a conduit certains auteurs à utiliser dans le cas de fluides pétroliers, les concepts de micelles et de la concentration micellaire critique définie pour les solutions aqueuses dans le pétrole.

Les asphaltènes sont surtout des composés polaires susceptibles d'échanger de fortes interactions énergétiques ; liaisons π , liaisons hydrogène, liaisons entre les métaux (Ni et V), les structures aromatiques et enfin les forces de Van der Waals. **(Andersen et Speight,1993)** pensent que la polarité des asphaltènes joue un rôle dans la formation des micelles. D'une manière générale, la micellisation conduit aux agrégats d'un nombre défini de molécules dont les propriétés thermodynamiques ressemblent à celles d'un système à deux phases. Dans la majorité de solvants, le seuil d'agrégation (CMC) est très bas (moins de 1%) ce qui signifie que les asphaltènes existent à l'état agrégé même en solutions très diluées. **(Pfeiffer et Saal,1940).**

Différentes techniques ont été utilisées pour évaluer l'état colloïdal des solutions d'asphaltènes et des huiles brutes. Les résultats obtenus ont montré que le comportement colloïdal des asphaltènes peut varier fortement selon le solvant (Sheu et al ,1991) (Espinat et Ravey ,1993), la température(Rogacheva et al ,1980) (Speight et al ,1985), la pression, l'origine de l'échantillon d'asphaltènes (Szewczyk et al ,1996) (Barré et al,1997), et la concentration de l'asphaltène. (Yarranton, et al ,2000) (Speight et al ,1985) (Sirota,1998) Andersen et collaborateurs ont montré que les mesures calorimétriques confirment l'existence d'une concentration caractéristique, CMC d'asphaltènes. (Andersen et Birdi,2000) (Andersen et al ,2001)

I.8 Bases théoriques sur la floculation et la déposition des asphaltènes

Par définition, les asphaltènes sont formés par des composés aromatiques avec des liaisons π , ils subissent des interactions acide - base, et s'auto-associent par le biais de liaisons hydrogène (Chia-Lu et Fogler,1994) et forment de grosses particules non dissoutes qui, à un stade ultérieur, s'agglomèrent et précipitent, formant les dépôts indésirables. Le mécanisme et le comportement des asphaltènes dans le pétrole brut sont décrits par Ho et Briggs et Andersen et Birdi. (Ho et Briggs,1982) (Andersen et Birdi,1991).

Le dépôt d'asphaltènes est un problème très sérieux pour l'industrie pétrolière. L'importance des asphaltènes dans l'industrie du pétrole brut est due au fait qu'ils peuvent floculer pendant l'exploitation du réservoir en raison de l'évolution des conditions thermodynamiques (pression, température, composition) ou de conditions d'écoulement. Le dépôt peut fortement modifier les propriétés de stabilité et de la perméabilité relative, conduisant à une énorme réduction de la production pétrolière.

La déposition probable commence avec des précipitations d'asphaltènes provoquées par l'introduction de diluants (pour la réduction de la viscosité) ou des changements de température et de pression entre le réservoir et le puits de forage, et les installations de production. Une fois les asphaltènes précipitent, les particules du précipité ont tendance à floculer. La taille des flocons d'asphaltènes est probablement un facteur important dans les dépôts parce que les flocons d'asphaltènes ayant une petite taille peuvent être dissous dans le fluide de pétrole.

Par contre les plus gros flocons sont plus susceptibles de s'installer, de s'adsorber à la surface du solide et de former des dépôts irréversibles qui ne sont pas facilement lavés par des solvants (Mnsoori, et al 2004). Cependant, la plupart des recherches ont porté sur les précipitations d'asphaltènes, et il y a relativement peu de travaux sur la floculation d'asphaltènes.



Figure 17 : dépôt sonde d'asphaltène

Dans les années passées, la précipitation, la floculation et la déposition des asphaltènes ont été caractérisées et analysées (**Riazi, 1989**) (**Mansoori, et al 2001**) et plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer les points de début de la précipitation . (**Riazi et al, 1989**) (**Mansoori, et al 1990**).

Lors de la dilution des dispersions d'asphaltènes dans les mélanges de n-heptane et de toluène, des tailles de flocons d'asphaltènes d'un à plusieurs centaines de microns, ont été observées. Un diamètre moyen des flocons d'asphaltènes variait de 0,4 μ m à l'étape initiale de floculation à 12 μ m après 30 h. (Anisimov et al ,1995) (Burya et al ,2001).

Les flocons d'asphaltène ont une structure souple, et plusieurs chercheurs ont tenté de déterminer une dimension fractale pour des asphaltènes floculés. (Khashayar et al ,2004) La précipitation et la déposition 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 floculent, précipitent, et se déposent sur l'espace poreux de l'huile de formation pour finalement bloquer l'écoulement du pétrole brut dans les puits proches de la région.

(c

Pour cette raison, plusieurs puits pétroliers sont fermés dans la région de Hassi-Messaoud en Algérie à cause de ce problème. (Benayada et Rahmani ,1999) (Carl et al ,1965).

La précipitation d'asphaltènes se produit également durant les programmes de récupérations secondaires et tertiaires du pétrole et causent souvent des problèmes de dépôts d'asphaltènes (Moore et al,1965). Un exemple d'un tel programme de rétablissement est l'inondation miscible des réservoirs de pétrole par le gaz carbonique (CO₂), le gaz naturel, et autres fluides d'injection. L'introduction d'un solvant miscible dans un réservoir, se traduit en général, par des modifications des conditions thermodynamiques et les caractéristiques de la roche réservoir (Mullins et al ,2007) (*Figure 18*).



(a

Figure 18 : Variation de la texture du dépôt d'asphaltène en fonction des conditions

(b

a) : Dépôt induit par le n-pentane ; b) : Dépôt induit par le CO₂ ; c) : Dépôt induit par la

Pression

Les problèmes de la précipitation d'asphaltènes ne sont toutefois pas limités à des réservoirs de pétrole. Les dépôts peuvent se produire sur les puits, les tubings, les canalisations (pipes), ou dans l'un des équipements de la raffinerie utilisés pour le traitement du pétrole brut. Généralement, les asphaltènes se composent de particules colloïdales dispersées dans le brut (dû à la peptisation par les résines adsorbées) et ont des propriétés liées aux suspensions colloïdales.

Des molécules primaires d'asphaltènes (ou micelles) ont la taille caractéristique de l'ordre de 2-5nm. Les micelles d'asphaltènes sont lyophobiques à l'égard de faible poids moléculaire des hydrocarbures paraffiniques et lyophiliques à l'égard des hydrocarbures aromatiques et de résines (Sachanen, 1945). Les hydrocarbures aromatiques et les résines sont facilement absorbés par les asphaltènes.



(a) stable 47:53 mixture after 24 hrs

(b) unstable 40:60 mixture after 10 min

Figure 19 Mélanges de brut et nc15 dans des microtubes à 50 °C



Figure 20 : Phénomène de floculation des asphaltènes. *a* : stabilisation stérique des asphaltènes par les résines ; *b* : déstabilisation et floculation des asphaltènes

Après avoir absorbé les hydrocarbures aromatiques et les résines présentes dans le pétrole brut, les asphaltènes sont bien dispersés dans le pétrole brut. Les deux, résines et hydrocarbures aromatiques agissent comme agents péptisants pour les micelles d'asphaltènes, en inhibant la floculation entre les molécules.

Ces résines s'attachent à des micelles d'asphaltènes avec leurs groupes polaires, et étirent leurs groupes aliphatiques vers l'extérieur pour former une couche de stabilisation stérique autour des asphaltènes en les maintenant en solution. (Voire *Figure I.20*). Cependant, toute action à caractère chimique, électrique ou mécanique (comme l'ajout d'hydrocarbures paraffiniques de bas poids moléculaire) qui dépeptise ces particules, mènera à la floculation et la précipitation des asphaltènes. Ces molécules peuvent floculer ou s'agglomérer pour former des particules plus grandes (supérieure à 1 μ m) (*Figure 21*).



Figure 21 : Stabilisation stérique des asphaltènes par des additifs

Ainsi, la température, la pression, la composition chimique du brut, les effets électriques en forage et probablement la turbulence peuvent avoir un effet.

Il est également bien connu que les hydrocarbures paraffiniques de bas poids moléculaires précipitent les asphaltènes qui sont dispersés colloïdalement dans les produits pétroliers. Les produits précipités par ces composés plus légers sont visqueux, alors que les asphaltènes purs sont solides (poudre sèche). Il s'avère que les résines naturelles contenues dans le fluide de pétrole et qui fonctionnent comme agents péptisants sont partiellement ou complètement dissoutes en présence d'un excès d'hydrocarbures à bas point d'ébullition. Comme résultat, les asphaltènes sont dépeptisés, coagulés et précipités (**Jianxin et Jill, 2003**) La dilution de l'huile de pétrole avec des alcanes de faible poids moléculaire cause la précipitation des asphaltènes avec les résines, les composés aromatiques et les naphtènes à poids moléculaire élevé, ce qui explique la nature visqueuse du précipité.

Lorsque la pression du brut dans les canalisations tombe au-dessous du point de bulle, la tendance à la floculation diminue (**Jianxin et Jill, 2003**).

Un effort considérable mené depuis des années pour maîtriser le processus de floculation et malgré la richesse des connaissances sur ce sujet, mais aucune explication générale et satisfaisante n'est encore apparue pour des dépôts d'asphaltènes dans les puits de pétrole.

Des recherches ont été menées dans le but d'expliquer la structure chimique, et l'effet des différents paramètres provoquant la floculation et la précipitation des asphaltènes, ainsi que le mécanisme provoquant leur instabilité et leur précipitation dans le pétrole brut. Ces études ont été entreprises pour montrer les différents facteurs pouvant influencer la floculation et la précipitation des asphaltènes comme la composition du brut, la nature des résines (**Rahoma et Antonio, 1999) (Carnahan ,1999)** présentes dans le pétrole brut, la pression, la température et la nature et la quantité du diluant.

I.9 Influence des différents paramètres sur la stabilité des asphaltènesI.9.1 Influence des résines sur la stabilité des asphaltènes

Généralement, les résines agissent comme agents peptisant et leur séparation du pétrole brut conduit à la précipitation des asphaltènes. (**Rahoma et Antonio, 1999**) En ce sens, les résines semblent offrir une transition entre les plus polaires (les asphaltènes) et les fractions relativement non polaires (huiles) dans le pétrole, ce qui a permis de maintenir les asphaltènes en solution. Très peu d'études ont été faites sur l'effet des résines sur la précipitation d'asphaltènes. Ces études se concentrent sur l'effet des résines sur le point de début de précipitation.

En outre, l'effet des résines sur la précipitation d'asphaltènes est habituellement évalué après que des asphaltènes aient été précipités des fluides de pétrole et solubilisés dans les solvants aromatiques. (Murzakov et al ,1981) ont étudié la stabilité micellaire des asphaltènes dans des solutions de benzène au moyen d'analyse de sédimentation gravimétrique et ont constaté que l'ajout de 2-8 % en poids des résines à la solution diminue la quantité d'asphaltènes précipitée par n-C7.(Lian et al ,1994) ont choisi le n-C5 pour les essais de précipitation réalisés à partir des solutions (d'asphaltene/toluène) et ont trouvé aussi que l'addition des résines à la solution diminue la quantité d'asphaltènes précipités. (Hammani et al ,1998) ont mesuré le point du début de précipitation des asphaltènes à la température ambiante et à la pression (690 KPa) et ont constaté que l'addition des résines à une teneur élevée au fluide de pétrole a augmenté de manière significative le point de début de précipitation d'asphaltènes par n-C5. Récemment (Carnahan et al ,1999) ont rapporté que les résines du fluide de pétrole de Boscan pourraient augmenter considérablement le point de début de précipitation d'asphaltene du fluide de pétrole de Boscan soient plus efficaces que les résines de fluide de pétrole de Hamaca.

(Goual et Firoozabadi ,2004), ont étudié la précipitation des asphaltènes en présence de résine et ils ont constaté que l'addition de la résine à un fluide de pétrole augmente la quantité de précipitation. L'effet de diverses résines sur la précipitation dépend de la nature, du moment dipolaire de la résine et de la nature du brut.

D'autres travaux (**Carnahan**,**1999**) ont été entrepris sur la nature des résines sur la floculation et la précipitation des asphaltènes. Ces travaux ont montré que les résines extraites du pétrole brut peuvent stabiliser les asphaltènes dans le fluide de pétrole. Néanmoins l'efficacité de ces résines dépend de la nature et la composition des bruts.

Des investigations structurales des fractions de résine n'ont pas été effectuées jusqu'au même degré que ceux des fractions d'asphaltène. Puisque les asphaltènes et les résines sont deux classes contiguës des composants séparés d'un continuum de molécules, ils peuvent avoir une structure semblable. Cependant, la différence dans la taille, l'aromaticité, la polarité, et l'aspect physique confère des propriétés différentes aux asphaltènes et aux résines. Les investigations spectroscopiques indiquent la présence des groupes hydroxyle, ester, acide, et des fonctions carbonyliques dans les fractions de résine.

I.9.2 Influence du solvant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes

Les solvants ont souvent été utilisés pour diluer les résidus pétroliers ou des échantillons avant le titrage avec les floculants pour déterminer le seuil de la floculation et l'instabilité des asphaltènes. De nombreux travaux ont été menés sur l'étude de l'effet du solvant sur la floculation des asphaltènes (Estrella,2002) (Jianxin et Jill ,2003). Ces travaux montrent que la stabilité des asphaltènes dans un mélange brut – solvant – floculant diffère d'un solvant à un autre (Jianxin et Jill ,2003).D'autres travaux ont montré que l'association des asphaltènes dépend beaucoup du milieu dans lequel ils se trouvent (Rahoma et Antonio ,1999).

Des études ont classé les solvants suivant leur pouvoir de solubilité sur les asphaltènes, comme suit :

Benzène < Toluène < Ortho xylène < Tétra hydro furanne < Pyridine.

Ainsi, un bon solvant doit réunir les critères suivants :

- Amphiphile, avec une chaîne d'environ 6 atomes de carbone, présentant une structure plane qui favorise les liaisons de type $\pi - \pi$.

- Un groupe polaire très acide présent sur le noyau aromatique.

- Jouir de beaucoup de sites donneurs et accepteurs d'électrons, favorisant les transferts de charges entre les particules solides et liquides (asphaltènes-solvants), par rapport aux échanges existant entre les particules liquides.

I.9.3 Influence de la nature et la quantité du floculant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes

Les asphaltènes sont des fractions polaires insolubles dans les alcanes à faibles poids moléculaires. Les agrégats d'asphaltènes sont souvent observés dans les pétroles bruts avant ajout d'agents de floculation. Ces asphaltènes peuvent être déstabilisés par un excès de floculants paraffiniques en provoquant la floculation des asphaltènes. Quand la quantité de floculant augmente au-dessus du seuil de floculation, les agrégats d'asphaltènes augmentent de volume puis précipitent et forment un dépôt solide (Calles et al ,2008). Il a été montré que la quantité d'asphaltènes précipité diminue avec l'augmentation de la taille de l'alcane (Khashayar et al,2004) (Rahoma et Antonio ,1999) (Fahim et al ,2001) de C₅ à C₁₅ (Jianxin et Jill ,2003) et augmente avec l'excès de n-alcanes. (Hong,2004) (Stachowiak et al ,2005) (Kevin et al,1993) ont étudié la cinétique de croissance des particules d'asphaltènes en fonction de la quantité de n-heptane ajouté. Ils ont montré que le rapport diluant-huile est un paramètre

important dans la détermination de la taille et la distribution des particules d'asphaltènes. L'augmentation du taux de dilution pousse les micelles à s'agglomérer en augmentant leur taille globale ; cette tendance se poursuit jusqu'à ce que toutes les micelles s'agglomèrent et constituent des particules très grosses. Dans leur étude, ils ont montré aussi que la taille des particules augmente avec la masse molaire moyenne du pétrole brut et de sa teneur en asphaltènes

Au moment de la floculation, la taille des flocons d'asphaltènes dépend des propriétés du milieu et des conditions de débit, y compris la température, la pression, et taux de cisaillement. En général, moins aromatique est le milieu, plus grand est la taille des flocons. Dans les mélanges d'hydrocarbures aromatiques comme le toluène et n-alcanes tels que le n-heptane, la taille moyenne du flocon d'asphaltène augmente à mesure que la quantité de n-alcane ou la concentration d'asphaltènes dans la solution augmente.

I.9.4 Influence de la température et de la pression sur la floculation des asphaltènes

Pour décrire le comportement des asphaltènes avec le changement de la température et de la pression, un mécanisme a été suggéré par (Ho et Briggs,1982) et (Andersen et Birdi,1991) pour décrire le comportement des asphaltènes en pétrole brut. Selon ce mécanisme, la stabilité du brut augmente en fonction de la température, car cette dernière provoque la désorganisation de l'arrangement des particules de base, d'où une diminution de la taille des agrégats. L'augmentation de la pression, par contre, diminue la stabilité des asphaltènes. (Mullins et al,2001)

De même, (Neilson et al,1994) ont constaté que la taille moyenne des particules d'asphaltènes de bitume dilué dans les alcanes légers (n-pentane et n-heptane) diminue à mesure que la

température augmente, confirmant les résultats trouvés par (Calles et al ,2008), (Mullins et al,2001) et (Fahim et al,2001).

Pour déterminer la nature du problème dans le champ de Hassi-Messaoud (Algérie), des aperçus systématiques des dépôts ont été pris au moyen d'une série d'anneaux de mesure qui ont été plongés dans les canalisations pour déterminer le profil de la partie supérieure du dépôt et de son diamètre (Carl et Michel ,1965).

A partir de là, on a imaginé que la plus grande quantité de dépôt se fait au point de bulle du brut. Plusieurs profils ont été analysés pour voir qu'elle est la relation exacte entre ces deux événements. Les conditions de production de la pression en tête du puits et le débit précédant chaque profil ont été notées, et la température en tête du puits a été estimée à partir d'une courbe empirique établie pour la région de Hassi Messaoud. En utilisant cette température estimée en tête de puits, la température au-dessus du dépôt était déterminée d'une courbe empirique de gradient de la température qui a été généralement applicable, et a été confirmée dans le cas de Hassi Messaoud. Ces températures se sont étendues de 76 à 116°C. De ces températures, la correction de la pression de point de bulle du brut au-dessus du dépôt a été déterminée.

Les résultats trouvés par **(Carl et Michel ,1965)** ont montré que le plus grand anneau de mesure qui a traversé la partie la plus restreinte du dépôt est tom bé librement dans une courte distance indiquant que le dépôt est devenu moins important avec l'augmentation de la profondeur et que la condition la plus favorable pour le dépôt était juste avant que le point de bulle n'ait été atteint. Ceci correspond à la plus basse pression et au plus long temps débordant pour un ensemble donné de conditions (diamètre de tuyauterie, débit, pression extérieure).

Plusieurs profils ont de longues extensions vers la surface, qui occasionnellement disparaîtraient sans l'action réparatrice effectuée sur le puits. Une étude de l'histoire de production a prouvé que ces extensions étaient présentes seulement pendant des périodes courtes de pression élevée de tête de puits et à taux réduit de débit, et que ces dépôts d'asphaltènes étaient repeptisés quand la pression de tête de puits a été réduite de nouveau (ces réductions de débit étaient nécessaires pour le prélèvement des tests d'écoulement, etc.). Ces extensions étaient la tendance normale des dépôts de s'accumuler près du point de bulle, car le point de bulle s'est relevé dans la tuyauterie.

À plusieurs occasions, une extension a été trouvée quand un puit est fermé pour des tests de routine (prise de profil). Ceci a été attribué à la réabsorption du gaz libéré pendant que le niveau d'huile montait dans la tuyauterie. Ceci crée un excès d'hydrocarbures légers dans la phase huile, qui cause une précipitation immédiate des asphaltènes et des éléments associés.

Le volume de dépôt était tel que le dépôt pourrait être détecté par le câble de l'opérateur après environ 30 minutes de fermeture, pour certains puits à index de productivité élevé.

Il a été montré qu'un puit asphalténique produisant à une pression de tête de puits nettement au-dessus du point de bulle, et bien que les dépôts d'asphaltènes soient prolongés à la surface, il n'y avait aucun dépôt dans la bobine, ni du côté descendant de la bobine, où la pression était nettement au-dessous du point de bulle. De ces observations, et de la forme des profils sur la *Figure I.22*, l'évolution complète de dépôts suit l'ordre :

1. Il existe un éventail de température et de pression dans le fluide monophasé où le dépôt peut se produire. Ceci mène à un long et mince dépôt, tel que représenté sur la figure I.22.

2. Plus ce dépôt devient plus profond, la perte de frottement par le dépôt augmente, abaissant le point auquel l'huile devient biphasée, de ce fait la partie supérieure du dépôt commence à disparaître, et crée un centre de dépôt (*Figure I.22*).

3. Ce processus continue, la partie supérieure disparaît complètement, le dépôt devenait plat sur le dessus, et l'effet d'obstruction devient plus prononcé pendant que le centre du dépôt s'épaissit et raccourcit. En même temps, la pression au-dessous de cette « bobine » monte, et la température s'élève probablement en raison de l'isolement thermique du dépôt d'asphaltènes déjà en place.



Figure 22 : Evolution de la forme du dépôt en fonction de la profondeur



Figure 23 : Évolution du dépôt en fonction du temps
La *Figure 23* montre l'évolution du dépôt qui s'est développé dans ce puits en fonction du temps. Il a été constaté que la forme du dépôt évolue en fonction de la profondeur et en fonction du temps.

