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 Floculation Des Asphaltenes De Pétrole Algérien Et Recherche D'inhibiteurs Potentiels

Présentée par : Mr.DJENDARA Ali Cherif

Soutenu le 29/05/2025.

Devant le jury composé de :

Président	Mr. BOUCHEKARA Mohamed	Pr. Univ. Mustapha Stambouli de Mascara
Examinateur	Mr. BOUKLI Hacene Foued	Pr.Univ. Ecole Nationale Polytechnique d'ORAN
Examinateur	Mr. BELLIL Ali	Pr. Univ. Université de Chlef
Rapporteur	Mr. BOUHADDA YOUCEF	Pr. Univ. Mustapha Stambouli de Mascara
Co-Rapporteur	Mm .FERGOUG TEFFAHA	Pr. Univ. Mustapha Stambouli de Mascara

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

Au terme de ce travail, réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Physique des Macromolécules et Interfaces Biologiques (LCPMIB).

Je souhaite remercier en tout premier lieu les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de porter un jugement sur ce travail et d'en évaluer les résultats. Merci à **BOUCHEKARA Mohamed**, président du jury et professeur à l'Université de Mascara, Monsieur **BOUKLI Hacene Foued** professeur à Ecole Nationale Polytechnique d'ORAN et Monsieur **BELLIL Ali** professeur à Université de Chlef pour avoir pris le temps de rapporter ce travaille.

BOUHADDA Yousef professeur à l'Université de Mascara, mon directeur de thèse, Je veux lui adresser toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance dès le début de nos travaux ensemble, pour sa patience, et pour avoir partagé avec moi ses vastes connaissances scientifiques. Ont été d'une grande richesse. Ses conseils avisés ont joué un rôle essentiel dans 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 sa présence constante au laboratoire, ses connaissances approfondies et sa rigueur exemplaire, qui ont grandement contribué à la production d'un travail de qualité.

Ma sincère et profonde gratitude à mon ami **DJABEUR Mansour** Sur le partage avec moi de la plupart des temps de travail pour réaliser des expériences scientifiques. Son expérience et son soutien ont eu un grand impact sur le succès dans ce travail.

Ma sincère et profonde gratitude s'adresse à tous les membres du Centre de Recherche et Analyse Physique Chimique **CRAPC**, en général, et plus particulièrement à mes collègues de la plateforme **PTAPC Mostaganem**.

J'adresse également mes remerciements au Professeur **BOUCHAMA Abdelghani** pour sa compréhension et sa patience, ainsi qu'au Dr **MEKHALEF BEN HAFSA Fouad** pour ses précieux conseils. Enfin, un immense merci à mon frère, KHALIL **Yassine**, pour son soutien constant.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce modeste travail. Grâce à votre soutien, vos encouragements et vos précieux conseils, j'ai pu avancer et mener ce projet à bien. À vous, toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Dédicace

À Dieu Tout-Puissant, le Créateur des cieux et de la terre, qui m'a accordé la force, la patience et la persévérance pour accomplir ce travail. Que ce modeste effort soit une offrande sincère à Sa gloire infinie.

À mes chers parents, lumière de ma vie et source de mon courage, qui n'ont jamais cessé de me soutenir par leurs prières et leur amour inconditionnel. Que Dieu les protège et leur accorde une longue vie pleine de santé et de bonheur.

À ma chère femme (AMINA), compagne de mes jours et soutien indéfectible dans chaque étape de ma vie. Ce travail est aussi le fruit de ta présence et de ton soutien précieux. Merci pour ton amour, ta patience et ton encouragement constant.

À mes chers enfants (JOMANA ET MOHAMED) ma plus grande richesse et mon véritable trésor. Vos sourires innocents, votre amour pur et votre présence lumineuse ont été une source de motivation dans mes journées les plus dures. Que Dieu vous protège, vous guide et vous ouvre les portes du succès et du bonheur.

À mon frère (YASSER) et mes sœurs (SARA, AFFAF ET HADJER), mon soutien indéfectible, merci pour votre présence et vos encouragements constants. Votre présence est une bénédiction inestimable, et je prie Dieu de nous garder unis dans l'amour et l'harmonie.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à mon parcours, je dédie humblement ce travail en signe de gratitude et de reconnaissance.