Le dépôt d'asphaltènes à Hassi Messaoud ne se produit pas à une pression au-dessous du point de bulle, et les dépôts précédemment déposés sont repéptisés par le brut biphasé. Le dépôt initial a lieu rapidement, mais le processus devient plus lent avec le temps, Le dépôt se termine avant le fond de la tuyauterie, indiquant que certaines conditions de pression et de la température (et peut-être de temps de passage et de degré de turbulence) doivent être réunis avant que le dépôt puisse commencer. Ces conditions mènent au dépôt qui prend la forme d'une bobine conique, et atteint une forme stable selon des états de vitesse et de température d'écoulement.

I.10 Détermination du seuil de floculation d'un brut asphalténique

En raison de la nature complexe des pétroles bruts, l'évaluation des facteurs qui influent sur la stabilité de ces systèmes est très difficile. Un moyen indirect d'évaluer les facteurs qui interviennent dans cette stabilité est de déterminer le point de précipitation ou floculation survenue lors de l'ajout d'un non solvant. Plusieurs méthodes sont utilisées pour estimer le moment où la floculation ou la précipitation des asphaltènes commence. Ce processus 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 changement de la composition.

Ainsi, 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 (**Behare ,1998**).

Le seuil de floculation est un paramètre essentiel pour caractériser la stabilité d'un brut de pétrole. Pour cette raison, aussi bien les méthodes expérimentales pour détecter le seuil de floculation que les modèles permettant de le prévoir en fonction des propriétés caractéristiques de fluides présentent un intérêt pratique. **(Hotier et Robin ,1983)** ont étudié le seuil de floculation d'asphaltènes en fonction des propriétés du floculant. Ils ont également travaillé sur la cinétique de ce phénomène.

Le plus souvent, le seuil de floculation est détecté par des méthodes optiques (absorption en IR ou UV-visible (León et al ,2001) (Reichert et al ,1986), la fluorescence (Macmillan,1995), par microscopie optique (Waxman,1980)) soit par étude directe de l'échantillon déposé sur le papier filtre (test à la tache) (Ferwon et al ,1999). Le test de la tâche est basé sur le fait que les plus gros agrégats d'asphaltènes migrent moins vites que le liquide environnant lorsque le mélange est placé sur un papier filtre. Une tâche uniforme indiquera l'absence de floculation, alors qu'une zone noire au milieu de cette même tâche signalera la présence d'asphaltènes floculés. Plus récemment, des techniques ont été développées qui relient le seuil de floculation à des changements de la viscosité (Mousavi-Dehghani et al ,2004)(Escobedo et Mansoori,1995), de la conductivité électrique (Fotland et Fadnesh ,1993) et de conductivité thermique (Clarke et Pruden ,1994).

Des études ont montré que le seuil de la floculation ne dépend pas de la teneur en asphaltènes (Khashayar et al 2004)[,] par contre il dépend de la composition chimique du pétrole brut (origine) et des propriétés des floculants (Fahim et Elkilani ,2001).

I.11 Lutte contre la précipitation et la déposition des asphaltènes

La floculation des asphaltènes est un problème important pour l'industrie pétrolière. A cause de la grande taille des asphaltènes floculés, et leur affinité de s'adsorber aux surfaces solides, ces asphaltènes peuvent former des dépôts irréversibles qui ne sont pas facilement enlevés par de simples lavages. Pour remédier à ce problème qui provoque une perte économique très importante dans le domaine pétrolier, plusieurs méthodes sont mises en œuvre.

Des méthodes chimiques (ajout d'inhibiteurs (**Bello et al 2006**) ou solvants (**Voloshin et al 2005**) (**Gonzalèz ,1991**) pour retarder ou inhiber la floculation) et mécaniques (enlèvement périodique des dépôts (**Boer ,1995**) ont été utilisées pour nettoyer les dépôts d'asphaltènes dans les puits de pétrole, réservoir, et pipelines. Ces remèdes ne sont pas toujours efficaces, et pour mieux atténuer les dépôts d'asphaltènes, une meilleure compréhension des dépôts d'asphaltènes est obligatoire.

II.11.1 Solutions traditionnelles

Selon l'endroit et le mécanisme du dépôt, différentes techniques sont utilisées de nos jours dont certaines sont présentées ci- dessous :

a) Raclage

Cette solution consiste à racler périodiquement les parois internes des tubes de production à l'aide d'un élément gratteur. Cette opération est parfois difficile et peut conduire à un arrêt de la production (**Boer ,1995**).

b) Revêtement du tube

L'autre solution envisagée, qui a montré son efficacité au laboratoire, serait le revêtement des tubes par de la matière plastique sur laquelle les dépôts sont peu adhérents. La matière plastique choisie (généralement des polymères), doit vérifier deux conditions :

- Résistance à la température du milieu.
- Présence d'une affinité pour les asphaltènes.

c)Utilisation des vibrations

Dans ce cas, l'utilisation des ultrasons a été suggérée par certains auteurs, qui ont préconisé la formation d'ondes sonores ou ultrasonores par des soupapes placées en tête des puits et manœuvrées par l'échappement du pétrole brut lui-même. L'ébranlement qui en résulterait se transmettrait par le tuyau, décollerait les dépôts et les empêcherait de se former. Ces solutions sont parfois difficiles et coûteuses,

II.11.2 Traitement chimique

Les méthodes chimiques qui permettent de résoudre ce problème sont : l'utilisation de solvants aromatiques polaires (Voloshin et al ,2005) (Gonzalèz ,1991) qui peuvent dissoudre les dépôts d'asphaltènes ou l'utilisation de dispersants (Bello et al ,2006) qui s'attachent aux molécules d'asphaltènes et les empêchent de floculer.

La première méthode s'avère être très onéreuse et nécessite l'utilisation de grandes quantités de solvants. Dans la deuxième méthode, la phase colloïdale de dispersion peut être stabilisée par un traitement chimique par l'addition d'agents dispersants, qui gênent l'agrégation des particules de dispersion et donc, la floculation et la formation des dépôts est retardée ou inhibée. Ces agents péptisants s'attachent à des micelles d'asphaltène et forment une couche de stabilisation stérique autour des asphaltènes qui les protège de la floculation.

Pour cette raison, la recherche sur la déposition d'asphaltènes et l'inhibition / péptisation d'asphaltènes a suscité une grande importance. Des additifs chimiques contenant des amphiphiles (Benayada et Rahmani ,1999) (Yu-Feng Hu et al 2005) et des liquides ioniques (Yu-Feng Hu et al 2005) sont fréquemment employés en tant qu'agents de dispersion pour prévenir les précipitations d'asphaltènes dans les roches réservoirs et les canalisations des puits pétroliers. Les amphiphiles peuvent solubiliser les asphaltènes autrement insolubles dans les conditions de production. Sur la base de la nature colloïdale du pétrole brut, il est supposé que les amphiphiles agissent d'une façon similaire que les résines. Différents composés organiques comme les alkyl amines, les alkyl phénols et d'autres ont été étudiés dans les systèmes modèles. (Lang et, Fogler,1994) (Lian et al, 1994) (Hussam et Raphael ,2004) (Chia-Lu et Scott ,1994) Cette méthode s'avère être une solution efficace dans la prévention de la floculation des asphaltènes dans les puits pétroliers.

Pour le choix des agents dispersants, la quantification des forces d'interaction entre les asphaltènes et les additifs de dispersion est d'une grande importance. Cependant, les effets des agents dispersants ne dépendent pas de leur seule structure et composition. La composition de pétrole brut, d'agents tensioactifs naturels de pétrole et de la structure des asphaltènes, influencent aussi la stabilisation de la phase de dispersion. (Yu-Feng et Tian-Min ,2005) (Chang et Fogler,1994) (Pornruedee et al ,1997) et d'autres auteurs (Benayada et Rahmani ,1999) (Yu-Feng et Tian-Min ,2005) ont étudié la stabilisation des asphaltènes dans une série d'amphiphiles dérivés d'alkylbenzène pour étudier l'interaction asphaltène-amphiphile ainsi que le comportement de la stabilité des asphaltènes dans les solutions amphiphile / alcane par différentes méthodes. (Chang et Fogler,1994) (Chia-Lu et Scott ,1994) ont étudié les capacités d'une série d'amphiphiles dérivés d'alkylbenzène et de nonylphénol pour stabiliser des asphaltènes dans les solvants apolaires d'alcane ; leurs résultats prouvent que C_nphol et acide p-alkylbenzene sulfonique (C_nbsa) sont les stabilisateurs efficaces des asphaltènes dans des

solvants d'alcane. Ils ont montré aussi que la stabilisation des asphaltènes augmente avec l'acidité de l'amphiphile (Groupe principal) et la longueur de la chaîne alkyle (Stabilisation stérique). Mohamed et al ont également trouvé que la longueur de la chaîne alkyle des tensioactifs dérivés de nonylphénol éthoxylé inhibe la déposition des asphaltènes mieux que ceux ayant une chaîne alkyle courte (**Mohamed et al ,1999**). L'adsorption d'un ensemble d'amphiphiles dérivés d'alkylbenzène sur des asphaltènes a été étudiée par León et autres. Cependant, peu d'études ont été rapportées sur l'inhibition des asphaltènes des pétroles bruts, particulièrement à haute pression et les huiles à injection de gaz. Il a été constaté que particulièrement le nonylphenol stabilise bien des solutions d'asphaltènes. Deux facteurs sont importants pour la stabilisation des asphaltènes par les amphiphiles organiques : l'adsorption des amphiphiles sur les surfaces d'asphaltènes et l'établissement d'une couche alkylique stérique stable autour des molécules d'asphaltènes.

Gonzales et autres (**Hussam et al ,2004**)[,] ont étudié la péptisation des asphaltènes dans les solvants aliphatiques en utilisant divers amphiphiles, y compris l'alkyl benzène à longue chaîne, alcool alkylique, alkyl amine, et p-alkyl phénol (C_nphol).

Ces chercheurs ont montré que la polarité du groupe principal du tensioactif influe sensiblement sur la solubilisation et la stabilisation des asphaltènes. Ils ont montré que l'efficacité de ces amphiphiles sur la stabilisation d'asphaltènes dépend de plusieurs paramètres à savoir le groupe principal (tête) de l'amphiphile, la polarité, l'acidité et la longueur de chaîne du radical alkyle lié à cet amphiphile et de la quantité d'amphiphile adsorbée sur les asphaltènes. L'efficacité des amphiphiles comme stabilisateurs d'asphaltènes est contrôlé par la force des interactions asphaltènes-amphiphiles et la capacité de l'amphiphile à former une couche de stabilisation autour de particules d'asphaltènes. Ces deux caractéristiques sont fortement liées à la nature structurelle des amphiphiles (León et al , 2001).

En accord avec le modèle colloïdal thermodynamique de (Leon et Mansouri ,1987), la stabilité des asphaltènes est fonction de la concentration de l'agent péptisant dans la solution, des sites de la fraction d'asphaltènes occupée par l'agent péptisant et les conditions d'équilibre entre l'agent péptisant en solution et la surface des asphaltènes.

Références bibliographiques

-Abraham H. D. Van Nostrand Company; Incorporated: 1920. Asphalts and Allied Substances: Their Occurrence, Modes of Production, Uses in the Arts and Methods of Testing.

-Acevedo S., Castro A., Negrin J.G., Fernández A., Escobar G., Piscitelli V., Delolme F., Dessalces G. Relations between asphaltene structures and their physical and chemical properties: the rosary-type structure. Energy Fuel. 2007;21(4):2165–2175.

-Acevedo S.c., Guzmán K., Labrador H., Carrier H., Bouyssiere B., Lobinski R. Trapping of metallic porphyrins by asphaltene aggregates: a size exclusion microchromatography with high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometric detection study. Energy Fuel. 2012;26(8):4968–4977.

-Aksenov V., Titov V., Kam'yanov V. Nitrogen compounds of petroleum oils. Chem. Heterocycl. Compd. 1979;15(2):119–135.

-Albuquerque F.C., Nicodem D.E., Rajagopal K. Investigation of asphaltene association by front-face fluorescence spectroscopy. Appl. Spectrosc. 2003;57(7):805–810.

-Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G., Garcia J., Tenorio E., Torres A. Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. Energy Fuel. 2002;16(5):1121–1127.

-Andersen, S. I., Birdi, K. S., J. Colloid Interface Sci. 1991, 142, 497-502.

-Andersen, S. I., Birdi, K.S., « aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry ». Energy and Fuels, (2000), 14, 38-42.

-Andersen, S. I., Del Rio, J.M., Khvostichenko, D., Shakir, Sand Lira-Galema, C., « Interaction and solubilization of water by petroleum asphaltenes in inorganic solution, » Langmuir, (2001), 17, 307-313.

-Andersen, S. I.; Birdi, K. S. J. Colloid Interface Sci. 1991, 142, 497.

-Andersen. S.I. Speight. J. G « observations on the critical micelle concentration of asphaltenes », Energy and Fuels, (1993), 72, 1343-1344.

-Andrews A.B., Guerra R.E., Mullins O.C., Sen P.N. Diffusivity of asphaltene molecules by fluorescence correlation spectroscopy. J. Phys. Chem. 2006;110(26):8093–8097.

-Andrews A.B., McClelland A., Korkeila O., Demidov A., Krummel A., Mullins O.C., Chen Z. Molecular orientation of asphaltenes and PAH model compounds in Langmuir– Blodgett films using sum frequency generation spectroscopy. Langmuir. 2011;27(10):6049–6058.

-Anisimov, M. A.; Yudin, I. K.; Nikitin, V.; Nikolaenko, G.; Chernoustan, Asphaltene Aggregation in Hydrocarbon Solutions Studied by Photon Correlation Spectroscopy. J. Phys. Chem. 1995, 99, 9576.

-Antônio Carlos da Silva Ramos, Lilian Haraguchi, Fabio R. Notrispe, Watson Loh b, Rahoma S. Mohamed a, Journal of Petroleum Science and Engineering 32(2001) 201-216.

-Asomaning S, et A.P. Watkinson, In: AIChE Spring National Meeting 1998.

-Asomaning S., Watkinson A. Petroleum stability and heteroatom species effects in fouling of heat exchangers by asphaltenes. Heat Tran. Eng. 2000;21(3):10–16.

-B. Benayada, Z. Rahmani, Applied Energy 64 (1999) 379 - 385.

-Badre S., Goncalves C.C., Norinaga K., Gustavson G., Mullins O.C. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. Fuel. 2006;85(1):1–11.

-Balba M.T., Al-Awadhi N. et Al-Daher R. (1998). Bioremediation of oil-contaminated soil: microbiological methods for feasibility assessment and field evaluation. Journal of Microbiological Methods. 32 : 155–164.

-Barré L.; Espinat, D.; Rosenberg, E.; Scarsella, M. Rev. Inst. Fr.Pet. 1997, 52, 161.

-Bava Y.B., Gerones M., Giovanetti L.J., Andrini L., Erben M.F. Speciation of sulphur in asphaltenes and resins from Argentinian petroleum by using XANES spectroscopy. Fuel. 2019;256.

-Beens J. et Brinkman U.A.T. (2000). The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry. TrAC. Trends in Analytical Chemistry. 19:260–275.

-Behare. (April 26-May1, 1998). Compositionnal model for predicting asphaltenes flocculation. Eight international Conference on properties and phase equilibria for product and process design. Noorwijkerhout, pays-bas.

-Béhar F., Vandenbroucke. Ev. Inst. Fr. Pét, (1986), 41, 2, 173-188.

-Bello, O.; Fasesan, S.; Teodoriu, C.; Reinicke, K. Pet. Sci. Technol. 2006, 24 (2), 195-206.

-Berkaloff, C., Casadevall, E., Largeau, C., Metzger, P., Peracca, S., Virlet, J., 1983. The resistant biopolymer of the walls of the hydrocarbon-rich alga Botryococcus braunii. Photochemistry 22, 389-397.

-Bertrand J.C. et Mille G. (1989). Devenir de la matière organique exogène. Un modèle: les Hydrocarbures. Microorganismes dans les écosystèmes océaniques. Bianchi M., Marty D., Bertrand J.C., Caumette P., Gauthier M.J. et al.éds. Masson publ., Paris: 343-385.

-Bissada K.A., Tan J., Szymczyk E., Darnell M., Mei M. Group-type characterization of crude oil and bitumen. Part I: enhanced separation and quantification of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA) Org. Geochem. 2016;95:21–28.

-Borton D., Pinkston D.S., Hurt M.R., Tan X., Azyat K., Scherer A., Tykwinski R., Gray M., Qian K., Kenttämaa H.I. Molecular structures of asphaltenes based on the dissociation reactions of their ions in mass spectrometry. Energy Fuel. 2010;24(10):5548–5559.

-Boussafir, M., Gelin, F., Lallier-Verges, E., Derenne, S., Bertrand, P., Largeau, C. (1995). Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, (U.K):.Source organisms, preservation processes and origin of microcycles. Geochimca et Cosmochimica Acta 59, 3731-3747.

-Boussingault J. Annales de Chimie et de Physique; 1837. Mémoire sur la composition des bitumes.

-Burya, Y. G.; Yudin, I. K.; Dechabo, V. A.; Kosov, V. I.; Anisimov, M. A. Lightscattering Study of Petroleum Asphaltene Aggregation. Appl. Opt. 2001, 40 (24), 4028.

-Butz, T., Oelert. H.H., Fuel 1995 74, 1671-1676.

-Carbognani. I.; Orea. M.; Fonseca. M. Energy & Fuels 1999, 13, 351.

-Carl E. Haskett, Michel Tartera, "A practical solution to the problem of asphaltene deposits HASSI MESSAOUD Field, ALGERIA, Journal of Petroleum Technology 2014.

-Carnahan N.F., Energy & Fuels 1999, 13, 309-314.

-Carnahan, N. F., J. L. Salager, R. Anton, and A. Davila, Energy & Fuels 1999, 15(2), 309.

-Cerniglia C.E. (1992). Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Biodegradation .3:351–368 Chem. Res. 28. 1989 1731 – 1735.

-Chen C., Guo J., An N., Pan Y., Li Y., Jiang Q. Study of asphaltene dispersion and removal for high-asphaltene oil wells. Petrol. Sci. 2012;9(4):551–557.

-Chia-Lu Chang and H. Scott Fogler, Langmuir 1994, 10, 1749-1757.

-Christian Stachowiak, Jean-Romain Viguie, Jean-Pierre E. Grolier, and Marek Rogalski, Langmuir 2005, 21, 4824 – 4829.

-Clarke P. F., Pruden B. B Fuel sci. Technol. Int., (1994), 14, 117.

-Colombano, S., V. Guerin, A. Saada, D. Hiez et H. Bomer. (2008). Journée technique d'information et de retour d'expérience de la gestion des sols pollués. Les Diagnostiques Objectifs, enjeux & moyens. IN Gouvernement de France, ministère de l'Écologie, du Développement durable et de l'Énergie. http://www.developpementdurable.gouv.fr/IMG/pdf/etude de cas TAUW.pdf.

-DeCanio S.J., Nero V.P., DeTar M.M., Storm D.A. Determination of the molecular weights of the Ratawi vacuum residue fractions—a comparison of mass spectrometric and vapour phase osmometry techniques. Fuel. 1990;69(10):1233–1236.

Derenne, S., Largeau, C., Tribovillard, N.P., Lallier-Verges, E., Dessort, D., and Connan, J., 1999. Spectroscopic kinetic and pyrolytic studies of kerogen from the dark parallel laminae facies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). Organic Geochemistry 30, 39-56.

-Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., Rousseau, B., 1991. Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae : origin of ultralaminae. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 1041-1050.

-Dickie J.P., Yen T.F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. Anal. Chem. 1967;39(14):1847–1852.

-Djendara A., Bouhadda Y., Fergoug T., Djabeur M., Bellil A. Characterisation of an algerian asphaltene by 1H and 13C CPMAS NMR, DEPT and ESI mass spectroscopy. Egypt. J. Petrol. 2021;30(2):17–22.

-DN. Madge, W. N. Garner., Minerals Engineering 20 (2007).387-394.

-Durand E., Clemancey M., Lancelin J.-M., Verstraete J., Espinat D., Quoineaud A.-A. Effect of chemical composition on asphaltenes aggregation. Energy Fuel. 2010;24(2):1051–1062.

-Durand, B., Monin, J.C., 1980. Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 113-142.

-Durand, B., 1980. Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 13-33.

-Dutta Majumdar R., Gerken M., Mikula R., Hazendonk P. Validation of the Yen–Mullins model of Athabasca oil-sands asphaltenes using solution-state 1H NMR relaxation and 2D HSQC spectroscopy. Energy Fuel. 2013;27(11):6528–6537.

-Escobar M., Márquez G., Azuaje V., Da silva A., Tocco R. (2012). Use of biomarkers, porphyrins, and trace elements to assess the origin, maturity, biodegradation, and migration of Alturitas oils in Venezuela. Fuel . 97: 186-196.

-Escobedo J. et Mansoori G.A. Society of petroleum Productionand Engineering, (1995), 10, 115.

-Esmaeilzadeh, F.; Mowla, D.; Asemani M. In Proceedings of the 2006 SPE Annual technical Meeting; SPE (Society of Petroleum Engineers): Richardson, TX, 2006; SPE Paper 102049.

-Espinat, D.; Ravey, J. C. Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, LA, Mar 2-5, 1993; Paper SPE 25187.

-Estrella Rogel, Langmuir 2002, 18, 1928-1937.

-F. Trejo, J. Ancheyta, G. Centeno, G. Marroquin. Science direct. Catalysis today 109 (2005) 178-184.

-Faure. A, Thèse de doctorat (1994), E. N. S. P. M.

-Ferwon K.A., Svrek W., Mehrottra A.K. Ind. Eng.chem.res., 1999, 32, 955.

-Fotland P., Afindsen H. Fadnesh. Fluid phase equilibria, (1993), 82, 157.

-Friedlingstein, P. et al., 2022. Global Carbon Budget 2022. Earth Syst. Sci. Data, 14(11): 4811-4900.

-G. Gonzalèz, A. Middea, Colloids Surf. 52 (1991) 207.

-Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A., 2000. Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in recent sediments of the Danube Delta (northwestern Black Sea). Organic Geochemistry 31, 1663-1683.

-Gharbi K., Benyounes K., Khodja M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: a literature review. J. Petrol. Sci. Eng. 2017;158:351–360.

-Goldman R., Enewold L., Pellizzari E., Beach J.B., Bowman E.D., Krishnan S.S. et Shields P.G. (2001). Smoking increase carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in human lung tissue. Cancer Res. 61(17): 6367–6371.

-Goncharov A., Krivtsov E., Sviridenko N., Golovko A. Changes in the composition of resins and asphaltenes of high-sulfur vacuum residues during the cracking process. AIP Conf. Proc. 2019;2167(1):020115.

-Groenzin H., Mullins O. Molecular sizes of asphaltenes from different origin. Energy Fuels. 2000;14(677)

-Groenzin H., Mullins O., Eser S., Mathews J., Yang M., Jones D. Asphaltene molecular size for solubility subfractions obtained by fluorescence depolarization. Energy Fuels. 2003;17:498.

-Groenzin H., Mullins O.C. Molecular size and structure of asphaltenes. Petrol. Sci. Technol. 2001;19(1-2):219–230.

-Guerra R.E., Ladavac K., Andrews A.B., Mullins O.C., Sen P.N. Diffusivity of coal and petroleum asphaltene monomers by fluorescence correlation spectroscopy. Fuel. 2007;86(12-13).

-Hammani A., K. A. Ferworm, J. A. Nighswander, S. Overa, and E. Stange. Pet. Sci. Technol. 16 (3-4), 227, (1998)

-Harayama Shigeaki, Kishira Hideo, Kasai Yuki et Shutsubo Kazuaki.(1999). Petroleum biodegradation in marine environments. J. Molec. Microbiol. Biotechnol. 1(1): 63-70.

-Haritash A.K. et Kaushik C.P. (2009). Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. Journal of Hazardous Materials. 169: 1–15.

-Hassanshahian M. et Cappello S. (2013). Crude oil biodegradation in the marine Environments. Biodegradation - Engineering and Technology .<u>http://dx.doi.org/10.5772/55554</u>

-Headen T.F., Boek E.S., Skipper N.T. Evidence for asphaltene nanoaggregation in toluene and heptane from molecular dynamics simulations. Energy Fuel. 2009;23(3):1220–1229.

-Herzogp, « *Macrostructure des asphaltènes de pétrole brut en milieu naturel et en solution »*. *E. Technip*(*1999*), *Paris, france*.

-Hilda Parra-Barraza, Daniel Hernandez-Montiel, Jaime Lizardi, Javier Hernandez, Ho, B., Briggs, D.E., Colloids Surf., 1982, A 4, 285.

-Ho, B.; Briggs, D. E. Colloids Surf. 1982, 4, 285.

-Hong E, Paul Watkinson, Fuel 83 (2004), 1881-1887.

-Horst Laucaux, Iradj Rahimian, Thorsten Butz, Fuel Processing Technology 67 (2000).

-Hosseinpour N., Khodadadi A.A., Bahramian A., Mortazavi Y. Asphaltene adsorption onto acidic/basic metal oxide nanoparticles toward in situ upgrading of reservoir oils by nanotechnology. Langmuir. 2013;29(46):14135–14146.

-Hotier G. Robin M. « Action de divers diluants sur les produits pétroliers lourds : mesure, interprétation et prévision de la floculation des asphalttènes » (Révue I.F.P.), (1983), vol 38.

-Hotier. G, thèse de doctorat E. N. S. P. M (1982).

-Huc, A.Y., 1980. Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 445-474.

-Hunt, J.M., 1996. Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd Edition. Freeman, New York.

-Hussam H. Ibrahim and Raphael O. Idem, Energy & Fuels 2004, 18, 1038-1048.

-Hussam H. Ibrahim and Raphael O. Idem, Energy & Fuels 2004, 18, 743-754.

-Ibrahim H.H., Idem R.O. Interrelationships between asphaltene precipitation inhibitor effectiveness, asphaltenes characteristics, and precipitation behavior during n-heptane (light paraffin hydrocarbon)-induced asphaltene precipitation. Energy Fuel. 2004;18(4):1038–1048.

-Jianxin Wang and Jill S. Buckley, Energy & Fuels 2003, 17, 1445-1451.

-José A. Calles, Javier Dufour, Javier Marugán, José Luis Peña, Raúl Giménez-Aguirre and Daniel Merino-García, Energy & Fuels 2008, 22(2),763-769.

-Karimi A., Qian K., Olmstead W.N., Freund H., Yung C., Gray M.R. Quantitative evidence for bridged structures in asphaltenes by thin film pyrolysis. Energy Fuel. 2011;25(8):3581– 3589.

-Keil, R.G., Montlucon, D.B., Prahl F.G., Hedges J.I., 1994. Sorptive preservation of labile organique matter in marine sediments. Nature 370, 549-552.

-Kennish M.J. (2001). Practical handbook of marine science, 3rd edition CRCP press, Boca Raton, FL (USA), 879 p.

-Khashayar Rastegari, William Y. Svrcek, and Harvey W. Yarranton, Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 6861-6870.

-Kim, S.T., Boudh-Hir, M.E., Mansoori G.A., The role of asphaltene in wettability reversal. Proc. Annu. Conv., Soc. Pet. Eng. (paper SPE 20700) 1990.

-Kunlei Liu, Wenjun Han, Wei-Ping Pan et John T. Riley. (2001). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from a coal fired pilot FBC system. J. Hazard. Mater. 84: 175–188

-Kuszinski. J, Thèse d'état (1985), université de haute Alsace.

-Lamia Goual and Abbas Firoozabadi., AIChE journal, 2004, Vol 50, N°2, P.470 - 479

-Lang. C. L, Fogler. H. C (1994), Langmuir, 10, 1758-1766.

-Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Kadouri, A., Sellier N., 1986. Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRBA) isolated from extant alga Botryococcus braunii. Mechanism of formation and structure of Torbanite. Organic Geochemistry 10, 10231032.

-Lefebvre G., 1978. Chimie des hydrocarbures. Puplication de l'Institut Français du Pétrole. 284 p.

-Leon O., Rogel E., Espidel J., Torres G. Asphaltenes: structural characterization, selfassociation, and stability behavior. Energy Fuel. 2000;14(1):6–10.

-Leontaritis, K.J., Kawanaka, S., Mansouri, G.A., Preprints from ACS Symposium on Advances in Oil Field Chemistry, Toronto, Canada. June 1988.

-Leontaritis, K.J., Mansouri, G.A., SPE Int. Symposium. Oilfield. Chem.; Paper SPE Technol. 16 (3-4), 227, (1998).

-Li D.D., Greenfield M.L. High internal energies of proposed asphaltene structures. Energy *Fuel.* 2011;25(8):3698–3705.

-Lian, H. R. Lin and T. F. Yen, Fuel, 73 (3), 423 (1994).

-Liu J., Zhao Y., Ren S. Molecular dynamics simulation of self-aggregation of asphaltenes at an oil/water interface: formation and destruction of the asphaltene protective film. Energy Fuel. 2015;29(2):1233–1242.

-Liu P., Shi Q., Chung K.H., Zhang Y., Pan N., Zhao S., Xu C. Molecular characterization of sulfur compounds in Venezuela crude oil and its SARA fractions by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy Fuel. 2010;24(9):5089–5096.

-Loeber, L.; Muller. G.; Morel, J.; Sutton O. Fuel 1998. 77. 1443.

-Long R.B., Bunger D.W., Linc. Adv. Chem. Ser. (1981), 17, 195.

-Lundanes E., Greibrokk T. Separation of fuels, heavy fractions, and crude oils into compound classes: a review. J. High Resolut. Chromatogr. 1994;17(4):197–202.

-M. A. Fahim, T. A. Al-Sahhaf, and A. S. Elkilani, Ind. Eng. Chem. Res. 2001, 40, 749 2756.

-M. D. Lobato, J. M. Pedrosa, A. R. Hortal, Bruno Martinez-Haya, R. Lebron-Aguilar, S. Lago, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 298 (2007) 72 - 79.

-Macmillan D.J., Tackett J.R J.E., Jesee M.A Monger-Mc Clure T.G. Inst. Symposium on oildfield chemistry, Sam antonio, feb 14th 1995.

-Majumdar R.D., Montina T., Mullins O., Gerken M., Hazendonk P. Insights into asphaltene aggregate structure using ultrafast MAS solid-state 1H NMR spectroscopy. Fuel. 2017;193:359–368.

-Maruska. H. P, Rao. B. M. L, Fuel svi and techn., (1987), 5 (2), 119-168.

-Mastrangelo G, E Fadda, et V Marzia. (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man. Environ. Health Perspect. 104(11):1166–1170.

-Mayer, L.M., 1994. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentration in soils and sediments. Chemical Geolology 114, 347-363.

-Miller J., Fisher R., Thiyagarajan P., Winans R., Hunt J. Subfractionation and characterization of Mayan asphaltene. Energy Fuel. 1998;12(6):1290–1298.

-Mitchell. D.L, Speight. J.G, Fuel (1973), 52, 149-152.

-Mitra-Kirtley S., Mullins O.C., Van Elp J., George S.J., Chen J., Cramer S.P. Determination of the nitrogen chemical structures in petroleum asphaltenes using XANES spectroscopy. J. Am. Chem. Soc. **1993**;115(1):252–258.

-Mitra-Kirtley S., Ralston C., Mullins O. 1996. A Small Population of 1 to 3 Fused-Aromatic Ring Moieties in Asphaltenes.

-Mohamed, R. S.; Loh, W.; Ramos, A. C. S.; Delgado, C. C.; Almeida, V. R. Reversibility and inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils. Pet. Sci. Technol. 1999, 17 (7 and 8), 877–896.

-Mongenot, T., Boussafir, M., Derenne, S., Lallier-Verges, E., Largeau, C., and Tribovillard, N.P., Arbey, F., Lallier-Verges, E., Derenne, S., Pichon, R., Largeau, C., Dessort, D., Connan, J., 2000. Comparative studies of a high resolution sampling of the different facies of the organic-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura): petrographic and bulk geochemical approach. Extent and origin of interfacies and intrafacies variations. Bulletin de la Société Géologique de France 171, 1, 23-36.

-Mongenot, T., Riboulleau, A., Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Pouet, Y., Baudin, F., and Largeau, C., 2001. Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O-rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil shales, Russia). Organic Geochemistry 32, 199-203.

-Moschipediss. S. E, Speight. J. G. (1976), Fuel, 55, 187.

-Mousavi-Dehghani, S.A., Riazi, M.R., Vafaie-Sefti, M., Mansoori G.A., J. Pet. Sci. Eng 42. 2004. 145-156.

-Mullins O.C., Martínez-Haya B., Marshall A.G. Contrasting perspective on asphaltene molecular weight. This comment vs the overview of AA Herod, KD Bartle, and R. Kandiyoti. Energy Fuel. 2008;22(3):1765–1773.

-Mullins, O.C., Sceu, E.Y., Hammani, A., Marshall, A.G., « Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. 2007, XXI, P.669.

-Murgich J., Rodríguez J., Aray Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. Energy Fuel. 1996;10(1):68–76.

-Murzakov, R.M., Sabanenkov, and Z.I. and Syunyaev, Z. I. Khim. Tekhnol. Topl. Masel, 10, 40, 1981.

-Neff J.M. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: source, fates and biological effects. Applied Science Publishers LTD.262p.

-Neilson, B. B.; Svrcek, W. Y.; Mehrotra, A. K. Effects of Temperature and Pressure on Asphaltene Particle Size Distributions in Crude Oils Diluted with n-Pentane. Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 1324.

-Nikhil B. Joshi, Oliver C. Mullins, Abul Jamaluddin, Jefferson Creek, and Jim Mc Fadden, Energy & Fuels 2001, 15, 979-986.

-O. León, E. Contreras, E. Rogel, G. Dambakli, J. Espidel, and S. Acevedo, Fuels 2001, 15, 1028-1032.

-O. León, E. Rogel, J. Espidel, and G. Torres, Energy & Fuels 2000, 14, 6-10.

-Pacheco-Sánchez J., Alvarez-Ramirez F., Martínez-Magadán J. Morphology of aggregated asphaltene structural models. Energy Fuel. 2004;18(6):1676–1686.

-Papirer. E, Kuczinski., J, Siffert. B (1985), Fuel, 64, 283-285.

- Papirer. E, Kuczinski., J, Siffert. B (1987), Fuel, 66, 1691-1693.

-Pelet, R., 1980. Evolution géochimique de la matière organique. In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 475-499.

-Peng J., Tang G.-Q., Kovscek A. Oil chemistry and its impact on heavy oil solution gas drive. J. Petrol. Sci. Eng. 2009;66(1-2):47–59.

-Pfeiffer J. Ph, and Saal R.N. J « asphaltic bitumen as colloid system » J.Pys. Colloid Chem., (1940), 44.

-Pfeiffer J.P., Saal R. Asphaltic bitumen as colloid system. J. Phys. Chem. 1940;44(2):139–149.

- Pfeiffer. J. P, Saal. R. N. J, J. Phys. Chem, . (1944), 44, 139.

-Pollack S.S., Yen T.F. Structural studies of asphaltics by X-ray small angle scattering. Anal. *Chem.* **1970**;42(6):623–629.

-Pomerantz A.E., Hammond M.R., Morrow A.L., Mullins O.C., Zare R.N. Asphaltene molecular-mass distribution determined by two-step laser mass spectrometry. Energy Fuel. 2009;23(3):1162–1168.

-Pomerantz A.E., Wu Q., Mullins O.C., Zare R.N. Laser-based mass spectrometric assessment of asphaltene molecular weight, molecular architecture, and nanoaggregate number. Energy Fuel. 2015;29(5):2833–2842.

-Pornruedee Permsukarome, Chialu Chang, and H. Scott Fogler, Ind. Eng. Chem. Res, 1997, 36, 3960-3967.

-R.B. de Boer, K. Leerlooyer, M.R.P. Eigner, A.R.D. van Bergen, S.P.E 24987 (1995) 55.

-Rahoma S. Mohamed a, Journal of Petroleum Science and Engineering 32(2001) 201-216.

-Rahoma S. Mohamed and Antonio C. S. Ramos., Energy & Fuels 1999, 13, 323-327.

-Reichert C., Fuhr B.J., Klein L.L Journal of canadian Petroleum technology, (1986), 25, 33.

-Rhoads, D. H., Morse, J. W., 1971. Evolutionary and ecology signification of oxygen deficient marine basins. Lethaia 4, 413-428.

-Riazi, M.R., Distribution model for properties of hydrocarbon-plus fractions. Ind. Eng. Chem. Res. 28. 1989 1731 – 1735.

-Riboulleau, A., Derenne, S., Largeau, C., Baudin, F., 2001. Origin of contrasting features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian Platform). Organic Geochemistry 32, 647–665.

-Rogacheva O.V., Gimaev R. N., Gubazdulin V.Z (1979), Neft. I Gaz. Trad IFP. Nº4,41-45.

-Rogacheva, O. V.; Gimaev, R. N.; Gudaidullin, V. Z.; Danil'yan, T. D. Colloid J. USSR 1980, 42, 490.

-Rogel, E. Leon, O., Torres, G. Espidel, J., « Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements », Fuel, (2000), 79, 1389-1394.

-Ronaldo G. dos Santos, Rahoma S., Mohamed, Antonio C. Bannwart, Watson Loh, Journal of petroleum science end Engineering 51 (2006) 9-16.

-Ronaldo Herrera Urbina, Miguel A. Valdezd, Fuel 82(2003) 869-874.

-Rudrake A., Karan K., Horton J.H. A combined QCM and XPS investigation of asphaltene adsorption on metal surfaces. J. Colloid Interface Sci. 2009;332(1):22–31.

-Ruiz-Morales Y. HOMO– LUMO gap as an index of molecular size and structure for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and asphaltenes: a theoretical study. I. J. Phys. Chem. 2002;106(46):11283–11308.

-Ruiz-Morales Y. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Springer; 2007. Molecular orbital calculations and optical transitions of PAHs and asphaltenes; pp. 95–137.

-Ruiz-Morales Y., Mullins O.C. Coarse-grained molecular simulations to investigate asphaltenes at the oil–water interface. Energy Fuel. 2015;29(3):1597–1609.

-Sabbah H., Morrow A.L., Pomerantz A.E., Zare R.N. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes. Energy Fuel. 2011;25(4):1597–1604.

-Sallé, C., Debyser, J., 1976. Formation des gisements de pétrole, étude des phénomènes géologiques fondamentaux. ed. Technip Paris.

-Santos Silva H., Alfarra A., Vallverdu G., Bégué D., Bouyssiere B., Baraille I. Asphaltene aggregation studied by molecular dynamics simulations: role of the molecular architecture and solvents on the supramolecular or colloidal behavior. Petrol. Sci. 2019;16(3):669–684.

-Sato S., Takanohashi T., Tanaka R. Molecular weight calibration of asphaltenes using gel permeation chromatography/mass spectrometry. Energy Fuel. 2005;19(5):1991–1994.

-Schabron J.F., Rovani J.F., Jr., Sanderson M.M., Loveridge J.L., Nyadong L., McKenna A.M., Marshall A.G. Waxphaltene determinator method for automated precipitation and redissolution of wax and asphaltene components. Energy Fuel. 2012;26(4):2256–2268.

-Schneider M.H., Andrews A.B., Mitra-Kirtley S., Mullins O.C. Asphaltene molecular size by fluorescence correlation spectroscopy. Energy Fuel. 2007;21(5):2875–2882.

-Schuler B., Meyer G. D PenÄ a, OC Mullins, L Gross. J. Am. Chem. Soc. 2015;137:9870.

-Selley, R.C., 1998. Elements of petroleum geology, second edition, Academic press, San Diego.

-Sharma A., Groenzin H., Tomita A., Mullins O.C. Probing order in asphaltenes and aromatic ring systems by HRTEM. Energy Fuel. 2002;16(2):490–496.

-Sheremata J.M., Gray M.R., Dettman H.D., McCaffrey W.C. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. Energy Fuel. 2004;18(5):1377–1384.

-Sheu, E. Y.; Storm, D. A.; De Tar, M. M. J. Non-Cryst. Solids 1991, 131-133, 341-347.

-Sheu. E. Y, de TAR. M.M, storm. D.A (1994), Fuel, vol 73, n°1; 45.

-Shi Q., Hou D., Chung K.H., Xu C., Zhao S., Zhang Y. Characterization of heteroatom compounds in a crude oil and its saturates, aromatics, resins, and asphaltenes (SARA) and non-

basic nitrogen fractions analyzed by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy Fuel. **2010**;24(4):2545–2553.

-Siffert. B, Kuszinski. J, Papirer. E (1990), J. colloid interface sci., vol 135, n°1.

-Sinninghe, Damsté, J.S., De Leeuw, J.W., 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. Organic Geochemistry 16, 1077-1101.

-Sinninghe, Damsté, J.S., Kohnen, M.E., Horsfield, B., 1998. Origin of low-molecular-weight alkylthiophenes in pyrolysates of sulphur-rich kerogens as revealed by micro-scale sealed vessel pyrolysis. Organic Geochemistry 29, 1891-1903.

-Sirota, E. B. Pet. Sci. Technol. 1998, 16, 415.

-Sjöblom J., Simon S., Xu Z. Model molecules mimicking asphaltenes. Adv. Colloid Interface Sci. 2015;218:1–16.

-Soleymanzadeh A., Yousefi M., Kord S., Mohammadzadeh O. A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation. J. Pet. Explor. Prod. Technol. 2019;9(2):1375–1396.

-Speight J. Petroleum Asphaltenes-Part 1: asphaltenes, resins and the structure of petroleum. Oil Gas Sci. Technol. 2004;59(5):467–477.

-Speight J., Moschopedis S. Some observations on the molecular nature of petroleum asphaltenes. Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.; (United States) 1979:24. (CONF-790917-(Vol. 24)(No. 4)).

-Speight J.G, Alberta Res. Conc. Inf. Ser., (1978), 81, 32 [46] Blazek, Sebor. G, Fuel, vol 73, (1994) n°5, 695.

-Speight J.G. CRC Press; 2006. The Chemistry and Technology of Petroleum.

-Speight J.G. Gulf Publishing company Houston; Texas: 2009. Enhanced Recovery Methods for Heavy Oil and Tar Sands.

-Speight, J. G.; Wernick, D. L.; Gould, K. A.; Overfield, R. E.; Rao, B. M. L.; Savage, D. W. Rev. Inst. Fr. Pet. **1985**, 40, 51.

-Speight. J. G.R.B, Trowbridge. T. D, Fuel, (1984), 63, 612-620.

-Speight.J. G, A. C. S, Div. Pet. Chem., (1986), 31 (4), 818-825.

-Stankiewikz A.B., M.D., Flannery, N.A. Fuex, G. Broze, J.L., Couch, S.T. Dubey, S.D. dans "Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. 2007, XXI".