RESUME

L'objectif de ce travail est d'étudier deux échantillons d'asphaltènes, A et B, récupérés de deux dépôts provenant du gisement de pétrole brut du puits de Hassi-Messaoud. À partir de l'échantillon A (Asph-1), un fractionnement a permis d'obtenir plusieurs sousfractions (Asph-p, Asph 20 % A et Asph 20 % T).Une caractérisation approfondie de ces fractions a été réalisée en utilisant diverses techniques spectrales et physicochimiques, notamment l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF), la spectroscopie de fluorescence. Pour l'échantillon B, et une analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) a été réalisée avec la séquence DEPT. Par ailleurs, les seuils de floculation de l'échantillon A et de ses fractions ont été étudiés par spectrophotométrie d'absorption Proche infra rouge. Cette étude a été effectuée en utilisant un agent floculant à différentes concentrations initiales d'asphaltènes (0,5 %, 1 % et 2 %). Enfin, l'étude a été complétée par des expériences sur l'effet inhibiteur d'une série de molécules de la famille des Cinnamates sur un échantillon d'asphaltène.

Mots-clés : Asphaltènes, floculation, spectroscopie UV-Visible, RMN, IR, inhibiteur.

ABSTRACT

The objective of this work is to study two asphaltene samples, A and B, recovered from deposits originating from the crude oil field of the Hassi-Messaoud well. From sample A (Asph-1), fractionation yielded several subfractions (Asph-p, Asph 20% A, and Asph 20% T). An in-depth characterization of these fractions was performed using various spectral and physicochemical techniques, including elemental analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and fluorescence spectroscopy. For sample B, nuclear magnetic resonance (NMR) analysis was conducted using the DEPT sequence. Additionally, the flocculation thresholds of sample A and its fractions were investigated using near-infrared absorption spectrophotometry. This study was carried out using a flocculating agent at different initial asphaltene concentrations (0.5%, 1%, and 2%). Finally, the study was completed by experiments on the inhibitory effect of a series of molecules from the Cinnamates family on a selected sample of asphaltene.

Keywords: Asphaltenes, flocculation, UV-Visible spectroscopy, NMR, IR, inhibitor.

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة عينتين من الإسفانين، AوB، المستخرجين من رواسب مصدرها مخزون النفط الخام ببئر حاسي مسعود. من العينة(Asph-1) A، أتاح التجزئة إمكانية الحصول على عدة كسور فرعية (-Asph asph 20% A ،p والفيزيائية والكيميائية بما في ذلك تحليل العناصر، ومطيافية تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء(FT-IR) ، والتحليل والفيزيائية والكيميائية بما في ذلك تحليل العناصر، ومطيافية تحويل فورييه للأشعة تحت الحمراء(FT-IR) ، والتحليل الطيفي الفلوري. بالنسبة للعينة A ، م إجراء تحليل الرنين المغناطيسي النووي (NMR) باستخدام مسلسل مسلسل على ذلك، تمت دراسة عتبات التلبد للعينة A وأجزائها بواسطة قياس الطيف الضوئي للامتصاص بالأشعة فوق البنفسجية والمرئية. أجريت هذه الدراسة باستخدام عامل التلبد بتراكيز أولية مختلفة من الأسفلتينات (%50، %1، و2%). وأخيراً، تم استكمال الدراسة بتجارب التأثير المثبط لسلسلة من الجزيئات من عائلة السيناميتس على عينة من الأسفلتين.

الكلمات المفتاحية : أسفلتينات، التكتل، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، الرنين المغناطيسي النووي، الأشعة تحت الحمراء، المثبط.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction	04
I.1 Le Pétrole	04
I.2 Fractionnement Du Pétrole	06
I.3 Les Asphaltènes	11
I.4.1 Normes internationales	11
I.4 Extraction des Asphaltènes	11
I.4.2 Facteurs influençant les caractéristiques des asphaltènes	12
I.4.3 Classe de solubilité	13
I.5 Composition Chimique	16
I.6 Proprietes des Asphaltenes	19
I.6.1 Propriétés colloïdales des asphaltènes	19
I.6.2 Propriétés physico chimiques des asphaltènes	20
I.6.2.1 Masses moléculaires	20
I.7 Structure Des Asphaltènes	22
I.7.1 Modèle de Pfeiffer et Saal	22
I.7.2 Modèle de Yen	24
I.7.3 Le modèle Yen-Mullins Et Yen-Mullins modifié	27
I.8 Problèmes Liés Aux Asphaltènes	33
I.9 Facteurs Lies a La Precipitation Des Asphaltenes	34
I.9.1 Réversibilité.	34
I.9.2 Rôle des résines	35
I.9.3 Effets de la température et de la pression	36
I.9.4. Effet de la Nature chimique du précipitant	37
I.10 Phénomènes D'agrégation	39
I.10.1 Micellisation	40
I.10.2 Floculation	43
I.11 Approches De Modélisation De L'asphaltène	44
I.11.1 Approche De Solubilite	45

I.11.2 Modèle Colloïdal	46
I.12 Utilisation Des Inhibiteurs	47
References	50

CHAPITRE II : LES TECHNIQUES D'INVESTIGATION

Introduction	64
II.1 Phénomènes Optiques	65
II.1.1 Absorption électronique de la lumière	65
II.1.1.1 Absorbance	65
II.1.1.2 Diffusion de la lumière	66
II.1.2 Diffusion élastique (diffusion de rayleigh)	67
II.2 Détection Le Seuil De La Floculation Par (PIR /UV Visible)	68
II.3 La Spectrophotométrie UV-Visible	70
II.3.1 Loi de Beer Lambert dans le cas de la floculation (Modèle de Hotier)	70
II.4 La Spectroscopie De Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	73
II.4.1. Les paramètres de base de la RMN à une dimension (1D)	74
II.4.1.1. Le déplacement chimique	74
II.4.1.2. Intégration	75
II.4.2 RMN du liquide	76
II.4.3 RMN du solide	77
II.4.4 Application de RMN aux asphaltènes	78
II.4.5 Le spectre DEPT	81
II.4.6 Exploitation des spectres RMN du proton et carbone 13	82
II.5 Spectroscopie Infrarouge	85
II.5.1 Principe	86
II.5.2 Spectre IRTF des asphaltènes	87
II.6 La Spectroscopie De Fluorescence	90
II.6.1 Principe	90
II.6.1.1 Excitation	90
II.6.1.2 Émission	91
II.6.1.3 Détection	91
Références	94

CHAPITRE III : EXTRACTION ET CARACTERISATION DES ASPHALTENES

Introduction	99
III.1 Extraction Des Asphaltenes	99
III.1.1 Extraction de la fraction Asph1	99
III.1.2 Extraction de la fraction Asph-p	101
III.1.3 Extraction des sous fractions aromatiques Asph T et polaires Asph A	102
III.2 Caractérisation Structurale	103
III.2.1 Analyse élémentaire	103
III.2.1.1 Appareillage	103
III.2.1.2 Résultats	103
III.2.2 Spectroscopie FT-IR	104
III.2.2.1 Appareillage	104
III.2.2.2 Résultats	108
III.2.3 Spectroscopie de fluorescence	111
III.2.3.1 Appareillage	111
III.2.3.2 Résultats	111
III.2.4 Spectroscopie RMN	113
III.2.4.1 Appareillage	113
III.2.4.2 Résultats	114
References	120

CHAPITRE IV : ETUDE DE LA FLOCULATION

Introduction	123
IV.1. Aspect Expérimental	124
IV.1.1 Extraction et fractionnement des asphaltènes	124
IV.1.2 Echantillons et appareillage	124
IV.2 Résultats Et Discutions	125
IV.2.1 Expériences préliminaires	125
IV.2.1.1 Dosage direct ou inverse de Asph 1	125
a) Dosage direct de Asph 1	126
b) Indice de réfraction dosage direct de Asph 1	127
c) Dosage inverse de Asph 1	128
d) Indice de réfraction dosage inverse de Asph 1	130

IV.3 Effet de la longueur d'onde	131
IV.4 Détermination du seuil de floculation à différentes concentrations	132
IV.5 Détermination du seuil de floculation de différentes fractions	144
IV.6 Etude De Certains Inhibiteurs Potentiels	149
a) Cholesteryl oléate	150
b) Cholesteryl chlorure	150
c) Cholesteryl palmitate	150
d) Cholesteryl 2-éthylhexanoate	150
e) Tween 20 et Tween 80	150
f) Triton X	151
IV.6.2 Effet des conditions expérimentales	157
a)Solubilité dans le mélange toluène-n-heptane	157
b) Concentration des inhibiteurs	158
c) Nature complexe des asphaltènes	158
Référence	159
Conclusion Générale	161

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES SYMBOLES

Abréviations :

API	Institut Américain du Pétrole.
SARA	Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes.
PIONA	Paraffines, Isoparaffines, Oléfines, Naphtènes, Aromatiques.
CMC	Concentration micelles critique.
THF	Tetrahydrofurane.
FIMS	Field ionization mass spectrometry.
PIR	Spectrophotométrie Proche Infra Rouge.
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire.
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
UV	Spectromètre UV Visible.
XANES	Soufre K-Edge absorption des rayons X structure proche du bord.
XPS	Spectroscopie photo électronique à rayons X.
XRD	Diffusion des rayons X.
FCS	Spectroscopie d'émission de fluorescence.
FCS	Spectroscopie de corrélation de fluorescence.
FD	Fluorescence dépolarisation.
STM	Microscopie à effet tunnel.
AFM	Microscopie à Force Atomique.
LUMO	Orbitale moléculaire inoccupée la plus basse.
DFT	La théorie de la fonctionnelle de la densité.
L2MS	Spectroscopie de masse par désorption/ionisation.
LD MS	Désorption Laser La spectrométrie de masse.
MPa	Unite de pression Méga pascale.
Κ	Unite de temperature kelvin.
DBSA	Dodécylbenzènesulfonique.
MAS	Magic Angle Spinning.
nC7	Normale heptanes.
SE	
DF	Seuil de floculation.
Vflo	Seuil de floculation. Volume de floculant.