-Stratiev D., Shishkova I., Tankov I., Pavlova A. Challenges in characterization of residual oils. A review. J. Petrol. Sci. Eng. 2019;178:227–250.

-Sudip K. Samanta, Om V. Singh et Rakesh K. Jain. (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons: environmental pollution and bioremediation. TRENDS in Biotechnology. 20(6):243-248.

-Suryanarayana. I, Rao. K. V, Duttachaudhy. S. R, Subrahmanyam.B, saikia. B. K (1990), Fuel, vol 69, 1546.

-Syakti A.D. (2004). Biotransformation des hydrocarbures pétroliers et effets sur les acides gras phospholipidiques de bactéries hydrocarbonoclastes marines. Thèse de doctorat, (Aix Marseille III), Marseille, France.

-Szewczyk V « Modélisation thermodynamique compositionnelle de la floculation des bruts asphalténiques » Technip, Paris (1997).

-Szewczyk, V.; Behar, F.; Behar, E.; Scarsella, M. Rev. Inst. Fr. Pet. 1996, 51, 575.

-Tissot B.P. et Welte D.H. (1984). Petroleum formation and occurrence. A new approach to oil and gas exploration. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg. pp 120-128.

-Tissot, B., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edition, Springer Verlag Berlin.

-Tribovillard N., 1997. Sulphur-rich organic matter from bituminous laminites of Orbagnoux (France, Upper Kimmeridgian). The role of early vulcanization. Bulletin de la Société Géologique de France 168, 3, 331-341.

-U. of Michigan, C.L. Chang, H.S., Fogler, SPE 25185 (1993) 339.

-Ungerer P., Rigby D., Leblanc B., Yiannourakou M. Sensitivity of the aggregation behaviour of asphaltenes to molecular weight and structure using molecular dynamics. Mol. Simulat. 2014;40(1-3):115–122.

-Valerie Czewczyk., « Modélisation thermodynamique compositionnelle de la floculation des bruts asphalténiques », Thèse, INPL, Nancy (1997).

-Van Krevelen, D. W., 1961. Coal, Elsevier Ed, Amsterdam.

-Voloshin A. I.; Ragulin, V. V.; Telin, A. G. Addition of Solvents. In Proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry; SPE (Society of Petroleum Engineers): Richardson, TX, 2005; SPE Paper 93128.

-Wakleham S.G., Schaffner C. et Giger W. (1980a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments-I. Compounds having anthropogenic origins. Geochim.Cosmochim. Acta 44,403-413.

-Wakleham S.G., Schaffner C. et Giger W. (1980b). Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments-II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis. Geochim.Cosmochim. Acta 44,415-429.

-Wang Z., Hu J., Shui H., Ren S., Wei C., Pan C., Lei Z., Cui X. Study on the structure and association of asphaltene derived from liquefaction of lignite by fluorescence spectroscopy. Fuel. 2013;109:94–100.

-Wargadalam V.J., Norinaga K., Iino M. Size and shape of a coal asphaltene studied by viscosity and diffusion coefficient measurements. Fuel. 2002;81(11-12):1403–1407.

-Waxman M.H., DEEDS C.T. Closman P.J. 55 th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, Texas, Sep.21-24, SPE, (1980), Paper n° 9510.

-Yang C, et al. Investigation of physicochemical and rheological properties of SARA components separated from bitumen. Constr Build Mater 2020;235.

-Yana Jian, Wanga Lei, Fub Peter P., et Yu Hongtao . (2004). Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. Mutat Res. 557(1): 99–108. doi:10.1016/j.mrgentox.2003.10.004.

-Yarranton H.W., Hussein H., Masliyah J.H. Water-in-hydrocarbon emulsions stabilized by asphaltenes at low concentrations. J. Colloid Interface Sci. 2000;228(1):52–63.

-yarranton, H. W.; Alboudwarej, H.; Jakher, R. Ind. Eng. Chem. Res. 2000, 39, 2916.

- Yen T.F Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints, (1979), 24, 901.

-Yen T. F Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints, (1990), 35, 314.

-YEN T. In: Asphaltenes: Types and Sources. Structure and Dynamics of Asphaltenes. Mullins O.C., Sheu E.Y., editors. Plenum Press; New York: 1998.

-Yen T.F amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints, (1972), 17, 102.

-Yen T.F., Chilingarian G.V. Vol. 2. Part B. Elsevier; 2000. (Asphaltenes and Asphalts).

-Yu-Feng Hu and Tian-Min Guo, Langmuir 2005, 21, 8168-8174.

-Zajac G., Sethi N., Joseph J. Molecular imaging of petroleum asphaltenes by scanning tunneling microscopy: verification of structure from 13C and proton nuclear magnetic resonance data. Scanning Microsc. 1994;8(3):4.

-Zang, X., Van Heemst, J.D.H., Dria, K.J., Hatcher, P.G., 2000. Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediments. Organic Geochemistry 31, 679-695.

-Zhao S., Kotlyar L.S., Sparks B.D., Woods J.R., Gao J., Chung K.H. Solids contents, properties and molecular structures of asphaltenes from different oilsands. Fuel. 2001;80(13):1907–1914.

CHAPITRE II : Techniques d'investigation et modèles

II.1 Introduction

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer le seuil de floculation des asphaltènes. Ce dernier est défini comme étant la quantité minimale d'un certain floculant qu'il faut ajouter à une quantité déterminée de produit pétrolier, pour provoquer le début de la floculation des asphaltènes. Le seuil a été mis en évidence par la méthode de transmission de la lumière à 180° pour la quasi-totalité des cas étudiés et par Réfraction pour un seul cas en utilisant un refractomètre Laurent. Pour ce qui est de la caractérisation structurale seules la spectroscopie infrarouge IR et la résonance magnétique nucléaire RMN ont été utilisées. Les principes de bases de toutes ces techniques seront rappelés dans ce chapitre et la relation et l'adaptation avec la caractérisation des asphaltènes soulignées au moment opportun.

II.2 Interaction lumière matière

Quand un système est irradié par un faisceau de lumière monochromatique, les phénomènes suivants sont observés :

- Transmission : passage simple de la lumière à travers le système sans déviation ;
- Réfraction : passage avec changement d'angle d'incidence ;
- Réflexion : la lumière est réfléchie dans une direction précise après impact à la surface du système ;
- Diffusion : la lumière incidente est réfléchie dans toute les directions de l'espace ;
 Tous ces phénomènes s'accompagnent d'Absorption d'énergie et la conversion d'une partie de cette énergie lumineuse en énergie thermique.



Figure 24: Schéma du phénomène de diffusion de la lumière

La transmission est surtout observée chez les systèmes transparents ayant un grand degré de dispersion moléculaire ou ionique comme par exemple la plupart des liquides, les gaz et les systèmes amorphes et cristallins. La réfraction et la réflexion de la lumière sont toujours observées dans les systèmes micro-hétérogènes (milieu opaque par rapport à l'eau). Pour les systèmes colloïdaux comme le cas des solutions asphalténiques diluées, la diffusion de la lumière est la principale caractéristique car le rayonnement incident subit la dispersion par les particules de tailles nanométriques accentuée par l'absorption électronique par les différentes molécules aromatiques (Stéphane,2008) (Kallevik,2000).

II.2.1 Phénomènes d'absorption

II.2.1.1 Absorption

Quand la lumière traverse un milieu homogène, une partie de celle-ci est absorbée par le système ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu. L'absorbance, *A*, mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse.

Il s'agit d'une grandeur sans unités qui s'appelle aussi la densité optique, et qui représente le rapport entre l'intensité de la lumière incidente I_0 qui traverse le milieu à une longueur d'onde λ , et l'intensité de la lumière transmise I.

$$A = log \frac{I_0}{I}$$

Loi de Bouguer

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant un milieu homogène d'épaisseur, I. L'intensité transmise I par un milieu homogène est proportionnelle à l'intensité incidente I_0 . Le rapport des intensités est défini comme étant la transmittance, T:

$$T=\frac{I}{I_0}$$

Pour une substance et une longueur d'onde λ données, le changement subit par l'intensité rayonnante *I* en fonction de la longueur du trajet optique *l*, est définit par la relation :

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -k \int_{0}^{l} dl$$

où K est une constante de proportionnalité. En intégrant cette équation, on obtient :

$$\ln\frac{I}{I_0} = -kl$$

Ce qui conduit à :

$$A = -\log T = al$$

qui constitue la loi de Bouger ou de Lambert pour une concentration constante en matière absorbante (Pierre Bouguer,1729).

Loi de Beer-Lambert

En 1852, August Beer (Atkins ,1982) propose une équation reliant l'absorbance à la concentration d'une substance en solution, énoncée de la manière suivante :

$$A = -\log T = Bc$$

Ou c représente la concentration de la solution étudiée. La combinaison des équations de Beer et de Lambert permette d'obtenir la loi de Beer-Lambert :

$$A = \left(log \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon lc$$

Le coefficient d'absorption ε ou d'extinction est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, il dépend de λ utilisée, de la nature de solvant et de la température. La loi est vérifiée dans un domaine limité de l'absorbance, généralement entre 0 et 2 et pour des concentrations $\leq 10^{-2}$ M. Tout changement de l'absorbance en fonction de la concentration est une indication d'un changement de comportement du système, en raison d'une augmentation d'interactions intermoléculaires qui peuvent mener à l'agrégation des molécules ou leurs dépositions.

II.2.2 Spectrophotométrie (PIR /UV visible)

La spectroscopie proche infrarouge *PIR* permet d'étudier la dispersion de la lumière par des agrégats ou des particules en solution sans se soucier des perturbations dues aux phénomènes d'absorption électroniques qui se réduisent aux états vibrationnels. Seules la taille et le nombre de particules par volume ont un effet notoire sur l'intensité de la lumière transmise comme le stipule la loi de Rayleigh. L'absorbance mesurée devrait être compatible avec l'expression suivante :

Ce qui implique que l'absorbance observée d'un système floculé devrait être entièrement attribuable au rayonnement diffusé. La spectrophotométrie *PIR* a trouvé une utilisation répandue dans la détermination de propriétés physico-chimiques de pétroles bruts et de matériaux relatifs y compris les asphaltènes (Mullins,1990)(Blanco et al,2001)((Kelly et al ,1990) (Ku et Chung,1990) (Hidajat et Chong ,2000)(Aske et al ,2002) (Aske et Kallevik,2002) (Altamirano,1986) (Sharma et al,2000) (Hotier et Robin,1983).

II.3 Détermination du seuil de la floculation

La *Figure II.2* montre une allure typique de l'évolution de l'absorbance lumineuse, A, des solutions asphaltiques dans le toluène en fonction du volume de n-heptane ajouté par la méthode de spectrophotométrie *PIR* (León et al ,2000). Les valeurs de A diminuent au départ en raison de l'effet de la dilution, puis après l'addition d'une certaine quantité d'heptane, A augmenté brusquement à cause de la formation de particules agrégées de plus grandes dimensions qui diffusent et absorbent la lumière. Le minimum est interprété comme le début de la floculation. En effet, au seuil de la floculation le rayonnement électromagnétique devrait être obstrué par l'agrégat formé de plus grande taille que les espèces non agrégées de départ et par conséquent l'intensité de la lumière transmise diminuera (Lobato et al ,2007). A ce stade, ce qui important de relever est le seuil de floculation SF qui est identifié au rapport V_F/V_D ou $V_F/(V_F+V_D)$ ou V_D est le volume de solvant dispersant utilisé et V_F le volume de l'additif floculant au seuil de floculation SF. Ainsi, des paramètres tels que ϕ_D et ϕ_F sont déduits pour accéder au coefficient de solubilité dont l'expression change selon le modèle thermodynamique adopté.

$$\phi_D = \frac{V_D}{V_D + V_F} = \frac{1}{P+1}$$
$$\phi_F = \frac{V_F}{V_F + V_D} = \frac{P}{P+1}$$

Avec :

$$P = V_F / V_D$$

 V_D = volume de départ du dispersant

 V_F = volume de floculant au SF



Figure 25 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à une solution d'asphaltènes (Hotier et al ,1983).

II.4 La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) fut découverte dans la matière condensée à la fin de 1945 par deux équipes américaines : groupe de Purcell et celui de Bloch. Le principe de la RMN trouve ses bases théoriques dans les propriétés de la matière résultant de la mécanique quantique. En effet, en première approximation, on assimile le noyau de tout atome à une particule sphérique tournant autour d'un axe, mouvement auquel on associe un moment cinétique de rotation, dit « de spin », représenté par un vecteur \vec{I} . La charge du noyau en rotation génère alors un champ magnétique, associé à un moment magnétique μ non nul. Le moment magnétique et le moment de spin nucléaire sont liés par le rapport gyromagnétique γ , propriété intrinsèque du noyau.

 $\vec{\mu} = \gamma . \vec{I}$



Figure 26 Représentation du moment du spin \vec{l}

L'expérience RMN consiste à analyser l'interaction du noyau en rotation sous l'effet d'un fort champ magnétique. Le champ magnétique externe stationnaire amène certains noyaux à absorber des radiofréquences sélectives et l'énergie absorbée induit une transition dans les spins nucléaires, qui est observée sur le spectre RMN. La différence d'énergie n'est pas la même pour tous les spins d'un même type. Cela résulte du fait que les électrons propres d'un tel noyau ou appartenant à d'autres créent leur propre champ très faible opposé au champs appliqué. Le nuage électronique spécifique d'un noyau permet de différencier son spin des autres spins de même nature selon la fréquence de Larmor à laquelle ils résonnent.

L'originalité de la RMN par rapport aux autres techniques spectroscopiques réside dans le fait d'apporter une information précise sur la majorité des atomes constitutifs de la molécule, de fournir la possibilité d'identifier les connexions entre atomes de diverses entités, squelette, groupes fonctionnels et également de permettre de les situer dans l'espace les uns par rapport aux autres. La RMN constitue actuellement la technique la plus puissante et la plus générale d'analyse structurale des composés organiques.

II.4.1 Le déplacement chimique

Pour caractériser un noyau en RMN, quel que soit le champ magnétique, on définit la notion de

déplacement chimique
$$\delta_{(ppm)} = \frac{v - v_{TMS}}{v_0} \cdot 10^6$$

Avec :

 $\nu - \nu_{TMS}$ est la fréquence du signal par rapport à une fréquence de référence

 v_0 est la fréquence de Larmor de l'appareil pour le noyaux considéré

II.4.2 Intégration

C'est la surface du pic d'absorption qui est proportionnelle au nombre de protons. Cette surface est mesurée grâce à la courbe d'intégration en obtenant une information sur le nombre de protons correspondant à un signal. La RMN du proton (¹H) et celle du carbone (¹³C) sont couramment utilisées pour l'identification des structures chimiques. Cependant, il existe d'autres types de RMN à une dimension, avec de meilleures sensibilités et une large gamme spectrale que la RMN du carbone (¹³C), tels que ceux de l'azote (¹⁵N), du fluor (¹⁹F) et de phosphore (³¹P).

II.4.3 Analyses des Spectres RMN des asphaltènes (méthode de Speight)

Ladner et Brown ont été les premiers à donner une interprétation aux spectres RMN du proton des asphaltènes dès 1960. Ils ont ainsi divisé le spectre en 2 domaines distincts l'un attribuable aux protons aliphatiques (< 6ppm) et l'autre aux protons aromatiques (> 6ppm). Mais au vu de la complexité des spectres et la faible performance instrumentale de l'époque aucune attribution spectrale n'a pu être établie. C'est au début des années 70 qu'une avancée appréciable a été faite grâce à **Speight** qui a étendu les interprétations de **Ladner et Brown**.



Figure 27: Spectre RMN du proton typique d'asphaltènes Californien

CHAPITRE II : Techniques d'investigation et modèles

En effet, Speight a subdivisé le domaine aliphatique en domaines plus petits correspondant à 3 types de protons. Il a ainsi défini le domaine des protons α , de 1,85-4,5 ppm (portés par le carbone directement lié à un carbone aromatique) celui des protons β (en position β d'un cycle aromatique), de 1,0- 1,85 ppm et enfin celui des protons γ (au-delà de la position β) de 0,5-1,0 ppm. Ces domaines sont bien sûre approximatifs car les auteurs négligent l'effet des hétéro-atomes et des métaux qui peuvent créer dans certains cas d'importants effets de déplacement des signaux. La méthodologie de Speignt se base simplement sur la détermination des aires des bandes des déférents protons aliphatiques et aromatiques.

La RMN est un outil puissant, il a été démontré qu'en calculant l'aire sous le spectre pour différents déplacements chimiques, il était possible de déduire plusieurs paramètres structurels tels que l'aromaticité *fa*. Ce dernier est généralement calculé en utilisant le rapport de la surface de la région aromatique sur la somme des surfaces de la région aromatique plus la région aliphatique. Il existe d'autres paramètres moyens importants, et ceux utilisés dans cette étude sont présentés dans le *Tableau II.1* avec leur description correspondante.

| | Déplacement chimique plage (ppm) | Type de proton |
|--------------------|-------------------------------------|--|
| Région aromatique | 6–9 | Protons aromatiques totaux |
| | 6-7,2 | Proton mono-aromatique |
| | 7,2-7,6 | Molécules dia-aromatiques |
| | 7,2–8,0 ou >8,0 | Molécules poly aromatiques |
| Région aliphatique | 2,05–4,5 | H- au cycle aromatique |
| | 1,1–2,05 | H- au cycle aromatique dans CH et CH2 paraffiniques |
| | 0,4–1,1 | H- au cycle aromatique/CH3 terminal |
| | 1,3 | CH2 dans de longues chaînes alkyles |
| | 0,5–4,5 | Protons aliphatiques totaux |
| | 0,9 | CH3 dans de longues chaînes alkyles |
| | 2.1 | CH2 dans les anneaux aromatiques |
| | 2,6 | CH3 dans les anneaux aromatiques |

 Tableau 5 : les déplacements chimiques RMN du proton des asphaltènes

II.5 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique utilisée pour identifier et caractériser rapidement et sensiblement la plupart des molécules existantes dotées de moments dipolaires permanents en mesurant l'absorption de la lumière infrarouge.

II 5.1 Principe

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique qui repose sur l'interaction entre la lumière infrarouge et les molécules. Lorsqu'un faisceau de lumière infrarouge traverse un échantillon, certaines longueurs d'onde sont absorbées par les molécules, entraînant des transitions vibratoires des liaisons chimiques. Chaque type de liaison possède une fréquence de vibration caractéristique, qui dépend de la nature des atomes impliqués et de la force des liaisons.



Figure 28 : Schéma de principe d'un spectromètre IR

II 5.2 Spectroscopie IR a transformé de Fourier

En pratique la spectroscopie IR est réalisée sous forme de IR à transformée de Fourier (IRTF) une technique plus rapide et plus précise en comparaison avec la spectrométrie IR classique. La FTIR repose sur le principe de l'interférence des ondes lumineuses. Un interféromètre, tel que celui de Michelson, divise un faisceau de lumière infrarouge en deux chemins : un chemin fixe et un chemin mobile. Lorsque les deux faisceaux sont recombinés, ils produisent un motif d'interférence qui contient des informations sur toutes les longueurs d'onde de la lumière infrarouge. Les données obtenues, appelées interféro-grammes, sont ensuite traitées à l'aide d'une transformée de Fourier pour produire le spectre IR, représentant l'absorbance en fonction des nombres d'onde (cm⁻¹).

II 5.3 Spectre IRTF des asphaltènes

Les signaux les plus en vue chez les asphaltènes sont regroupés dans le tableau suivant (**Daaou** et al, 2016).

| Signaux | Groupements |
|----------------------------|----------------|
| 3300-3600 cm ⁻¹ | OH,NH |
| 2800-3000 cm ⁻¹ | С-Н |
| 1660-1800cm ⁻¹ | C=O |
| 1590-1620cm ⁻¹ | C=C |
| 1350-1450cm ⁻¹ | С-Н |
| 1100-1250cm ⁻¹ | C-O |
| 1000cm ⁻¹ | S=O,C-S,C-N |
| 700-900cm ⁻¹ | C-H aromatique |
| 730-700cm ⁻¹ | n CH2 n≥4 |

Tableau 6 : les principaux pics d'adsorption IR des asphaltènes

II.6 Paramètre de solubilité

Le paramètre de solubilité a été proposé pour la première fois en 1950 par Hildebrand et Scott pour décrire l'énergie de cohésion dans les fluides non polaires. Il est une mesure des forces de Vander-Waals présentes dans le système et indique la capacité relative de solubilisation d'un soluté dans un solvant donné (Madge et Garner,2007).

II.6.1 Paramètre de solubilité de Hildebrand

Le paramètre de solubilité δ est défini à partir de la chaleur latente de vaporisation qui est liée à l'énergie de cohésion des fluides non polaires et s'exprime par la relation proposée en 1950 par Hildebrand et Scott.

$$\boldsymbol{\delta} = \left(\frac{\Delta \boldsymbol{H} - \boldsymbol{R}\boldsymbol{T}}{\boldsymbol{V}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

 ΔH : chaleur latente de vaporisation ;

V: volume molaire du composé ;

- **R** : constante des gaz parfaits ;
- **T** : température ;

Pour un mélange idéal de différents composés, une loi d'additivité est souvent utilisée

$$\boldsymbol{\delta} = \sum \emptyset_i \boldsymbol{\delta}_i$$

 ϕ_i est la fraction volumique du composé i dans le mélange.
II.6.2 Modèle de Flory-Huggins

Cimino et al ont été parmi les premiers à appliquer le modèle de Flory- Huggins aux données concernant le SF pour caractériser la solubilité des asphaltènes dans le mélange solvant/floculant en termes de paramètre de solubilité de Hildebrand. Depuis de nombreux travaux se sont basés sur ce modèle pour l'étude de la solubilité des asphaltènes dans différents milieux (Yen et Amer ,1979 ; Cimino et al ,1996 ; Rassamdana et al,1996 ; Pazuki et al ,2007 ; Daaou,2009 ; Kradra,2009).