Vf	Volume de floculation.
Cf	Concentration de floculation.
Vh	Volume de n-heptane.

Symboles :

А	Absorbance.
Dp	Dépôts pétrolier.
Asph-1	Asphaltène de départ.
Asph-p	Asphaltène purifier.
Asph A	Fraction par Aceton (80 % n-C7 et 20 % acétone).
Asph T	Fraction par Toluene(80 % n-C7 et 20 % toluène).
Asph 2	Asphaltene par une deuxième extraction.
С	La concentration.
IAr	L'indice aromatique.
IB	L'indice aliphatique.
Ic=o	L'indice carbonyle.
I_0	L'intensité du faisceau lumineux incident.
Ι	L'intensité du faisceau lumineux transmis
1	L'épaisseur du milieu traversé.
H/C	Rapport atomique.
С	Carbone.
0	Oxygène.
Н	Hydrogène.
S	Soufre.
Ν	Azote.
Ni	Nickel.
Fe	Fer.
V	Vanadium.
1H	Proton.
Hα , Hβ ,Hγ	Proton a différents positions.
Har	Proton aromatique.
Hal	Proton aliphatique.
Hi	Pourcentage de Protons.

Ci	Pourcentage d'Atomes de Carbone.
Car	Pourcentage de Carbone Aromatique.
Cal	Pourcentage de Carbone Aliphatiques.
Ra	Le nombre de cycles aromatiques.

Symboles grecs :

3	Coefficient d'extinction molaire .
θ	L'angle de diffusion compris entre les directions incidente et de diffusion.
σ	La section efficace (ou probabilité) de diffusion.
c	Le nombre de particules par unité de volume.
λ	Longueur d'onde.
C_1	Concentration de composé non floculable.
C_2	Concentration initiale en produit susceptible de floculer.
γ	Fraction de composé floculable effectivement floculé à l'instant considéré.
\mathbf{k}_1	Coefficient d'extinction du composé non floculable.
k ₂	Coefficient d'extinction du composé floculable.
k ₃	Coefficient d'extinction du composé floculable à l'état de flocons.
\mathbf{V}_0	Volume initial de la solution.
Vi	Volume de floculant injecté.
L	Spin.
μ	Moment magnétique.
γ	Rapport gyromagnétique.
B_0	Champ magnétique.
δ(ppm)	Déplacement chimique.

LISTE DES TABLEAUX:

Tab. I.1 Composition chimique du pétrole Algérien Sahara Blend	07
Tab. I.2 Teneur en asphaltènes du brut pétrolier de différentes origines	15
Tab. I.3 Analyse élémentaire d'asphaltènes de différentes origines	17
Tab. I.4 Analyse élémentaire des asphaltènes algriens purs hassi-messaoud et de la	
fraction insoluble et soluble du toluène après dissolution de 1g d'asphaltènes purs	
dans 400ml de toluène	18
Tab. I.5 Masses moléculaires moyennes d'asphaltènes obtenues par différentes	
méthodes	21
Tab. II.1 Facteur de forme de la partie aromatique de quelques composés	
polyaromatiques	85
Tab. II.2 Affectations des bandes caractéristiques des spectres IR	89
Tab. III.1 Composition élémentaire des fractions étudiées	104
Tab. III.2 Affectations des bandes caractéristiques des spectres IR	108
Tab. III.3 Les indexes structuraux obtenus de l'analyse IR des	
asphaltènes	110
Tab. III.4 Composition élémentaire de l'échantillon	115
Tab. III.5 Les zones des différents protons et l'aromaticité de	
l'échantillon	115

LISTE DES FIGURES:

Fig. I.1 Processus de fractionnement du pétrole	06
Fig. I.2 Fractions SARA saturés, aromatiques, résines et asphaltènes	08
Fig. I.3 SARA séparation par colonnes chromatographiques automatisée	09
Fig. I.4 Fractionnement du pétrole brut basé sur l'analyse PIONA	10
Fig. I.5 : Photo de morceaux d'un échantillon d'asphaltène	11
Fig. I.6 Exemple de protocole de précipitation des asphaltènes par différents solvants	
floculants à partir d'asphalte	14
Fig. I.7 Structures hypothétique pour une molécule d'asphaltène	16
Fig. I.8.a Asphaltènes dispersés (avant la floculation)	23
Fig. I.8.b Asphaltènes agrégés (après floculation)	23
Fig. I.9 Microstructure des asphaltènes d'après le modèle de Yen	
(Feuille)	25
Fig. I.10.a Une particule d'asphaltènes	25
Fig. I.10.b Microstructure des asphaltènes	26
Fig. I.11 Illustration de la formation de nanoagrégats en grappes au fil du temps et de	
la pénétration de tensioactifs dans les couches empilées de noyaux aromatiques et de la	
création d'une distance entre eux et prévenant l'agrégation	27
Fig. I.12 Structures aromatiques proposées pour les asphaltènes du pétrole	28
Fig. I.13 Structures aromatiques des asphaltènes selon Schuller	29
Fig. I.14 a Structure d'un asphaltène d'après le modèle de Yen-Mullins	30
Fig. I.14 b Structure d'un asphaltène d'après le modèle de Yen-Mullins	31

Fig. I.15 Images microscope qui démontrent la réversibilité des précipitations	
d'asphaltènes : a)Précipitation d'asphaltènes lors de l'addition d'iso-octane,b)	
Précipitation d'asphaltènes lors de l'évaporation de l'isooctane et c) Redissolution des	
précipitations d'asphaltènes dans le même pétrole que celui qui a été	
précipité	35
Fig. I.16 Quantité d'asphaltène précipitée en fonction du nombre de carbone du	
précipitant parrafinique	37
Fig. I.17 Effet de la polarité de l'agent floculant sur la matière asphalténique	
précipitée	38
Fig. I.18 Tension de surface en fonction de la concentration d'asphaltènes de Hassi-	
Messaoud dans le toluène	41
Fig. I.19 Formation de micelles d'asphaltènes de différentes formes en présence de	
solvan aromatique	42
Fig. I.20 Agrégation colloïdale du modèle archipel de l'asphaltène en présence de	
résines	44
Fig. II.1 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à une	
Solutionn d'asphaltènes de Rangely dans le toluène à λ =1600 nm	69
Fig. II.2 Représentation du moment du spin \vec{L}	73
Fig. II.3 Représentation de la rotation du spin	75
Fig. II.4 Spectre 1H-RMN Représentative	76
Fig. II.5 Spectres RMN ¹ H pour asphaltenes du pétrole Algérien	79
Fig. II.6 Spectres RMN ¹³ C pour asphaltenes du pétrole et du charbon	80
Fig. II.7 Comparaison des signaux dans un spectre DEPT et un spectre RMN . ¹³ C	81
Fig. II.8 Comparaison des signaux dans un spectre DEPT et un spectre RMN ¹³ C	82
Fig. II.9 Schéma de principe d'un spectromètre IR	86

Fig. II.10 Spectre FTIR pour les asphaltènes purs, solubles dans le toluène et	
insolubles dans le toluène	88
Fig. II.11 Spectres de fluorescence d'une série de fractions d'asphaltene et d'un	
condensat	92
Fig. III.1 Etapes d'extraction des asphaltenes Asph-1	100
Fig. III.2 Représentation schématique d'un extracteur Soxhlet	101
Fig. III.3 Schéma Fractionnement	102
Fig. III.4: Zone spectrale (a:600-1000 cm ⁻¹)	105
Fig. III.5: Zone spectrale (b:1000-1800 cm ⁻¹)	106
Fig. III.6 Zone spectrale (c:1800-3400 cm ⁻¹)	107
Fig. III 7 Spectres de fluorescence : a) Échantillons d'asphaltènes b) Pyrène	112
Fig. III.8 Spectre RMN 1H de l'échantillon d'asphaltène	114
Fig. III.9 Spectres RMN ¹³ C liquide (en bas) et DEPT (en haut) de l'échantillon	
d'asphaltène	116
Fig. III.10 Spectre RMN CPMAS ¹³ C à l'état solide	117
Fig. IV.1 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	126
Fig. IV.2 Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes	
dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1%	126
Fig. IV.3 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%	127
Fig. IV.4 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	127

Fig. IV.5 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%	128
Fig. IV.6 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	
toluène	128
Fig. IV.7 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%	129
Fig. IV.8 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%	129
Fig. IV.9 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 len-	
heptane	130
Fig. IV.10 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%	130
Fig. IV.11 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml	
de solution d'asphaltènes (Asph 1) de départ à 1% en poids dans le toluène, à	
différentes λ	131
Fig.IV.12 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3ml	
de solution d'asphaltènes (Asph 1) de départ à 0,5 % en poids dans le	
toluène	133

Fig.IV.13 Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes	
(Asph 1) dans Les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de	
0,5%	134
Fig.IV.14 Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration	
d'asphaltènes (Asph 1) pour une concentration de départ de	
0,5%	135
Fig. IV.15 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3ml	
de solution d'asphaltènes (Asph 1) de départ à 1 % en poids dans le toluène	137
Fig. IV.16 Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes	
(Asph 1) dans les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de	
1%	138
Fig. IV.17 Variation du coefficient d'absorption en fonction de la	
concentrationd'asphaltènes (Asph 1) dans les mélanges toluène/n-heptane pour une	
concentration de départ de 1%	139
Fig. IV.18 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3ml	
de Solution d'asphaltènes (Asph 1) de départ à 2 % en poids dans le toluène	140
Fig. IV.19 Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes	
(Asph 1) dans Les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de	
2%	141
Fig. IV.20 Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration	
d'asphaltènes (Asph 1) dans les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration	
de départ de 2%	142
Fig. IV.21 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3ml	
de Solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène des différentes	
fractions	144

Fig. IV.22 Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes	
dans Les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1% en poids	
de différentes fractions	146
Fig. IV.23 Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration	
d'asphaltene dans les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de	
1% en poids de déférente fraction	147
Fig. IV.24 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3ml	
de Solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène et 1% en poids de	
différents inhibiteurs	156
Fig. IV.25 Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes	
dans Les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1% en poids	
et 1% en poids de différents inhibiteurs	156
Fig. IV.26 Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration	
d'asphaltene dans les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de	
1% en poids et 1% en poids de différents inhibiteurs	157

INTRODUCTION GENERALE

Le pétrole brut est la matière première principale de l'industrie pétrochimique, permettant la production de divers dérivés tels que les lubrifiants, les paraffines, les engrais, les polymères, les plastiques et les textiles. Dans le secteur, l'optimisation des procédés d'exploitation et de raffinage demeure une priorité pour les spécialistes, en raison de la complexité de la composition du brut. La classification en hydrocarbures saturés, aromatiques, résines et asphaltènes, regroupés sous l'acronyme SARA, bien qu'utile, dissimule la grande diversité structurale des composés au sein de chaque groupe.

Les résines et les asphaltènes, récupérés principalement après les étapes de distillation atmosphérique ou sous vide, sont caractérisés par des structures polyaromatiques condensées, enrichies en chaînes alkyliques, en hétéroatomes (comme le soufre et l'azote), ainsi qu'en métaux présents à l'état de traces. Les asphaltènes, en raison de leur forte polarité et de leur masse moléculaire élevée, exercent une influence significative sur les propriétés physicochimiques du brut, pouvant entraîner leur précipitation au sein des réservoirs pétroliers en cas de déséquilibre avec les résines.

Ces composés présentent une propension marquée à la floculation, à l'adsorption sur les surfaces et à la formation de dépôts solides, engendrant ainsi des problèmes opérationnels tels que le colmatage des canalisations, la réduction de la capacité des réservoirs et des pertes économiques importantes.

Malgré les efforts scientifiques internationaux, les causes fondamentales de la floculation des asphaltènes demeurent partiellement élucidées, mettant en évidence l'importance de la compréhension de leur structure chimique dans leur stabilité. Ainsi, la maîtrise des dépôts d'asphaltènes nécessite une connaissance approfondie de leur structure moléculaire, une analyse de leur comportement en milieu instable, ainsi que le développement de stratégies de contrôle via des inhibiteurs ou des dispersants adaptés.

Ce travail de recherche a porté sur l'étude des asphaltènes issus du pétrole de Hassi Messaoud, visant à caractériser leur structure et à évaluer leur comportement flocculatif en présence de solvants déstabilisants, ainsi que l'effet inhibiteur de certaines molécules de la famille des cholesteryl cinnamates.,Le mémoire est divisé en quatre chapitres, abordant respectivement l'état actuel des connaissances sur les asphaltènes, les techniques analytiques utilisées, la caractérisation structurale des échantillons étudiés, les essais de floculation et l'étude de l'efficacité d'inhibiteurs potentiels, avant de conclure par une synthèse générale et une liste des références bibliographiques.

CHAPITRE I ETUDE BIBIOGRAPHIQUE

" L'éducation est l'arme la plus puissante qu'on puisse utiliser pour changer le monde."