L'énergie de Gibbs selon la théorie Flory-Huggins à pression constante s'exprime sous la forme suivante pour le système pseudo-binaire, asphaltènes d'une part, et mélange dispersant/floculant d'autre part :

$$\Delta G = RT[(X_m ln(\phi_m) + X_a ln(\phi_a)) + X_m \phi_a \chi]$$

m : mélange de composants non asphalténique (dispersant et floculant) ;

Xi : fraction molaire du constituant i ;

a : asphaltènes.

Les deux premiers termes de l'équation représentent l'entropie de mélange des asphaltènes dans le milieu dispersant/floculant, tandis que le dernier constitue le terme enthalpique. Ainsi, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ) est défini par l'équation suivante :

$$\chi = \frac{V_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2$$

avec;

$$V_m = \frac{\phi_F + \phi_D}{\frac{\phi_F}{V_F} + \frac{\phi_D}{V_D}}$$

où les indices F et D se réfèrent respectivement au floculant et au dispersant.

II.6.3 Méthode de Donnagio

Un changement des conditions thermodynamiques (température et pression) ou chimique (addition d'un floculant), peut entrainer une augmentation de V_D et de δa qui se traduit par une augmentation de χ jusqu'à ce qu'il atteigne la valeur de χc pour laquelle la séparation de phase a lieu. Flory a prouvé qu'un polymère (j) est complètement soluble dans un solvant (i) si la condition suivante est respectée (Flory ,1942)

$$\chi < \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{\left(\frac{V_i}{V_j}\right)} \right]^2$$

Au seuil de floculation, χ atteint une valeur critique χ c à laquelle les asphaltènes se séparent du mélange dispersant/floculant en formant deux phases distinctes : une riche et l'autre pauvre en asphaltènes. Dans l'approche de Donaggio (**Donaggio et al 2001**), au seuil de floculation des asphaltènes, l'inégalité < de l'équation de Flory devient :

$$\chi_{C} = \frac{1}{2} \left[1 + \sqrt{\left(\frac{V_{m}}{V_{a}}\right)} \right]^{2}$$

Cette équation peut être réduite à $\chi_c=0$,5 si le volume molaire des asphaltènes *va* est beaucoup plus grand que celui du milieu v_m ce qui est généralement le cas, et alors l'équation donnant le coefficient de solubilité devient :

$$0,5 = \frac{v_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2$$

dans les conditions de seuil de floculation.

$$\delta_m = \frac{P\delta_F + \delta_D}{P + 1}$$
$$v_m = \frac{(P + 1)V_FV_D}{PV_D + V_F}$$

Par conséquent, l'équation (II.) peut être exprimée en fonction de P (Daaou,2009).

II.6.4 Théorie du paramètre de solubilité de Hansen

Le paramètre de solubilité δ [(MPa)^{1/2}] utilisé dans l'évaluation de la solubilité est défini par l'équation utilisant l'énergie de cohésion liquide E [J] et le volume molaire V [cm³/mol] (Hildebrand et al,1950).

$$\boldsymbol{\delta} = \left(\frac{E}{V}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Hansen a divisé l'énergie de cohésion E[J] du paramètre de solubilité de Hildebrand en trois contributions (c.-à-d. interactions de Dispersion Ed[J], interactions dipolaires Ep[J] et interaction de liaison hydrogène $E_H[J]$), qui peuvent être exprimées par l'équation suivante (Hansen,1999)

$$E = E_d + E_p + E_H$$
$$\delta_d = \left(\frac{E_d}{V}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$\delta_p = \left(\frac{E_p}{V}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$\delta_H = \left(\frac{E_H}{V}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2$$

où :

 $\delta_d [(MPa)^{1/2}]$ résultant des forces de dispersion $\delta_p [(MPa)^{1/2}]$ résultant des forces d'interaction dipolaires $\delta_H [(MPa)^{1/2}]$ résultant des force des liaisons hydrogènes L'évaluation quantitative de la solubilité peut être représentée par en utilisant la valeur Ra $[(MPa)^{1/2}]$, c'est-à-dire la distance des paramètres de solubilité de Hansen HSP pour les deux substances.

$$R_a = \left[4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 + (\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

Une valeur de Ra faible signifie une solubilité plus élevée pour chaque substance car les forces d'interactions agissant entre les molécules du soluté et solvant sont similaires. En revanche, pour une valeur Ra élevée une faible solubilité est à prévoir. Les résultats des évaluations de solubilité peuvent être visualisés par le tracé des résultats des mesures δ_d , δ_p et δ_h dans un graphique tridimensionnel. Lorsque les paramètres de solubilité du bon et mauvais solvant pour une substance souhaitée sont tracés de manière tridimensionnelle, les données de bons solvants se rassemblent dans une région particulière sous la forme d'une sphère appelée Sphère de solubilité de Hansen.



Figure 29: Graphiques tridimensionnels des paramètres de solubilité de Hansen (HSP) et sphère de solubilité de Hansen, pour de bons et de mauvais solvants (Hansen,2004)

Dans la sphère de solubilité, les bons solvants pour une substance désirée sont tracés à l'intérieur de la sphère et les solvants pauvres sont tracés à l'extérieur de la sphère.

-Le *HSP* de la substance désirée est au centre du sphère. (Acevedo et al ,2010) (Redelius ,2004) (Hansen,2004) (Machui et al ,2011).

-Le rayon de la sphère est appelé rayon d'interaction R_{θ} [(MPa)^{1/2}].

Généralement, le *HSP* est calculé en fonction de la méthode de contribution de groupes moléculaires (**Stefanis et Panayiotou, 2008**), toutefois, dans le cas des substances telles que le fullerène C60 et le TiO2, dont le les paramètres de solubilité ne peuvent pas être calculés par la méthode de la contribution de groupes, il est possible de calculer HSP à travers la solubilité ou la dispersibilité de ces substances dans le solvant et formant ainsi une sphère de solubilité Hansen (**Wieneke et al 2012 ; Hansen,2004**).

La différence d'énergie relative *(RED)* est représentée en utilisant R_{θ} et R_a *[(MPa)^{1/2}]* sous la forme de l'équation :

$$RED = R_a / R_0$$

1-Lorsque

-*RED* est ≤ 1 , le solvant est un bon solvant,

2-alors que lorsque

RED est >1, c'est un mauvais solvant. Ainsi, *RED* peut être utilisé comme indicateur de solubilité.

Le paramètre de solubilité d'un solvant mixte est calculé par l'équation suivante :

$$\delta_i = \emptyset_1 \delta_{i1} + \emptyset_2 \delta_{i2}$$

où ϕ est la fraction volumique de chacun des solvants mélangés et les indices inférieurs 1 et 2 représentent les composants 1 et 2 respectivement. L'indice inférieur i représente d, p ou H (c'est-à-dire δi représente l'interaction de dispersion, l'interaction dipolaire ou les facteurs d'interaction de liaison hydrogène).

Références bibliographiques

- Atkins P.X., «Physical Chemistry», Freeman, ed., San Francisco, 156, 1982.
- Bouguer P., «Essai d'optique sur la gradation de la lumière», Paris, Chez Claude Bernard,
 1729.
- Einstein, A., Am. phys. chem. 33,1275, 1910.
- Kallevik H., Hansen S. B., Saether O., Kvalheim O. M. and Sjoblom J., J. Disp. Sci. Tech., 21, 245, 2000.
- Altamirano., IMP Bulletin, 1986.
- Andersen S. I., Energy Fuels, 13, 315, 1999.
- Aske N., Kallevik H., Eng Johnsen E. and Sjöblom J., Energy & Fuels, 2002.
- Blanco M., Maspoch S., Villarroya I., Peralta X., Gonzalez J. M., Torres J., Analytica Chimica Acta., 434, 133, 2001.
- Champetier G. et Monnerie L., «Introduction à la chimie macromoléculaire», Masson et Cie, Paris, 1969.
- Cimino R., Correra S., Del Bianco A. and Lockhart T. P., «Asphaltenes Fundamentals and Applications», 1996.
- Daaou .M., « Caractérisation Physico-Chimique et Spectrale de Fractions Instables d'Asphaltènes de Hassi- Messaoud », Thèse de Doctorat, Université d'Oran, 2009.
- Daaou.M ,Asma Larbi , Bruno Martínez-Haya , Marek Rogalski ;Petroleum Science and Engineering 138,50–56,2016.
- Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu. and Akhmetov B. R., J. Petrol. Sci. Eng., 1034, 1, 2002.
- F. Donaggio, S. Correra, and T. P. Lockhart, Pet. Sci. Technol., 19, 129, 2001.
- Hansen, C. M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook; CRC Press: Boca Raton, FL, 1999.
- Hansen, C. M.; Smith, A. L. Carbon 2004, 42, 1591-1597.

- Hidajat K. et Chong S. M., J. Near Infrared Spectroscopie, 8, 53, 2000.

- Hildebrand J. H. et Scott R. L., «Solubility of Nonelectrolytes», 3rd ed., Reinhold, ed., New York, 1950.

- Hildebrand, J. H.; Scott, R. L.; The Solubility of Non-electrolytes, 3rd ed.; Dover Publications Inc.: Mineola, NY, 1950.

- Hirshberg A., DeJong L. N. J., Shepper B. A. and Meijer J. G., Journal of Petroleum Science and Engineering, 24, 283, 1984.

- Hotier G. et Robin M., Rev. IFP., 38, 101, 1983.

- Jamshidnezhad M., Journal of the Japan Petroleum Institute, 51, 217, 2008.

- J.G.Speight, "The Chemistry and technology of Petroleum", Marcel Dekker, New York (1980).

- J.K.Brown, W.R.Ladner, Fuel, 36:79(1960).

- Kelly J. J. and Callis J. B., Ame. Chem. Soc., 62, 1444, 1990.

- Kerker M., «The Scattering of Light: and Other Electromagnetic Radiation», Academic Press, New York, 1969.

- Kradra Brahma K., « Detection et Cenitique de La Floculation des Asphaltènes du Pétrole de Hassi-Messaoud par Spectrophotomètrie Proche Infra Rouge en Milieux de Différentes Polarité», Thèse de Majistère, Université d'Oran, 2009.

- Ku M. S. et Chung H., Applied Spectroscopy, 53, 557, 1999.

- Machui, F.; Abbott, S.; Waller, D.; Koppe, M.; Brabec, C. Macromol. Chem. Phys. 2011, 212, 2159–2165.

- Madge D., Garner W., Minerals Engineering 20,387-394, 2007.

- Mullins O. C., Analytical Chemistry, 62, 508, 1990.

- Oh K. et Deo M. D., Energy Fuels, 16, 694, 2002.

- P. J. J. Flory, Chem. Phys., 10, 51, 1942.

- Pazuki G. R., Nikookar M. and Omidkhah M. R., Fluid Phase Equilib., 254, 42, 2007.

- Redelius, P. Energy Fuels 2004, 18, 1087–1092.
- Robert C. W., «Handbook of Chemistry and Physics», CRC Press, Ohio, 1991.
- Sharma B. K., Tyagi O. S., Aloopnan M. K. S. and Bhagat S. D., Petroleum Science & Technology, 18, 249,2000.
- Smoluchowski W., M. Phy. Z., 17, 557, 1916.
- Stefanis, E.; Panayiotou, C. Int. J. Thermophys. 2008, 29, 568-585.
- Wieneke, J. U.; Kommoß, B.; Gaer, O.; Prykhodko, I.; Ul-bricht, M. Ind. Eng. Chem. Res. 2012, 51, 327–334.
- Yen T., Amer F., Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints, 24, 901,1979.
- -Acevedo, S.; Castro, A.; Vasquez, E.; Marcao, F.; Ranaudo, M. A. Energy Fuels 2010, 24, 5921–5933.
- -Flory P. J., J. Chem. Phys., 10, 51, 1942.
- -León O., Rogel E., Espidel J., and Torres G., Energy & Fuels, 14, 6-10, 2000.
- -Lobato . M. D., Pedrosa, J. M., Hortal . A. R., Bruno Martinez-Haya, R. Lebron-Aguilar, S.Lago, Colloids and Surfaces Physicochem. Eng. Aspects 298,72-79,2007.
- -Rassamdana H., Dabir B., Nematy M., Farhani M. and Sahimi M., AIChE J., 42, 10, 1996.
- Reichert C., Fuhr B. J. and Klein L., J. Can. Pet. Tech., 25, 33, 1986.
- *-Stéphane* B. «La Spectrométrie de Masse en Couplage avec la Chromatographie en Phase Gazeuse», 50, 1200, 2008.
- -Yen T., Amer F., Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints, 35, 314,1990.

CHAPITRE III : Caractérisation des asphaltènes étudiés

III.1 Introduction

Ce chapitre présente l'essentiel de l'étude de caractérisation de la structure chimique des asphaltènes obtenus à partir de l'un des dépôts du puits de Hassi Messaoud. Deux techniques ont été solliciter à savoir la RMN et l'infra-rouge. Quatre fractions ont été extraites sur la base de leurs solubilités dans différentes polarités comme les n-alcanes, l'acétone et le butanol. Cette approche a été adopté pour tenter de détecter les différences structurales liées à la polarité du solvant de l'extraction et d'en déduire la distribution de structure chimique des asphaltènes de Hassi Messaoud.

III.2 Extraction des asphaltènes étudiés

Plusieurs normes sont proposées pour extraire les asphaltènes à partir d'un résidu ou d'un pétrole brut. Celle retenue dans notre travail est la norme AFNOR NFT 60-115. Au départ, les asphaltènes ont été extrait par précipitation au n-heptane dans un rapport de 40 ml de n-heptane pour 1 g d'un échantillon de dépôt récupéré à partir d'un puits de pétrole de Hassi Messaoud. Le mélange a été laissé se reposer toute la nuit à température ambiante sous agitation. La partie insoluble a été obtenue par filtration à travers une membrane de 0,45 μ m de diamètre de pore , puis dissoute dans une quantité suffisante de toluène. Le mélange de toluène a ensuite été refiltré avec le même type de membrane et puis le solvant a été chassé au moyen d'un rotavapor. Le solide a ensuite été séché dans un autoclave à 110 °C sous air pendant une semaine pour évaporer la quantité infime de toluène (des pesées de routine sont effectuées chaque jour afin de s'assurer que l'opération d'évaporation du solvant est finie). L'asphaltène purifié obtenu nommé A1 a été ensuite sujet à une deuxième purification au moyen d'une extraction au Soxhlet avec le *n*-heptane pendant 8 heures pour obtenir la fraction A₂. L'asphaltène insoluble A2 a été mis dans deux tubes dont le premier contient du n-butanol et le second de l'acétone à raison de 40 ml de solvant pour 1 g d'asphaltène A2 pour chacun et laissé au repos une nuit à température ambiante sous agitation. Les solutions ont été filtrées avec le même type de membrane.

Pour les deux solutions, les fractions insolubles nommées A3 pour l'acétone et A4 pour le butanol ont été récupérées et séchées. Le protocole expérimental de la norme AFNOR NFT60-

115 se résume sur la *Figure 30*.

Le rendement :

Le rendement de l'asphaltène A1 à + 270°C est calculé par la formule suivante :

Rendement (%) = [(Masse d'asphaltenes A1 / Masse de départ A0)].100

1-A1

| Masse de départ A0 (g) | Masse d'asphaltenes A1 (g) | rendement % | |
|------------------------|----------------------------|-------------|--|
| 10 | 3,5 | 35 | |

2-A2

| Masse de départ A1(g) | Masse d'asphaltenes A2 (g) | rendement % | |
|-----------------------|----------------------------|-------------|--|
| 2 | 1,88 | 94 | |

3-A3

| Masse de départ A2 (g) | Masse d'asphaltenes A3 (g) | rendement % | |
|------------------------|----------------------------|-------------|--|
| 0,25 | 0,23 | 94 | |

4-A4

| Masse de départ A2 (g) | Masse d'asphaltenes A3 (g) | rendement % | |
|------------------------|----------------------------|-------------|--|
| 0,25 | 0,23 | 94 | |



Extraction des asphaltènes et ces fractions

Figure 30: protocole expérimental d'obtention des asphaltènes et ces fractions

III.3 Caractérisation des asphaltènes étudiés

III.3.1 Appareillage

a) Détermination de la composition élémentaire

L'analyse élémentaire a été effectuée sur un appareil de type "Thermoquest C.E. instrument". L'analyse élémentaire est une technique ultra fiable employée dans un large éventail d'applications et dans de nombreux secteurs d'activité. La technique qui fournit la composition élémentaire CHNSO est basée sur la combustion de l'échantillon. En se consumant, l'échantillon génère des composés gazeux uniformes d'éléments C, H, N et S. Ces produits de la combustion (p. ex. CO2, H2O, NO2, etc.) sont mesurés par chromatographie gazeuse, pour déterminer la teneur en éléments dans l'échantillon de départ. Les teneurs en C, H, N et S peuvent être déterminées simultanément, alors que l'élément O doit être analysé ultérieurement, par pyrolyse ou déduits de la différence de masse.

b) La spectroscopie FT-IR

Les données spectrales FT-IR de composés solides ont été enregistrées à température ambiante par le spectromètre Nicolet iS10 FT-IR couvrant la plage de 4 500 à 500 cm-1. Les spectres ont été acquis avec une moyenne de 32 balayages avec une résolution spectrale de 2 cm-1.

c)La spectroscopie résonance magnétique nucléaire

Les spectres de RMN ¹H ont été obtenus en utilisant un spectromètre Brucker dont la résonance protonique est de 300 MHZ. La solution d'asphalténes a été préparée par dissolution d'une quantité d'asphaltènes dans le chloroforme deutéré, cette solution est ensuite injectée dans un tube de 5 mm de diamètre et analysée à température ambiante pendant un temps d'acquisition de 2s. Il faut noter ici que les déplacements chimiques ont été obtenus par rapport à la référence tetra méthyl silane (TMS).

III.3.2 Analyse des résultats

a) Analyse élémentaire

Les résultats sont présentés dans le *Tableau* 7. La teneur en hétéroatomes (N+O) pour les fractions A1 et A2 sont presque égales mais légèrement inférieures à la valeur obtenue pour la fraction A3. Par contre, la fraction A4 traitée avec le n-butanol présente une faible teneur en hétéroatomes. La fraction A1 se distingue par une faible valeur du rapport Hydrogène/Carbone (H/C) suggérant une fraction plus aromatique en comparaison avec les autres fractions qui semblent aussi dotées d'une certaine aromaticité H/C<1. Ces observations rejoignent les données déjà reportées par d'autres auteurs qui se sont intéressés aux asphaltènes de Hassi Messaoud (**Daaou, Bouhadda, Bahnous, Abbes**) ou les asphaltènes présentent une faible teneur en hétéroatomes surtout le soufre qui n'a pas été reporté sur le tableau car sa teneur était infime.

Tableau 7: Composition élémentaire des différentes fractions d'asphaltènes de HassiMessaoud (en masse), l'oxygène est déduit par soustraction des éléments H,C et N.

| | N % | С % | Н % | O % | H/C |
|----------------|------|-------|------|------|------|
| A ₁ | 1.00 | 88.00 | 6.01 | 4.99 | 0.81 |
| A ₂ | 0.20 | 87.08 | 6.69 | 6.03 | 0.91 |
| A ₃ | 0.12 | 86.33 | 6.39 | 7.16 | 0.88 |
| A ₄ | 0.30 | 90.07 | 6.94 | 2.69 | 0.91 |

b) Analyse Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une technique analytique utilisée pour identifier les fonctions chimiques de la matières organiques et certaines matières inorganiques. Il est basé sur l'absorption de rayonnement infrarouge moyen, situé entre les longueurs d'onde de 2,5 μ m (4000 cm–1) et 25 μ m (400 cm–1) du spectre lumineux. Lorsqu'il est exposé au rayonnement infrarouge, la différente liaison dans la molécule absorbe sélectivement le rayonnement de longueurs d'onde spécifiques, ce qui modifie leur moment dipolaire et, par conséquent, l'état vibratoire excité (**Silverstein et al.2014**).