Nelson Mandela

Introduction :

Le monde moderne fait face à une demande croissante en énergie pour alimenter l'industrie, les transports et les technologies émergentes. Les sources d'énergie varient entre renouvelables, comme l'énergie solaire et éolienne, et non renouvelables, telles que le charbon et le pétrole. Parmi ces dernières, le pétrole reste l'une des ressources les plus utilisées au niveau mondial en raison de sa polyvalence et de son importance dans la production d'énergie et de produits chimiques. Cette ressource de base présente plusieurs caractéristiques que nous aborderons dans la première partie de ce chapitre puis l'intérêt se focalisera sur les asphaltènes du pétrole.

I.1 Le Pétrole :

Le pétrole est une ressource naturelle liquide fortement inflammable, composé principalement d'hydrocarbures, qui se forme à partir de la matière organique enfouie sous la surface de la Terre pendant des millions d'années. C'est l'une des sources d'énergie fossile les plus importantes et les plus utilisées dans le monde, servant de matière première pour une variété de produits pétroliers essentiels [1].

Le pétrole brut peut être classé et catégorisé en fonction de plusieurs critères, tels que sa composition chimique, sa densité, sa viscosité, sa teneur en soufre et son origine géographique. Voici quelques-unes des classifications couramment utilisées pour le pétrole :

 Classification API (American Petroleum Institute) : La classification API est basée sur l'indice de gravité API, qui mesure la densité relative du pétrole par rapport à l'eau. Les pétroles avec un indice API élevé sont plus légers et ont une densité inférieure, tandis que les pétroles avec un indice API bas sont plus lourds et ont une densité plus élevée. Cette classification est souvent utilisée pour différencier les pétroles légers, moyens et lourds [2].

- Classification par soufre : Cette classification se base sur la teneur en soufre du pétrole brut. Les pétroles à faible teneur en soufre (généralement inférieure à 0,5 %) sont considérés comme "doux" (sweet), tandis que ceux avec une teneur en soufre élevée sont qualifiés de "sour" (acides). La teneur en soufre est un facteur important pour déterminer la qualité du pétrole en termes de traitement, de coût de raffinage et d'impact environnemental [3].
- Classification par viscosité : La viscosité du pétrole brut est une mesure de sa résistance à l'écoulement. Les pétroles plus fluides et moins visqueux sont classés comme "légèrement visqueux" ou "fluides". En revanche, les pétroles plus épais et plus visqueux sont qualifiés de "visqueux" ou "lourds". La viscosité du pétrole peut influencer les méthodes d'extraction, de transport et de raffinage [4].
- Classification par type d'hydrocarbures : Cette classification divise le pétrole en plusieurs catégories en fonction de la proportion relative des différents types d'hydrocarbures présents, tels que les alcanes, les cycloalcanes, les alcènes, les alcynes et les composés aromatiques. Ces catégories peuvent être utilisées pour caractériser la composition chimique globale du pétrole brut [4].
- Classification par groupe de fractions : Cette classification divise le pétrole en groupes de fractions en fonction de leur point d'ébullition ou de leur plage de température. Les groupes de fractions comprennent le naphta (fractions légères), le kérosène, le gazole, le fioul lourd, etc. Chaque groupe de fractions a des propriétés physiques et chimiques distinctes, ce qui influence leur utilisation dans différents secteurs industriels [5].

Ces classifications peuvent varier légèrement selon les régions géographiques et les normes spécifiques de l'industrie pétrolière.

I.2 Fractionnement Du Pétrole :

• Basé sur le point d'ébullition :

Le fractionnement du pétrole est une opération de séparation effectuée dans une raffinerie de pétrole, au cours de laquelle le pétrole brut est chauffé à haute température dans une colonne de distillation fractionnée ou une tour de distillation atmosphérique. Le pétrole est chauffé dans le bas de la colonne, et à mesure qu'il monte, il est refroidi graduellement. Les différentes fractions du pétrole brut se condensent à différentes températures en fonction de leurs points d'ébullition.



Fig. I.1 Processus de fractionnement du pétrole.

Ce processus se déroule en deux grandes étapes qui sont la distillation atmosphérique qui est suivie par une distillation à basse pression ou sous vide comme le montre le schéma de la **Fig. I.1**. Les fractions plus légères, qui représentent tous les composés dont la température d'ébullition est inférieure à 380°C sont séparées du reste à pression atmosphérique (1atm) et sont classées par rapport à une échelle de températures approximatives. Ainsi on distingue :

- jusqu'à 70°C, une fraction légère de laquelle on extrait par la suite du gaz (méthane, éthane, propane et butane) et une essence légère composée d'alcanes en C5 et C6.
- entre 70 et 180°C, deux fractions dites "essence" et "naphta".
- entre 180 et 240°C, une fraction "kérosène" qui sera transformée en carburéacteur et en divers solvants.
- entre 240 et 380°C, une fraction "mazout", destinée au carburant "diesel" et au chauffage.
- à 380°C, le résidu dit "atmosphérique" est récupéré en fond de colonne et sera à son tour l'objet d'une distillation sous basse pression ou sous vide. . Ce processus permet d'obtenir différentes fractions de pétrole brut qui sont ensuite utilisées comme carburants, solvants, lubrifiants, matières premières chimiques, etc.