Le *Tableau 8* présente les principaux pics d'adsorption IR observés chez le pétrole brut et ses dérivés. Ce tableau nous servira pour identifier les différentes fonctions chimiques dans les fractions étudiés. Les spectres IR de tous les échantillons sont présentés sur les figures 2 et 3, et ils montrent tous des signaux habituellement identifiés pour les composés lourds du pétrole tels que les asphaltènes, en particulier lorsque l'on se concentre sur les domaines spectraux des structures aliphatiques et aromatiques. Pour mieux discuter des différents spectres, les spectres IR de deux composés modèles Pyrène et Charbon sont également réalisés et également représentés sur les *Figures 31* et *32* Ces molécules modèles ont été choisies car la première est une molécule constituée uniquement de quatre cycles aromatiques condensés alors que la seconde est un hydrocarbure poly-aromatique pouvant contenir plus de 10 cycles aromatiques condensés.

| Longueur d'onde (cm ⁻¹) | Affectation |
|-------------------------------------|---|
| 3400 | hydroxyl, OH- elongation |
| 3080-3000 | aromatic C-H bonds |
| 2956 | CH3 élongation |
| 2925 | C-H élongation du groupe méthylène |
| 2850 | C-H élongation du groupe méthylène |
| 1745-1680 | carbonyle C=O élongation |
| 1650-1580 | C=C bonds, H2O déformation, allongement du cycle aromatique |
| 1520-1500 | aromatic cycle |
| 1450 | CH2 et CH3 bande |
| 1380-1370 | CH3 et cyclique CH2 vibrations |
| 1250 | Phénolique C-O liaison |
| 1050 | C-O liaisons d'alcools |
| 980-890 | C=C liaisons |
| 900-700 | Déformation aromatique hors plan |
| 725-720 | aliphatic chains longer de C4 |
| | |

Tableau 8 : les principaux pics d'adsorption IR des asphaltènes



250 500 750 1000 1250 1500 1750 2000 wavenumber cm-1

b)

Figure 31 : a) Spectre IR des fractions A1 et A2,

b) Spectre IR des fractions A1 et A2sur la zone 500-2000cm⁻¹



Figure 32 : a) Spectre IR des fractions A3 et A4,
b) Spectre IR des fractions A3 et A4 sur la zone 500-2000cm⁻¹

De l'allure des spectres du charbon et du pyrène vers les fréquences 1500 à 1580 cm⁻¹, il est suggéré que les factions A1 et A4 sont proches des signaux du charbon qui contient un grand nombre de cycles benzénique condensés alors que les fractions A2 et A3 sont proches de celui du pyrène qui ne contient que quatre cycles benzéniques condensés. Sur le plan aliphatique vers la zone fréquentielle 2850 à 2950 cm⁻¹, on peut dire que les fractions A1 et A4 sont plus riches en groupements CH3 par rapport aux autre fractions A2 et A3.

Sur la base de la définition des indices structurels tels que publiées par (*Permanyer* et al,2002).

- 1. L'indice aromatique : $I_{Ar}=A_{1602}/\sum A$.
- 2. L'indice carbonyle : : $Ic=0 = A_{1694} / \sum A$
- 3. L'indice aliphatique: IB=A1377/(A1455+A1377+A721).

Il est possible de comparer les échantillons d'asphaltènes en termes d'aromaticité, de polarité et d'aliphaticité. À partir des intensités Ai de chaque bande, les valeurs des différents indices sont calculées à partir des spectres IR et rassemblées dans le *Tableau 9*, Il est facile de noter que la fraction A1 est la plus aromatique et aussi la plus polaire.

L'aliphatité des échantillons peut être estimée à partir de la valeur de l'indice d'aliphacité, qui relie les groupes méthyle (-CH₃) et méthylène (-CH₂-), qui absorbent généralement à 2952 cm⁻¹ et 2925 cm⁻¹ respectivement (**Pavia ,2008**). Le rapport de ces bandes (A_{2952}/A_{2925}) est d'environ (1,21) , une valeur plutôt élevée qui suggère l'existence de courtes chaînes latérales d'hydrocarbures aliphatiques, conforme à la diminution du rapport H/C. Cependant, la présence d'un signal étendu à 722 cm⁻¹ pour la fraction A1 suggère la présence de chaînes d'hydrocarbures contenant plus de 4 atomes de carbone, en accord avec des résultats obtenus par (**Smith,1998 ;Lin-vien et al,1991**).

| Fraction | Indice I _{c=0} | Indice I B (aliphatique) | Indice I Ar (aromatique) |
|----------|-------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| A1 | 0.070 | 0.280 | 0.079 |
| A2 | 0.062 | 0.30 | 0.083 |
| A3 | 0.064 | 0.398 | 0.070 |
| A4 | 0.060 | 0.299 | 0.073 |

 Tableau 9 : Les index structuraux déduits de l'analyse IR

L'analyse des résultats par les indices structuraux parait une bonne alternative mais elle peut mener à des résultats erronés si le travail d'ajustement de la ligne de base n'est pas très bien réalisé. De plus, les fréquences proposées pour le calcul des indices peuvent changer d'un échantillon à un autre surtouts pour des produits naturels complexes comme les asphaltènes. Dans notre travail, cette contribution n'est utilisée que pour découvrir cette méthodologie et à titre indicatif et non pas quantitatif.

a) Résonance Magnétique Nucléaire du proton

Grâce à l'analyse RMN ¹H, il est possible de distinguer les atomes d'hydrogène aromatiques (H_{ar}) et les atomes d'hydrogène aliphatiques dans différentes positions moléculaires (H α , H $_{\beta}$, H $_{\gamma}$). Selon (*Carbognani* et al,1999)., les plages de déplacements chimiques utilisées pour définir différents atomes d'hydrogène sont les suivantes : 0,5-1ppm pour H γ , 1,0-2,0ppm pour H $_{\beta}$, 2,0-4,0ppm pour H α et 6, 0-9,0ppm pour H $_{ar}$.

Les résultats des *Figures 33/34/35/36* montrent les spectres RMN portent les signaux des protons aliphatiques mais très peu de signaux des protons aromatiques. Les aires des pics correspondants sont supposées être proportionnelles au nombre de protons.



Figure 33 : Spectre RMN d'échantillons d'asphaltènes A1



Figure 34 : Spectre RMN d'échantillons d'asphaltènes A2



Figure 35 : Spectre RMN d'échantillons d'asphaltènes A3



Figure 36 : Spectre RMN d'échantillons d'asphaltènes A4

Le pourcentage en protons d'un type donné par rapport à l'ensemble des protons est donné directement par le rapport de l'aire de la bande correspondante sur la somme des aires de toutes les bandes :

$$Hi = Ai / \Sigma Ai$$

Avec $i=\alpha$; β ; γ ou a (aromatique)

Le pourcentage en atomes de carbone correspondant à un type donné de protons est proportionnel à Hi et au rapport atomique H/C (déterminé par l'analyse élémentaire) Suivant la relation :

Ci = (Hi/f) H/C

Le facteur f est égal à 1 si l'atome de carbone est lié à un atome d'hydrogène, 2 pour deux atomes d'hydrogène et enfin 3 pour le carbone tri-substitué.

A partir du pourcentage en protons aromatiques *Ha*, le pourcentage en carbones aromatiques portant un proton (c'est à dire non substitué) est déterminé directement suivant l'expression :

$$Ca;H = Ha / (H/C)$$

Étant donné que le pourcentage total en carbones aromatiques ou l'aromaticité (Ar) est égal à :

$$Ca = 1 - [C\alpha + C\beta + C\gamma] = Aromaticité$$

la fraction de carbones aromatiques liés à un carbone aliphatique (ou substitué) est donné par :

$$Ca;sub = Ca$$

et enfin la fraction des carbones aromatiques internes est

$$Ca;int = [Ca - [Ca;sub + Ca;H]] = Ca - Ca;per$$

où Ca;per est la fraction totale en carbones périphériques.

Les principales attributions pour les protons sont présentées sur le Tableau 10

Tableau 10 : Pourcentage des différents protons aliphatique et aromatique pour les

différentes fractions d'asphaltènes obtenues de l'analyse ¹H-RMN

| | Hγ | Ηβ | Ηα | Ha |
|----|----|----|----|----|
| A1 | 23 | 50 | 14 | 12 |
| A2 | 13 | 47 | 21 | 18 |
| A3 | 20 | 45 | 20 | 13 |
| A4 | 14 | 38 | 23 | 23 |

Tous les spectres se ressemblent ce qui suggère la présence de structures chimique proches mais quand les résultats sont exprimés en termes d'atomes de carbone par l'introduction du rapport *H/C* comme visible sur le *tableau 11*, nous sommes surpris de constater que toute la fraction possède aussi une valeur de l'aromaticité proche. Les fractions A1 et A4 ont presque la même aromaticité comme le suggère l'étude par IR.

| | C_{γ} | C_{β} | Cα | Ca;H | Ar | Ca;sub | Ca;int | Ca;int / Ar |
|----|--------------|-------------|----|------|----|--------|--------|-------------|
| | | | | | | | | |
| A1 | 6,2 | 20 | 5 | 15 | 67 | 5 | 46 | 68 |
| | | | | | | | | |
| A2 | 3 | 21 | 9 | 19 | 64 | 9 | 35 | 54 |
| | | | | | | | | |
| A3 | 5 | 20 | 8 | 15 | 64 | 8 | 40 | 62 |
| | | | | | | | | |
| A4 | 4 | 17 | 10 | 25 | 67 | 10 | 31 | 46 |
| | | | | | | | | |

Tableau 11 : paramètres moléculaires moyens des asphaltènes et Fractions d'asphaltène

III.4 Conclusion

L'étude menée sur ces fractions asphalténiques montre bien la complexité du système étudié avec des spectres IR et RMN très proches difficiles à trancher. L'utilisation des spectres IR du charbon et du pyrène semble être une bonne approche car elle nous a permis du suggérer quelles fractions sont dotées de structures aromatiques larges (A1 et A4) et celles dotées de structures aromatiques restreintes. D'autres techniques doivent être utilisés pour mieux explorer ces structures.

Références bibliographiques

-B.C. Smith Infrared Spectral Interpretation: a Systematic Approach CRC press (1998),23.

-Carbognani. I.; Orea. M.; Fonseca. M. Energy & Fuels 1999, 13, 351.

-D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules Elsevier, 1991.

-D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.A. Vyvyan Introduction to Spectroscopy (fourth ed.), Cengage Learning (2008).

-Silverstein, R. M., F. X. Webster, D. J. Kiemle, and D. L. Bryce. Spectrometric Identification of Organic Compounds. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons ,2014,132.

-Permanyer, A., Douifi, L., Dupuy, N., Lahcini, A., and Kister, J., 2002, FTIR and SUVF spectroscopy as an alternative method in reservoir studies: Application to Western Mediterranean oils. Fuel, 84, 159–168.

CHAPITRE IV : Détection du seuil de floculation

IV.1 Introduction

L'industrie pétrolière est très préoccupée par le colmatage des puits de pétrole résultant des dépôts des asphaltènes et de ce fait la détermination du seuil de floculation des asphaltènes rêvait un intérêt crucial et impose la recherche de nouvelles techniques de détection rapides et fiables (**Fenistein et al, 2000**). Différentes techniques ont été employées afin d'évaluer le seuil de floculation des asphaltènes (**Huddleston et al, 2001**) mais la spectrophotométrie proche infrarouge PIR reste la technique de choix en raison de la facilité de sa mise en marche et la disponibilité des spectrophotomètres dans beaucoup de laboratoires. Le travail présenté ici concerne l'étude de l'agrégation des asphaltènes provenant d'un dépôt pétrolier récupéré d'un puits de champs de Hassi-Messaoud et de ces sous fractions (A1, A2, A3, A4) obtenues par une succession de tests de solubilité dans différents solvants floculants de différentes polarités (voir chapitre **V** pour les détails). Le solvant dispersant choisi est le toluène et les solvants floculants retenus sont le n-pentane, le n-heptane, l'acétone et le butanol-1.

IV.2 Partie expérimentale

IV.2.1 Appareillage

Le spectrophotomètre utilisé dans ce travail est un appareil Specord200 à double faisceaux balayant une plage de longueur d'onde variant de 190 à 1100nm. Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec agitation de la solution préparée vigoureusement à la main avant de les faire passer sur le spectrophotomètre. Le réfractomètre utilisé est un réfractomètre de type Laurent.

IV.2.2 Préparation des solutions

Les solutions de départ ont été préparées par dissolution d'une quantité donnée d'asphaltènes (A1, A2, A3 et A4) dans un volume adéquat de toluène pour obtenir les concentrations de départ 0,1%; 0,5% et 1% en poids puis des volumes successifs des divers solvants floculants (n-pentane, n-hexane n-heptane acétone et le butanol-1) ont été ajoutés par pas de 0.1ml ou de 1ml afin de détecter le seuil de floculation. La fréquence de la longueur d'onde de travail pour la technique de spectrophotométrie d'absorption proche infra-rouge était de 1100 nm (Limite de détection de notre appareil). Une partie des résultats seront reporté dans ce chapitre à titre d'exemple mais la totalité des courbes de titrage seront visibles dans l'annexe de ce mémoire (**Annexe**). Une analyse comparative des seuils de floculation (**SF**) sera réalisée en fin de chapitre sous forme d'un **Tableau 12** récapitulatif.

IV.3 Résultats et discussion

IV.3.1 Expériences préliminaires

Riches des connaissances acquis suite aux travaux sur la floculation des asphaltènes menés par M.Daaou, F. Kezadri (Kezadri,2007 ;Daaou,2009) qui montraient bien que le seuil de floculation des asphaltènes Algérien était autour d'un rapport volumique V_F/V_D de 1.25 indépendamment de la concentration d'asphaltène utilisé, nous avons des-lors préparé au départ 10ml d'une solution asphalténiques A1 de 1% en poids comme solution test pour essayer de situer le seuil de floculation. Néanmoins, la variation de l'absorbance à une longueur d'onde de 1100nm n'a rien donné de précis comme le montre les figures (*Figure.37 à Figure.39*) ou l'absorbance diminue avec l'ajout de floculant sans qu'aucun seuil n'apparaisse clairement jusqu'à des rapports volumiques de 2.5.

CHAPITRE IV : Détection du seuil de floculation

Pour pallier à cette anomalie qui a été confirmé par des mesures d'indice de réfraction sur la *Figure.40* et *Figure.41*), nous avons procédé autrement en utilisant une approche différente qui consiste à mettre l'asphaltène dans un volume de n-heptane et de titrer le mélange avec du toluène. Par cette approche nous supposons que le phénomène de floculation est réversible et que le seuil de floculation dans un sens correspond au seuil de solubilisation dans l'autre sens. Ce protocole inverse de ce qui est communément adopté pourrait nous confirmer si le seuil n'existait pas réellement. Afin de bien faire les choses, deux techniques ont été sollicité, la spectrophotométrie UV-Visible et la réfractométrie avec des pas en volume de l'ordre de 0.1ml pour certaines mesures. Les variations de l'absorbance et de l'indice de réfraction pour le titrage directe et inverse (toluène par n-heptane et heptane par toluène) sont visibles sur les figures *Figure.42* à *Figure.46*.

IV.3.1.1 UV Titrage direct de A1

Dans le cadre de notre étude sur les propriétés des asphaltènes, nous avons entrepris une série d'expérimentations visant à déterminer les conditions optimales de floculation. Cette recherche s'inscrit dans une démarche de réduction des consommations excessives de solvants floculants, notamment le n-heptane, tout en s'assurant de la précision des mesures obtenues. Par ailleurs, elle permet également de mettre en lumière les particularités des asphaltènes étudiés.



Figure 37 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 10 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène



Figure 38: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1%



Figure 39: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1%



IV.3.1.2 Indice de réfraction titrage direct 1% de A1

Figure 40 : Variation de l'indice de réfraction en fonction du volume de n-heptane ajouté à 10 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène



Figure 41 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1%



IV.3.1.3 UV Titrage inverse de A1

Figure 42 : Variation de l'absorbance (titrage inverse) en fonction du volume de toluène ajouté à 10 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le nC7



Figure 43 : Variation de l'absorbance (titrage inverse) en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1%



Figure 44: Variation du coefficient d'absorption (titrage inverse) en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de

départ de 1%

IV.3.1.4 Indice de réfraction Titrage inverse de A1



Figure 45 : Variation de l'indice de réfraction en fonction du volume de toluène ajouté à 10 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le n-heptane



Figure 46 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1%

En conclusion, sur les figures *Figure.44* à *Figue.46*, le seuil de floculation se situe à un rapport V_F/V_D égale à 4.2 ce qui nous impose à travailler avec des volumes de solution toluenique d'asphaltène de 3ml afin de ne pas gaspiller ou consommer trop de solvant floculant (n-heptane) ou autres. On pourrait aussi déduire que les asphaltènes en notre possession sont complètement différents de celles extraites par (**Daaou M** ;**Kradra K**).
IV.4 Effet de la longueur d'onde

La *Figure 47* représente la variation de l'absorbance A en fonction du volume de nheptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1% en poids dans le toluène à différentes longueurs d'onde (800, 900, 1000 et 1100nm). On observe que les courbes obtenues ont la même allure pour les quatre valeurs de longueurs d'ondes utilisées : une diminution initiale de A lorsque la quantité de floculant augmente, puis une augmentation en passant par un minimum qui correspond au début de la floculation. Pour les quatre courbes, le minimum se situe au voisinage de V_F nC7 \approx 10 ml pour le n-heptane. L'unicité du minimum (dans les limites de la précision expérimentale) indique que sa détection est insensible à la valeur de la longueur d'onde choisie dans ce domaine de longueurs d'onde en accord avec l'hypothèse de la prédominance de la diffusion Rayleigh pour le phénomène de floculation.



Figure 47 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de solution d'asphaltènes de départ à 1% en poids dans le toluène, à différentes λ

IV.5 Détermination du seuil de floculation

IV.5.1 En présence de n-heptane

IV.5.1.1 solution de 0,1%



Figure 48 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,1 % en poids dans le toluène



Figure 49 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 0,1%



Figure 50: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

La variation de A en fonction de V nc7 ajouté à 3 ml d'une solution initiale d'asphaltènes à 0,1 % en poids dans le toluène est illustrée dans la *Figure 48*. Il n'y a pas de minimum visible dans cette courbe, et la déviation au SF attendue sur la courbe en fonction de la concentration n'est pas plus claire que le cas observé avec la variation en volume (voir *Figure 49*), cela demeure difficile à détecter. En revanche, c'est la variation du coefficient d'extinction ε en fonction de la concentration C, illustrée dans la *Figure 50*, permet de déterminer la valeur de SF (SF = 0,86 et CF = 0,011 g/l), ce qui en fait la détermination la plus précise.

A partir de l'analyse de la *Figure 51* qui représente la variation de ε avec la concentration. Dans ce cas, la concentration de départ étant plus faible que pour l'échantillon A1 à 0,1%, ε correspondant au système non floculé (pré-floculation) est constant (ε =2,3cm²/mg), ce qui montre que la loi de Beer-Lambert est parfaitement respectée dans ces conditions.

IV.5.1.2 solution de 0.5%



Figure 51 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,5 % en poids dans le toluène



Figure 52 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 0,5%



Figure 53 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

L'évolution de A d'une solution toluénique d'asphaltènes initiale à 0,5 % en poids est illustrée dans la *Figure 51*, en fonction de l'ajout de V nc7. L'ajout l'heptane provoque d'abord une baisse de A, puis A continué de baisser légèrement. Ce moment de modification de comportement (même s'il n'y a pas de minimum visible) marque le commencement du processus de floculation provoqué par l'ajout du floculant à un volume de nc7 =14,2 ml.

Comme mentionné précédemment, on détermine plus précisément le SF en utilisant *Figure 52*, où l'absorbance est décrite en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/heptane, en utilisant des ajustements linéaires pré et post-floculation. Cela entraîne un rapport volumique SF de 0,83 ou CF de 0,093 g/l.

L'analyse de la *Figure 53* permet d'obtenir les mêmes résultats en observant la variation de ε en fonction de la concentration en asphaltènes dans le mélange toluène/heptane a 0,1% en poids.





Figure 54: Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène

CHAPITRE IV : Détection du seuil de floculation

La courbe de variation de A avec V de nc7 (volume de n-heptane ajouté) est observée dans la *Figure 54* pour 3ml d'une solution d'asphaltènes dans le toluène à 1 %. Ce seuil est réalisé pour Vnc7 \approx 10,1 ml, les particules de grande taille d'asphalte diffusent beaucoup plus de lumière, ce qui entraîne une augmentation de l'absorbance. Lorsque la proportion d'asphaltènes floculés dépasse le seuil de floculation, elle augmente jusqu'à une valeur limite à partir de laquelle la variation de l'absorbance en fonction de l'augmentation de la quantité de floculant diminue légèrement l'absorbance.



Figure 55: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1 %

Il est possible d'améliorer la précision de la valeur de SF obtenue précédemment en utilisant la *Figure 55* qui illustre la variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane (**Oh K et al,2004**) (**Hotier et al,1983**). On peut expliquer l'aspect de cette dernière courbe de la façon suivante : la baisse linéaire de l'absorbance observée à partir de la concentration initiale la plus élevée (qui correspond à la solution initiale dans le toluène) est due à l'effet de dilution par l'ajout du floculant et obéit simplement à la loi de Beer-Lambert ; au-delà du minimum, l'augmentation de l'absorbance dans la solution de plus en plus diluée est due à une augmentation de la taille des particules d'asphaltènes due à leur floculation.

Enfin, l'absorbance diminue à nouveau en fonction de la concentration pour les mélanges contenant les plus grandes quantités de floculant, probablement en raison de la sédimentation des flocons de plus en plus volumineux, comme nous l'avons déjà expliqué. Les ajustements linéaires pré- et post-floculation permettent de déterminer le SF en utilisant la *Figure 55.* Le point d'intersection de ces droites correspond à SF égale à 0,77 (10,1ml), ou à une concentration de floculation $C_F=0,23g/l$.



Figure 58 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

L'autre méthode similaire pour évaluer le SF (Kezadri,2007) (Daaou,2009) est de représenter la variation du coefficient d'absorption apparent ε en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane, comme illustré dans la *Figure 58*, Il est essentiel que le coefficient d'absorption ne varie pas avant la floculation. La faible déviation

observée à ce comportement est due au fait que les valeurs A élevées (A>2) expliquent que la loi de Beer-Lambert n'est pas strictement applicable.

La variation linéaire de ε avec la concentration après le seuil de floculation est rapide, car le coefficient d'absorption dépend désormais des produits floculés, qui peuvent non seulement absorber, mais aussi diffuser largement le rayonnement en raison de la croissance progressive de la taille des particules (**Evdokimov et al,2003**).

La concentration critique à la floculation CF correspondant au SF est donc calculée en se basant sur l'intersection des ajustements linéaires avant et après la floculation, comme illustré dans la *Figure 58*.

-Nous avons suivi le même protocole expérimental où nous avons examiné le phénomène de floculation pour l'échantillon A1 en utilisant une série de solvants dispersants (nC5, nC6, acétone et butanol-1).

Pour les échantillons A2, A3 et A4, nous avons utilisé le nC7 comme agent dispersant. Ensuite, nous avons effectué la régression et l'ajustement des graphes afin de déterminer le seuil de floculation SF pour chaque échantillon (**Annexe**). Les résultats sont présentés dans le *Tableau 12*.

CHAPITRE IV : Détection du seuil de floculation

 Tableau 12 : Valeurs de SF pour les asphaltènes A1, A2, A3, A4 dans le mélange (toluène

/solvants) a différentes concentrations initiales

| Asphaltènes | Solvant précipitant | Concentration solution asphaltène /toluène % en poids | VF (ml) | C _F (g/l) | E (cm2/mg) | SF |
|-------------|---------------------|--|---------|----------------------|---------------|------|
| | | 0,10% | 8,97 | 0,025 | 3,42 | 0,75 |
| | nc5 | 0,50% | 6,12 | 0,16 | 2,93 | 0,67 |
| | | 1% | 5,24 | 0,33 | 2,89 | 0,64 |
| | | 0,10% | 14 | 0,027 | 3,33 | 0,82 |
| | nc6 | 0,50% | 11,09 | 0,11 | 2,65 | 0,79 |
| | | 1% | 8,11 | 0,27 | 2,7 | 0,73 |
| | | 0,10% | 18 | 0,011 | 2,37 | 0,86 |
| A1 | nc7 | 0,50% | 14,2 | 0,093 | 2,47 | 0,83 |
| | | 1% | 10,1 | 0,23 | 2,83 | 0,77 |
| | | 0,10% | 4 | 0,043 | 2,82 | 0,57 |
| | Acétone | 0,50% | 3,4 | 0,25 | 3,04 | 0,53 |
| | | 1% | 3,15 | 0,5 | 2,93 | 0,51 |
| | | 0,10% | 8 | 0,029 | 6,66 | 0,73 |
| | Butanol-1 | 0,50% | 3,9 | 0,25 | 3,04 | 0,57 |
| | | 1% | 3,1 | 0,42 | 3,39 | 0,51 |
| | | 0,10% | 5,86 | 0,025 | 4,5 | 0,66 |
| A2 | nc7 | 0,50% | 5,13 | 0,25 | 3,06 | 0,63 |
| | | 1% | 3,03 | 0,43 | 2,64 | 0,5 |
| | | 0,10% | 6,01 | 0,027 | 4,29 | 0,67 |
| A3 | nc7 | 0,50% | 4,19 | 0,25 | 3,17 | 0,58 |
| | | 1% | 2,98 | 0,5 | 3,04 | 0,5 |
| | | 0,10% | 7,11 | 0,029 | 3,26 | 0,7 |
| A4 | nc7 | 0,50% | 5,05 | 0,17 | 3,64 | 0,63 |
| | | Solution aspnaitene /toluène % en poids 0,10% 1 0,50% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,50% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,50% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,50% 1 1% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 0,10% 1 <t< td=""><td>2,09</td><td>0,6</td><td>3,83</td><td>0,41</td></t<> | 2,09 | 0,6 | 3,83 | 0,41 |

IV.5.2 Interprétation des résultats du tableau récapitulatif

Les ajouts d'un floculant peuvent entraîner une augmentation du seuil de floculation des asphaltènes dans le toluène. En raison de la floculation, la solution subit des modifications de structure et une partie des asphaltènes se dépose. Le seuil de floculation représente la variation de pente observée sur les courbes précédents. La quantité de n-heptane ajoutée influence l'intensité de la lumière.

Les résultats obtenus pour les asphaltènes A1, A2, A3 et A4 montrent que le seuil de floculation varie avec :

1- la concentration de l'asphaltène (l'effet de la concentration).

2- la nature de la substance floculante (l'impact de la substance floculante).

Le seuil de floculation diminue dans la série des alcanes, passant du pentane à l'heptane. Pour cela, un solvant contenant une quantité élevée de carbone (nC7) nécessite une quantité supplémentaire, nous avons besoin d'une quantité plus grande pour l'atteinte du seuil de floculation, afin de favoriser la floculation, tandis que pour le nC5, ce volume est diminué dans toutes les concentrations (**l'effet de n-alcane**).

3- On a également constaté que le seuil de floculation varie rapidement en fonction de la nature des asphaltènes (A1 et A2) car nous avons éliminé la fraction des résines qui jouent un rôle inhibiteur de la floculation (**l'effet des résines**).

4- Nous avons également constaté que l'acétone, en tant qu'agent floculent, nécessite un volume très réduit pour atteindre le point de floculation par rapport aux n-alcanes pour l'échantillon A1. De plus, nous avons observé que la même observation s'applique au butanol-1, quelle que soit la différence de concentration d'une part et une augmentation très notable de floculation. Cela s'explique par l'effet du groupe fonctionnel, en particulier l'agent dispersant (**l'effet du groupe fonctionnel dans le cas agent dispersent**).

5- Nous avons observé une légère variation dans la valeur du seuil de floculation lorsque nous avons utilisé l'acétone pour extraire le A3 à partir de A2, même lorsque nous avons utilisé l'heptane pour détecter SF. Il en est de même pour l'échantillon A4. (L'effet du groupe fonctionnel dans le cas de solvant d'extraction).

IV.6 Conclusion

On conclut que la spectrophotométrie UV-Visible dans le domaine proche infrarouge peut être adoptée comme technique de choix pour détecter le seuil de floculation, et permettent le suivi du processus de floculation des asphaltènes en fonction de la quantité et la qualité de solvant floculant.

La proportion d'asphaltènes dans la phase floculée augmente avec l'ajout du floculant, ces agrégats compacts et de grande taille peuvent sédimenter. La détection du SF nous offre la possibilité de calculer et d'analyser les paramètres de solubilité de l'asphaltène avec divers solvants.

La méthode de titrage inverse constitue un bon protocole pour mettre en évidence la floculation pour les cas ambigus sans seuil de floculation apparent. Le tracé des variations en termes de coefficient d'extinction en fonction de la concentration est plus sensible pour détecter le seuil de floculation.

La réfractométrie est une méthode utile pour mettre en évidence le seuil de floculation au même titre que la spectrophotométrie.

Références bibliographiques

-Bartholdy J. and S. I. Andersen, Energy & Fuels, 14, 52, 2000.

-Daaou M., « Caractérisation Physico-Chimique et Spectrale de Fractions Instables d'Asphaltènes de Hassi-Messaoud», Thése de Doctorat, Université d'Oran, 2009.

-Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu and Akhmeto B.R., Journal of Petroleum Science and Engineering, 37,145-152, 2003.

-Fenistein D., Barré L. and Frot D., Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP., 55, 123, 2000.

-Hotier G. and Robin M., Revue de l'Institut Français du Pétrole (IFP), 38, 101, 1983.

-Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M., Willauer, H.D., Broker, G.A., Rogers, R.D., Green Chem. 3 (2001), 156-164.

-Kezadri F., « Etude par Spectrophotométrie du Seuil de Floculation de Solutions Asphalténiques », Mémoire de Magister, Université D'Oran, 2007.

-Kradra Brahma K., « Détection et Cinétique de la Floculation des Asphaltènes du Pétrole de Hassi-Messaoud par Spectrophotométrie Proche Infra-Rouge en Milieux de Différentes Polarités », Mémoire de Magistère, Université d'Oran, 2009.

-Leontaritis K., J. World Oil, 101, 1997.

-O. Kyeongseok and D. D. Milind, Energy & Fuels, 16, 694, 2002.

-O. Leon, E. Contreras, E. Rogel, G. Dambakli and J. Espidel, S. Acevedo, Energy & Fuels, 15, 1028, 2001.

-Oh K. and Deo M. D., Energy Fuels, 16, 694, 2002.

-Oh K., Ring T. and Deo M. D., Journal of Colloid and Interface Science., 271, 212, 2004.

CHAPITRE V : Paramètres de solubilité

V.1 Introduction

De nombreux modèles de solubilité ont été développés pour expliquer et prédire la floculation/dépôt des asphaltènes et ont été adaptés pour prendre en compte la polydispersité de masse moléculaire et l'auto-association des asphaltènes (Hirschberg et al, 1984 ; Kawanaka et al, 1989). En ce qui concerne les polymères, un paramètre de solubilité Hildebrand δ a été défini pour les asphaltènes. Le paramètre de solubilité de Hildebrand, qui est défini comme la racine carrée de la densité d'énergie cohésive, prend en compte exclusivement les forces dispersives et était parfait pour la caractérisation des asphaltènes puisque plus de 90% de la masse de l'asphaltène est constituée d'atomes de carbone et d'hydrogène (Hildebrand ,1950) (Hildebrand et Scott ,1962). Mais comme de nombreux travaux l'ont démontré, les hétéroatomes contribuent également de manière significative au processus de floculation et le paramètre de solubilité de Hildebrand a été remplacé par le paramètre de solubilité de Hansen (Hansen, 1967) (Hansen et Smith , 2004) Dans ce dernier paramètre, Hansen divise la densité d'énergie cohésive utilisée dans la définition du paramètre de solubilité de Hildebrand en termes de δ_d dispersive, la polarité δ_p et la liaison hydrogène δ_h Contributions. De plus, pour les systèmes complexes, Hansen a proposé la méthode dite de la sphère de solubilité qui permet de prédire la valeur du paramètre de solubilité de Hansen uniquement sur la base du test de solubilité de l'échantillon avec un ensemble de bons et de mauvais solvants (Hansen et Smith ,2004) (Morimoto et al ,2018).

En effet, grâce aux tests de solubilité des solvants, les limites de la sphère de solubilité d'un système complexe au fur et à mesure que les asphaltènes sont déterminés. Cela permet d'estimer l'affinité de n'importe quelle fraction d'asphaltène à n'importe quel solvant uniquement à partir de la valeur du paramètre *Ra* proposé par Hansen comme le rayon de la sphère de solubilité (Hansen et Smith ,2004).

$$Ra = [4(\delta_{d1} - \delta_{d2}) + (\delta_{p1} - \delta_{p2}) + (\delta_{h1} - \delta_{h2})]^{\frac{1}{2}}$$

Où les nombres 1 et 2 représentent respectivement l'asphaltène et le solvant et δ_d , δ_p et δ_h représentent respectivement les paramètres de dispersion, de solubilité des liaisons polaires et hydrogène. Une petite valeur de *Ra* proche de zéro indique que les substances ont une forte affinité les unes pour les autres. Le toluène et le n-heptane peuvent être pris comme solvants de référence pour estimer la solubilité de l'asphaltène avec un solvant donné.

Ainsi, tous les solvants dont la valeur Ra est supérieure à la valeur Ra du n-heptane doivent être des non-solvants pour l'asphaltène correspondant, tandis que tous ceux dont la valeur Ra est inférieure à celle obtenue pour le toluène doivent être des solvants mieux dispersants.

Il est donc intéressant de déterminer les paramètres de solubilité de Hansen, en particulier pour un asphaltène donné et ses sous-fractions. L'étude de la variation de ces paramètres ainsi que le fractionnement de l'asphaltène doivent être très utiles pour explorer les contributeurs réels de chaque composant aux phénomènes de floculation et pour reconnaître les meilleurs solvants et non solvants appropriés pour une fraction donnée d'asphaltène ou de bitume. Dans une étude récente, Takashi et al ont déterminé les paramètres de solubilité de Hansen de deux asphaltènes à partir d'expériences d'essai de solubilité dans plus de 33 solvants purs (bons et mauvais solvants) **(Sato et al, 2014).**

En utilisant la méthode de la sphère de solubilité, les valeurs en MPa^{1/2} l'unité était d'environ δ_d = 19.1, δ_p = 4,2 et δ_h = 4,4. De plus, Redelius a utilisé la même méthodologie pour un bitume vénézuélien et les meilleures estimations des paramètres de solubilité de Hansen ont été δ_d =18,4 MPa^{1/2}, δ_P =3,9 MPa^{1/2} et δ_h = 3,6 MPa^{1/2} (**Redelius,2004**).

IV.2 Résultats et discussion

Une courbe de titrage typique de l'asphaltène A1 à une longueur d'onde $\lambda = 1100$ nm est présentée sur la *Figure.59* où l'absorbance diminue avec l'ajout du volume de solvant nc7. Au début du titrage, la dilution prédomine et l'absorbance diminue jusqu'à un certain volume où un minimum correspondant au début de la floculation est atteint.

A partir du point de départ, l'absorbance augmente lorsque la quantité d'heptane normal nc7 augmente (Evdokimov,2003) (Heithaus,1962) Pour mieux estimer le début de la floculation, d'autres tracés de variation des données sont utilisés comme indiqué dans l'encart de la *Figure.59*. La variation des données est exprimée comme la variation de l'absorbance (A) par rapport à la concentration (C). Cette représentation permet d'estimer la linéarité de la courbe A par rapport à C et donc de déduire la plage de concentration où la loi de Beer est valable. Il est connu dans les études d'absorption optique que les écarts par rapport à la loi simple de Beer sont révélateurs d'interactions ou d'agrégations moléculaires (Heithaus,1962).



Figure.59 : Variation de l'absorbance de la fraction d'asphaltène A1 en fonction de volume de n-heptane dans l'encart (Variation de l'absorbance en fonction de la concentration)
Pour chaque expérience de titrage, au début de la floculation, la fraction volumique du floculant *F* (non-solvant) et du diluant *D* (solvant) peut être estimée par les équations suivantes :

$$\phi_{\mathbf{D}} = \frac{\mathbf{V}_{\mathbf{D}}}{\mathbf{V}_{\mathbf{D}} + \mathbf{V}_{\mathbf{F}}}$$
$$\phi_{F} = \frac{\mathbf{V}_{F}}{\mathbf{V}_{F} + \mathbf{V}_{D}}$$

Et par conséquent, le paramètre de solubilité du mélange (solvant et non-solvant), δm , peut être déduit :

$$\delta_m = \sum \emptyset_i \delta_i$$

En première approximation, au début de la floculation, le paramètre de solubilité des asphaltènes peut être estimé comme étant égal au paramètre de solubilité du mélange. Cependant, le δm obtenu de cette manière dépend de la concentration et doit être réestimé en effectuant des titrages à différentes concentrations d'asphaltènes. Pour y parvenir, une série d'expériences de titrage sont effectuées à différentes concentrations d'asphaltènes pour détecter les volumes de début de floculation *VF*. Ainsi, les solutions d'asphaltène A1 ont été titrées ainsi et également avec quatre non-solvants différentes (pentane normal nc5, hexane normal nc6, heptane normal nc7, acétone et butanol-1) à trois concentrations différentes (0,1, 0,5 et 1 % en poids). Pour les fractions d'asphaltènes A2, A3 et A4, seul le titrage avec nc7 a été effectué aux trois concentrations mentionnées ci-dessus Avec les volumes de début de floculation *VF* en main, on calcule les quantités *FR* et C où

$$FR = V_D / (V_D + V_F)$$
 et $C = W_A / V_D + V_F$

Avec VD le volume du solvant dispersant et VF le volume du solvant floculant au début de la floculation pour une concentration donnée et WA est le % en poids de l'asphaltène dans l'échantillon. En traçant la variation de FR en fonction de C comme indiqué sur la *Figure.60*, une droite doit être obtenue et coupe l'axe des ordonnées à FR_y . le paramètre FR_y est une mesure

du rapport du volume non solvant au volume total pour lequel l'asphaltène est insoluble à une concentration d'asphaltène nulle et à fortiori à toute autre concentration.de la valeur de FR_y .



Figure.60 Extrapolation des seuils pour trouver les interceptions FRy

La valeur de δm indépendamment de la concentration d'asphaltène. Les valeurs correspondantes de δm sont rassemblées dans le *Tableau 13*.

Tableau 13 Paramètres de solubilité de Hansen δm des différentes fractions d'asphaltènes en $MPa^{1/2}$.

| Fraction | Solvent de titrage | δ_d | δ_p | δ_h | δт |
|----------|--------------------|------------|------------|------------|-------|
| | nc5 | 15,30 | 0,35 | 0,50 | 15,31 |
| | nc6 | 15,48 | 0,26 | 0,38 | 15,49 |
| A1 | nc7 | 15,90 | 0,22 | 0,32 | 15,90 |
| | Acétone | 16,57 | 6,53 | 4,85 | 18,46 |
| | Butanol-1 | 16,50 | 4,62 | 11,91 | 20,86 |
| A2 | nc7 | 16,30 | 0,44 | 0,64 | 16,31 |
| A3 | nc7 | 16,27 | 0,43 | 0,62 | 16,29 |
| A4 | nc7 | 16,20 | 0,39 | 0,56 | 16,21 |

Cependant, pour trouver le véritable paramètre de solubilité de l'asphaltène, l'équation d'état Flory-Huggins pour les solutions régulières est utilisée :

$$X = \frac{V_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2$$

La constante universelle des gaz, la température absolue et le volume molaire du mélange de solvants. Est calculé selon l'équation suivante avec le volume molaire correspondant au solvant i :

$$V_m = \frac{\phi_F + \phi_D}{\frac{\phi_F}{V_F} + \frac{\phi_D}{V_D}}$$

Selon Donnagio F. (Donaggio et al ,2001) et Painter P. (Painter et al ,2015) dans la condition critique, le paramètre d'interaction est $\chi = 0,5$ et le paramètre de solubilité de l'asphaltène Hansen δ_{HSP} peut-être exprimé par l'équation :

$$\delta_{HSP} = \left(\frac{RT}{2V_m}\right)^{\frac{1}{2}} + \delta_m$$

Le *Tableau 14* présente les valeurs correspondant au paramètre de solubilité de Hansen δ_{HSP} des différentes fractions d'asphaltènes au début de la floculation.

Il semble que les fractions A2 et A3 soient presque les mêmes fractions puisqu'elles ont des valeurs très proches. Cela peut signifier que le fractionnement à l'acétone n'a pas extrait une grande quantité de composés polaires de la fraction A2.

Tableau 14. Paramètres de solubilité de Hansen δ_{HSP} des différentes fractions d'asphaltènes en $MPa^{1/2}$.

| Fraction | Solvent de titrage | δ_d | δ_p | δ_h | δ_{HSP} |
|----------|--------------------|------------|------------|------------|----------------|
| | nc5 | 18,57 | 3,62 | 3,77 | 19,29 |
| | nc6 | 18,59 | 3,37 | 3,48 | 19,21 |
| A1 | nc7 | 18,85 | 3,18 | 3,27 | 19,40 |
| | Acétone | 20,35 | 10,30 | 8,62 | 24,39 |
| | Butanol-1 | 20,08 | 8,20 | 15,49 | 26,65 |
| A2 | nc7 | 19,34 | 3,49 | 3,68 | 19,99 |
| A3 | nc7 | 19,31 | 3,47 | 3,65 | 19,96 |
| A4 | nc7 | 19,22 | 3,41 | 3,58 | 19,84 |

Le δHSP varie en fonction de la nature du solvant précipitant (19,21 à 19,99 pour les solvants non polaires et plus de 24,39 MPa^{1/2} pour les solvants polaires ou à liaison hydrogène). Ce comportement est similaire à celui rapporté par plusieurs chercheurs adoptant la méthode des sphères de solubilité de Hansen (Morimoto et al ,2018) (Sato et al, 2014) (Rogel et al ,2016).

Rogel E. et al. (**Rogel et al ,2016**) ont mesuré les densités et les paramètres de solubilité de Hildebrand de cinq asphaltènes provenant du charbon, du pétrole et du schiste bitumineux et ont noté que pour tous les échantillons, les valeurs des paramètres de solubilité apparaissent sous forme de distributions de type gaussien, qui diffèrent selon l'origine des asphaltènes (distribution normale pour les pétroles bruts et le charbon, distribution bimodale pour le schiste bitumineux) et la polarité du solvant éluant. Ils ont également signalé que malgré la diversité des rapports H/C des asphaltènes et les différences significatives dans les largeurs des distributions, les valeurs moyennes des paramètres de solubilité de tous les asphaltènes se situent dans une plage étroite (19,8-20,4 MPa^{1/2}) pour les solvants non polaires (paraffine légère).

Les tableaux 15 à 18 montrent les paramètres de solubilité de Hansen de chaque fraction d'asphaltènes traitée à l'heptane avec l'un des nombreux solvants parmi lesquels ceux utilisés dans cette étude. Il est facile de noter à partir des valeurs du paramètre de Hansen *Ra* que le toluène est l'un des meilleurs solvants pour les asphaltènes non traités.

Lorsque les autres fractions sont comparées à la fraction A1, il est intéressant de noter que le chloroforme et la quinoléine sont mieux classés, soulignant l'affinité de ces solvants pour les asphaltènes polaires. Pour le n-heptane, même si les fractions ont changé, il conserve principalement son rang et donc son effet sur la précipitation des asphaltènes.