Naphta	34%
Mazout	25%
Résidu	25%
Kérozène	12%
Gpl	4%

Tab. I.1 Composition chimique du pétrole Algérien Sahara Blend [6].

A titre d'exemple le **Tab I.1** montre la composition chimique du pétrole Algérien Sahara-Blend (mélange du pétrole issu de divers puits de Hassi Messaoud).

• Basé sur la polarité

Après les processus de distillation atmosphérique et sous vide (voir **Fig I.1**) le paramètre température est inopérant pour fractionner à son tour le résidu sous vide [7], et on

procède alors à un fractionnement sur des bases de solubilité et de polarité. Ceci a pour conséquence que les méthodes de fractionnement employées reposent soit sur la précipitation sélective soit sur les propriétés chromatographiques [8].



Fig. I.2 Fractions SARA saturés, aromatiques, résines et asphaltènes.

On opère généralement de manière à séparer le résidu de distillation en quatre classes de produits : les saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes (SARA) **Fig. I.2**. De ces quatre classes de produits, les saturés se distinguent des autres hydrocarbures du mélange par l'absence de liaisons insaturées dans la structure moléculaire, ce qui leur permet d'être aisément différenciés et séparés des autres composés aromatiques, ceci en vertu de leur différence de polarité.

Le reste du résidu est composé de produits aromatiques et hétéro-aromatiques, de degré de condensation en substituants alkyles et en fonctions chimiques variés, plus difficiles à séparer. Leurs séparations reposent exclusivement sur des critères de solubilité. Les résines par exemple constituent la matière du brut soluble dans les solvants paraffiniques et dans la pyridine tandis que les aromatiques sont définis comme étant la matière soluble dans le benzène et les solvants paraffiniques.



Fig. I.3 SARA séparation par colonnes chromatographiques automatisées [9].

• Basé sur la structure chimique

Les hydrocarbures présents dans le pétrole brut sont classés en:

- ✓ Paraffines, c'est-à-dire hydrocarbures saturés à chaînes droites ou ramifiées, mais sans structure cyclique.
- Cycloparaffines (naphtènes), c'est-à-dire des hydrocarbures saturés contenant un ou plusieurs cycles, dont chacun peut avoir une ou plusieurs chaînes latérales de paraffine (plus correctement appelées hydrocarbures alicycliques).
- ✓ Les paraffines et les naphtènes ensemble sont appelés les acides gras saturés.
- ✓ Les aromatiques, c'est-à-dire les hydrocarbures contenant un ou plusieurs noyaux aromatiques tels que les systèmes cycliques benzène, naphtalène et phénanthrène qui peuvent être liés à des cycles naphtalène (substitués) ou à des chaînes latérales de paraffine.

✓ Les hydrocarbures aromatiques de poids moléculaire élevé et hautement ramifiés sont connus sous le nom de molécules d'asphaltène, qui représentent normalement entre 4 et 20% en poids du pétrole brut.



Fig. I.4 Fractionnement du pétrole brut basé sur l'analyse PIONA [10].

I.3 Les Asphaltènes :

Historiquement, le français Boussingault [11] est souvent cité comme étant le premier à avoir choisi le mot asphaltène en 1837 pour décrire les constituants de quelques bitumes insolubles dans l'éther. Actuellement, les asphaltènes sont définis comme étant la matière insoluble dans certains solvants paraffiniques non polaires et soluble dans certains solvants organiques aromatiques ou polaires [12] [13]. De ce fait, plusieurs normes sont mises à disposition et la teneur en asphaltène varie quelque peu en quantité et en composition suivant la norme utilisée.



Fig. I.5 : Photo de morceaux d'un échantillon d'asphaltène.

I.4 Extraction des Asphaltènes :

I.4.1 Normes internationales :

Il existe plusieurs normes internationales ont été établies pour définir et caractériser les asphaltènes.

- La norme AFNOR [14] : définit les asphaltènes comme étant la fraction du pétrole insoluble dans le n-heptane à sa température d'ébullition et soluble dans le toluène à chaud.
- la norme américaine ASTM (n-pentane au lieu du n-heptane) [15]: Cette norme ASTM définit la procédure standard pour déterminer la teneur en asphaltènes (