Tableau 15: Paramètres de solubilité de Hansen de la fraction A1 d'asphaltène et de différents

solvants

| Fraction d'asphaltène ou solvent | δ_d | δ_p | δ_h | δ_{HSP} | \mathbf{R}_{a} | Rang |
|----------------------------------|------------|------------|------------|-------------------------|------------------|------|
| A1 | 18.85 | 3.18 | 3.27 | 19.39 | 0.00 | 1 |
| Toluène | 18.00 | 1.40 | 2.00 | 18.16 | 2.76 | 2 |
| Xylène | 17.80 | 1.00 | 3.10 | 18.09 | 3.03 | 3 |
| Chloroforme | 17.80 | 3.10 | 5.70 | 18.94 | 3.21 | 4 |
| Benzène | 18.40 | 0.00 | 2.00 | 18.50 | 3.54 | 5 |
| Éthyle benzène | 17.80 | 0.60 | 1.40 | 17.86 | 3.81 | 6 |
| Quinoléine | 20.50 | 5.60 | 5.70 | 22.00 | 4.75 | 7 |
| Benzaldéhyde | 19.40 | 7.40 | 5.30 | 21.42 | 4.81 | 8 |
| Carbon disulfite | 20.20 | 0.00 | 0.60 | 20.20 | 4.95 | 9 |
| Cyclohexane | 16.80 | 0.00 | 0.20 | 16.80 | 6.02 | 10 |
| Pyridine | 19.00 | 8.80 | 5.90 | 21.75 | 6.21 | 11 |
| THF | 16.80 | 5.70 | 8.00 | 19.46 | 6.74 | 12 |
| Méthyl isobutyl cétone MIBK | 15.30 | 6.10 | 4.10 | 16.97 | 7.72 | 13 |
| Nitrobenzène | 20.00 | 10.60 | 3.10 | 22.84 | 7.77 | 14 |
| <i>n</i> -Heptane | 15.50 | 0.00 | 0.00 | 15.50 | 8.10 | 15 |
| Méthyl Méthyl Cétone MEK | 16.00 | 9.00 | 5.10 | 19.05 | 8.34 | 16 |
| Aniline | 20.10 | 5.80 | 11.20 | 23.72 | 8.71 | 17 |
| <i>n</i> -Hexane | 14.90 | 0.00 | 0.00 | 14.90 | 9.12 | 18 |
| <i>n</i> -Pentane | 14.50 | 0.00 | 0.00 | 14.50 | 9.82 | 19 |
| N-Methyl-2-pyrrolidone NMP | 18.00 | 12.30 | 7.20 | 22.95 | 10.07 | 20 |
| Acétone | 15.50 | 10.40 | 7.00 | 19.93 | 10.53 | 21 |
| Butanol-1 | 16.00 | 5.70 | 15.80 | 23.19 | 13.99 | 22 |

Tableau 16: Paramètres de solubilité de Hansen de la fraction d'asphaltène A2 et de différents

solvants

| Fraction d'asphaltène ou | δ_d | δ_{n} | δ_h | δ_{HSP} | R_a | Rang |
|--------------------------|------------|--------------|------------|----------------|-------|------|
| solvent | 10.24 | 2 40 | 2 (0 | 10.00 | | 1 |
| A2 | 19.34 | 3.49 | 3.68 | 19.99 | 0.00 | 1 |
| Chloroforme | 17.80 | 3.10 | 5.70 | 18.94 | 3.70 | 2 |
| Quinoléine | 20.50 | 5.60 | 5.70 | 22.00 | 3.73 | 3 |
| Toluène | 18.00 | 1.40 | 2.00 | 18.16 | 3.79 | 4 |
| Xylène | 17.80 | 1.00 | 3.10 | 18.09 | 4.00 | 5 |
| Benzaldéhyde | 19.40 | 7.40 | 5.30 | 21.42 | 4.23 | 6 |
| Benzène | 18.40 | 0.00 | 2.00 | 18.50 | 4.30 | 7 |
| Éthyle benzène | 17.80 | 0.60 | 1.40 | 17.86 | 4.79 | 8 |
| Carbon disulfite | 20.20 | 0.00 | 0.60 | 20.20 | 4.96 | 9 |
| Pyridine | 19.00 | 8.80 | 5.90 | 21.75 | 5.79 | 10 |
| THF | 16.80 | 5.70 | 8.00 | 19.46 | 7.02 | 11 |
| Cyclohexane | 16.80 | 0.00 | 0.20 | 16.80 | 7.07 | 12 |
| Nitrobenzène | 20.00 | 10.60 | 3.10 | 22.84 | 7.25 | 13 |
| Aniline | 20.10 | 5.80 | 11.20 | 23.72 | 8.01 | 14 |
| Méthyl isobutyl cétone | 15.30 | 6.10 | 4.10 | 16.97 | 8.50 | 15 |
| Méthyl éthyle cétone | 16.00 | 9.00 | 5.10 | 19.05 | 8.77 | 16 |
| <i>n</i> -Heptane | 15.50 | 0.00 | 0.00 | 15.50 | 9.20 | 17 |
| N-Methyl-2-pyrrolidone | 18.00 | 12.30 | 7.20 | 22.95 | 9.85 | 18 |
| <i>n</i> -Hexane | 14.90 | 0.00 | 0.00 | 14.90 | 10.22 | 19 |
| Acétone | 15.50 | 10.40 | 7.00 | 19.93 | 10.85 | 20 |
| <i>n</i> -Pentane | 14.50 | 0.00 | 0.00 | 14.50 | 10.92 | 21 |
| Butanol-1 | 16.00 | 5.70 | 15.80 | 23.19 | 14.01 | 22 |

Tableau 17: Paramètres de solubilité de Hansen de la fraction d'asphaltène A3 et de différents

solvants

| Fraction d'asphaltène ou | δ_d | δ_p | δ_h | δ_{HSP} | R _a | Rang |
|-----------------------------|------------|------------|------------|----------------|----------------|------|
| A3 | 19.31 | 3.47 | 3.65 | 19.95 | 0.00 | 1 |
| Chloroforme | 17.80 | 3.10 | 5.70 | 18.94 | 3.21 | 2 |
| Toluène | 18.00 | 1.40 | 2.00 | 18.16 | 2.76 | 3 |
| Quinoléine | 20.50 | 5.60 | 5.70 | 22.00 | 4.75 | 4 |
| Xylène | 17.80 | 1.00 | 3.10 | 18.09 | 3.03 | 5 |
| Benzène | 18.40 | 0.00 | 2.00 | 18.50 | 3.54 | 6 |
| Benzaldéhyde | 19.40 | 7.40 | 5.30 | 21.42 | 4.81 | 7 |
| Éthyle benzène | 17.80 | 0.60 | 1.40 | 17.86 | 3.81 | 8 |
| Carbon disulfite | 20.20 | 0.00 | 0.60 | 20.20 | 4.95 | 9 |
| Pyridine | 19.00 | 8.80 | 5.90 | 21.75 | 6.21 | 10 |
| THF | 16.80 | 5.70 | 8.00 | 19.46 | 6.74 | 11 |
| Cyclohexane | 16.80 | 0.00 | 0.20 | 16.80 | 6.02 | 12 |
| Nitrobenzène | 20.00 | 10.60 | 3.10 | 22.84 | 7.77 | 13 |
| Aniline | 20.10 | 5.80 | 11.20 | 23.72 | 8.71 | 14 |
| Méthyl isobutyl cétone MIBK | 15.30 | 6.10 | 4.10 | 16.97 | 7.72 | 15 |
| Méthyl Éthyle Cétone MEK | 16.00 | 9.00 | 5.10 | 19.05 | 8.34 | 16 |
| <i>n</i> -Heptane | 15.50 | 0.00 | 0.00 | 15.50 | 8.10 | 17 |
| N-Methyl-2-pyrrolidone NMP | 18.00 | 12.30 | 7.20 | 22.95 | 10.07 | 18 |
| <i>n</i> -Hexane | 14.90 | 0.00 | 0.00 | 14.90 | 9.12 | 19 |
| Acétone | 15.50 | 10.40 | 7.00 | 19.93 | 10.53 | 20 |
| <i>n</i> -Pentane | 14.50 | 0.00 | 0.00 | 14.50 | 9.82 | 21 |
| Butanol-1 | 16.00 | 5.70 | 15.80 | 23.19 | 13.99 | 22 |

Tableau 18 : Paramètres de solubilité de Hansen de la fraction d'asphaltène A4 et de différents

| Fraction d'asphaltène ou solvent | δ_d | δ_p | δ_h | δ_{HSP} | R _a | Rang |
|----------------------------------|------------|------------|------------|-------------------------|----------------|------|
| A4 | 18.85 | 3.18 | 3.27 | 19.39 | 0.00 | 1 |
| Toluène | 18.00 | 1.40 | 2.00 | 18.16 | 2.76 | 2 |
| Chloroforme | 17.80 | 3.10 | 5.70 | 18.94 | 3.21 | 3 |
| Xylène | 17.80 | 1.00 | 3.10 | 18.09 | 3.03 | 4 |
| Quinoléine | 20.50 | 5.60 | 5.70 | 22.00 | 4.75 | 5 |
| Benzène | 18.40 | 0.00 | 2.00 | 18.50 | 3.54 | 6 |
| Benzaldéhyde | 19.40 | 7.40 | 5.30 | 21.42 | 4.81 | 7 |
| Éthyle benzène | 17.80 | 0.60 | 1.40 | 17.86 | 3.81 | 8 |
| Carbon disulfite | 20.20 | 0.00 | 0.60 | 20.20 | 4.95 | 9 |
| Pyridine | 19.00 | 8.80 | 5.90 | 21.75 | 6.21 | 10 |
| Cyclohexane | 16.80 | 0.00 | 0.20 | 16.80 | 6.02 | 11 |
| THF | 16.80 | 5.70 | 8.00 | 19.46 | 6.74 | 12 |
| Nitrobenzène | 20.00 | 10.60 | 3.10 | 22.84 | 7.77 | 13 |
| Aniline | 20.10 | 5.80 | 11.20 | 23.72 | 8.71 | 14 |
| Méthyl isobutyl cétone MIBK | 15.30 | 6.10 | 4.10 | 16.97 | 7.72 | 15 |
| Méthyl Éthyle Cétone MEK | 16.00 | 9.00 | 5.10 | 19.05 | 8.34 | 16 |
| <i>n</i> -Heptane | 15.50 | 0.00 | 0.00 | 15.50 | 8.10 | 17 |
| N-Methyl-2-pyrrolidone NMP | 18.00 | 12.30 | 7.20 | 22.95 | 10.07 | 18 |
| <i>n</i> -Hexane | 14.90 | 0.00 | 0.00 | 14.90 | 9.12 | 19 |
| <i>n</i> -Pentane | 14.50 | 0.00 | 0.00 | 14.50 | 9.82 | 20 |
| Acétone | 15.50 | 10.40 | 7.00 | 19.93 | 10.53 | 21 |
| Butanol-1 | 16.00 | 5.70 | 15.80 | 23.19 | 13.99 | 22 |

V.3 Conclusion

En nous basant sur la fiabilité de la méthode des sphères de solubilité développée par Hansen, nous avons classé différents solvants en fonction de leurs affinités avec des asphaltènes de différentes polarités. Lorsque la polarité des asphaltènes augmente, le toluène n'est plus le meilleur solvant dispersant mais ce sont le chloroforme et la quinoléine qui semblent être les plus appropriés. En revanche, le n-heptane reste un solvant de choix pour la floculation.

Références bibliographiques

-E. Rogel, C. Ovalles, K. D. Bake, J.Y. Zuo, H. Dumont, A.E. Po,merantz, O.C. Mullins. Combustibles énergétiques, 30,11,9132-9140 (2016).

-Evdokimov, I.N., Eliseev, N.Yu., Akhmetov, B.R., J. Petr. Sci. Eng. 37, 135-143 (2003).

-F. Donaggio, S. Correra et T. P. Lockhart, Petr. Sci. and Techn., 19:1-2, 129-142 (2001)

-Hansen, C. M. J Paint Technol, 39, 511 (1967).

-Hansen, C. M.; Smith, A. L. Carbon, 42, 1591–1597 (2004).

-Heithaus, J.J. J. Inst. of Petroleum 1962, 48 (458) : 45–53.

-Hildebrand, J. et Scott, R. L., Regular Solutions, (Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ, (1962).

-Hildebrand, J. H. la solubilité des non-électrolytes ; (Reinhold, New York, 1950).

-Hirschberg, A.; deJong, L. N. J.; Schipper, B. A.; Meijer, J. G., Soc.Pet. Eng. J., 24, 283–293 (1984).

-Kawanaka, S., Leontaritis, K.J., Park, S.J. et Mansoori, G.A. dans « Oil Field Chemistry », ACS Symposium Series No. 396, Chapter 24, (American Chemical Society, Washington, D.C. 1989).

-M. Morimoto, N. Fukatsu, R. Tanaka, T. Takanohashi, H. Kumagai, T. Morita, R.R. Tykwinski, D.E. Scott, J.M. Stryker, M.R. Gray, T. Sato, H. Yamamoto. Énergie et carburants 2018, 32, 11, 11296-11303.

-P. Painter, B. Veytsman, and J. Youtcheff, Energy Fuels 29, 2120 (2015).

-P. Redelius. Énergie et carburants, 18, 1087-1092 (2004).

-Reichert, C.; Klein, L. L.; Fuhr, B. J. J. Can. Pet. Technol., (1986).

-T. Sato, S. Araki, M. Morimoto, R. Tanaka, H. Yamamoto. Combustibles énergétiques 2014, 28, 891–897.

Conclusion Générale et Perspectives

Les asphaltènes appartiennent à une classe de molécules lourdes et poly-aromatiques qui se présentent généralement sous forme de distributions continues dans les pétroles bruts. Ces composants sont à l'origine dispersés sous forme de molécules auto-associées dans de bons solvants, tels que les fluides pétroliers en équilibre avec les formations rocheuses géologiques. En général, les installations d'extraction et de traitement de l'industrie pétrolière et gazière sont soumises à des dépôts ou à des encrassements causés par des constituants de mélanges fluides qui sont en contact avec des surfaces solides. Les forces motrices de tels événements économiquement catastrophiques sont liées au changement de pression et de température ou au mélange de fluides incompatibles le long des conduites industrielles. En fait, ces variables thermodynamiques ne sont que secondaires par rapport au comportement de phase des asphaltènes qui résulte plutôt de plusieurs variables primaires, telles que le volume molaire du solvant. La compréhension scientifiquement difficile des asphaltènes réside alors dans l'isolement des variables primaires pertinentes et l'explication des mécanismes sous-jacents.

Le but de ce mémoire est d'étudier le phénomène de floculation des asphaltènes A1 et de ses fractions, récupérées à partir d'un dépôt d'asphalte de Hassi Messoud, dans différents solvants dispersants.

L'objectif est de choisir les solvants appropriés pour la floculation en fonction des modèles de solubilité appliqués aux asphaltènes.

L'utilisation de la spectrophotométrie proche IR permet, sous certaines conditions, de détecter le seuil de floculation des quatre échantillons d'asphaltènes (A1, A2, A3, A4) dans les mélanges toluène/dispersant à différentes concentrations (0,1 %, 0,5 % et 1 %) et à température ambiante. Les données expérimentales ont été analysées selon le modèle thermodynamique de Flory-Huggins pour déterminer les paramètres de solubilité de Hansen. En outre, une caractérisation satisfaisante des différents échantillons a été réalisée en utilisant diverses méthodes spectrales et physico-chimiques, telles que les spectroscopies UVvisible, la spectroscopie IR à transformée de Fourier, le RMN du proton et l'analyse élémentaire. Dans le cadre des concentrations étudiées, on constate que le seuil de floculation des asphaltènes est dépendant de la concentration initiale de la solution toluénique. Le phénomène de floculation, et par conséquent l'instabilité des asphaltènes, est faiblement accentué dans un environnement plus riche en asphaltènes. En effet, le seuil de floculation SF des asphaltènes dépend principalement du rapport volumique solvant/floculant plutôt que de la concentration de l'échantillon brut.

Les valeurs du seuil de floculation SF des asphaltènes obtenues par spectrophotométrie proche IR. Sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres méthodes d'investigation Ces résultats permettront, à terme, de déterminer les conditions sous lesquelles les asphaltènes précipitent et la quantité précipitée dans un processus opératoire donné, afin d'anticiper la floculation des asphaltènes dans le pétrole avant qu'elle ne se produise.

L'analyse des données expérimentales à l'aide du modèle de Flory-Huggins montre que le paramètres de solubilité de Hansen δ_{HSP} de l'asphaltène A1 varie en fonction de la nature du solvant précipitant (19,21 à 19,99 MPa^{1/2} pour les solvants non polaires et plus de 24,39 MPa^{1/2} pour les solvants polaires ou à liaison hydrogène), les fractions A2 et A3 soient presque les mêmes fractions puisqu'elles ont des valeurs très proches. Cela peut signifier que le fractionnement à l'acétone n'a pas extrait une grande quantité de composés polaires de la fraction A2, ce qui suggère que les interactions entre les molécules dans le mélange toluène/n-alcane sont relativement faibles. L'inverse apparaît lors de l'utilisation un floculant polaire tel que l'acétone et le butanol, Ces valeurs sont conformes à celles trouvées dans la littérature pour différents échantillons d'asphaltènes.

Autrement, dans le cadre de la caractérisation structurelle et chimique, les analyses effectuées par spectroscopie IR et RMN de proton H démontrent que les fractions d'asphaltènes peuvent contenir différents groupes fonctionnels aliphatiques et aromatiques, avec une grande proportion de groupes CHx. Ces résultats indiquent que la structure des différents échantillons d'asphaltènes est constituée d'une partie centrale poly-aromatique condensée liée à des chaînes aliphatiques. L'analyse élémentaire des différents échantillons a permis d'obtenir un rapport atomique variant entre (0,81 et 0,91). Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues dans la littérature pour différents échantillons d'asphaltènes.

Enfin, en guise de perspectives pour ce travail, plusieurs analyses complémentaires pourraient être envisagées. Parmi celles-ci, la diffraction des rayons X (RX) et la RMN du carbone 13 (C¹³) pourraient être utilisées pour approfondir l'étude de la structure complexe des asphaltènes.

De plus, une étude cinétique détaillée de la floculation des asphaltènes serait pertinente pour comprendre les mécanismes sous-jacents à ce phénomène. Il serait également intéressant d'examiner l'effet des inhibiteurs sur ce processus afin de mieux maîtriser et prévenir la floculation dans différentes conditions.

Ces investigations complémentaires permettraient non seulement de valider les résultats obtenus, mais aussi d'élargir notre compréhension des interactions et des comportements des asphaltènes, contribuant ainsi à des avancées significatives dans ce domaine de recherche

Annexe

- 1) Détection seuil de floculation pour A1
- a) n-pentane

-0,1%



Figure 1 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-pentane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,1 % en poids dans le toluène



Figure 2 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-pentane par une concentration de départ de 0,1%

Annexe



Figure 3 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

-0,5%



Figure 4 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-pentane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,5 % en poids dans le toluène



Figure 5 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-pentane par une concentration de départ de 0,5 %



Figure 6: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration



Figure 7 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-pentane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène



Figure 8 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-pentane pour une concentration de départ de 1 %

•

Annexe



Figure 9: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration





Figure 10 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-hexane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,1 % en poids dans le toluène



Figure 11 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-hexane par une concentration de départ de 0,1%



Figure 12: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

-0,5%



Figure 13 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-hexane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,5 % en poids dans le toluène



Figure 14 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans les mélanges toluène/n-hexane par une concentration de départ de 0,5 %


Figure 15: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration



Figure 16 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-hexane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène



Figure 17 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-hexane pour une concentration de départ de 1 %



Figure 18: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

c)Titrage Acétone -0,1%



Figure 19 : Variation de l'absorbance en fonction du volume d'acétone ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,1 % en poids dans le toluène



Figure 20 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/ d'acétone pour une concentration de départ de 0,1%



Figure 21 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration -0,5%



Figure 22 : Variation de l'absorbance en fonction du volume d'acétone ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,5 % en poids dans le toluène



Figure 23 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/ acétone pour une concentration de départ de 0,5%

-%0,5



Figure 24: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration





Figure 25: Variation de l'absorbance en fonction du volume d'acétone ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène



Figure 26: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/ acétone pour une concentration de départ de 1%



Figure 27 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration





Figure 28 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de butanol-1 ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,1 % en poids dans le toluène



Figure 29 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/butanol-1 pour une concentration de départ de 0,1%



Figure 30 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

-0,5%



Figure 31 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de butanol-1 ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,5% en poids dans le toluène



Figure 32 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/butanol-1 pour une concentration de départ de 0,5%



Figure 33 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration -1%



Figure 34 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de butanol-1 ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène



Figure 35 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/butanol-1 pour une concentration de départ de 1%



Figure 36 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

2)Détection seuil de floculation pour A2 (Titrage n-heptane)

-0.1%



Figure 37 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,1 % en poids dans le toluène



Figure 38 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 0,1%



Figure 39 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

-0.5%



Figure 40 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,5 % en poids dans le toluène



Figure 41: Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 0,5%



Figure 42 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration



Figure 43 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène



Figure 44 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1 %



Figure 45 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

3) Détection seuil de floculation pour A3 (Titrage n-heptane) -0.1%



Figure 46 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,1 % en poids dans le toluène



Figure 47 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour un concentration de départ de 0,1 %



Figure 48: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

-0.5%



Figure 49 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,5 % en poids dans le toluène



Figure 50 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 0,5%

Page | 180



Figure 51 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

-1%



Figure 52 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène



Figure 53 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1 %



Figure 54: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

4) Détection seuil de floculation pour A4 (Titrage n-heptane) -0.1%



Figure 55 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,1 % en poids dans le toluène



Figure 56 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 0,1 %

Page | 183



Figure 57 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration

-0.5%



Figure 58 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 0,5 % en poids dans le toluène



Figure 59 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 0,5%



Figure 60 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration



Figure 61 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de la solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène



Figure 62 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1 %

Page | 186



Figure 63 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration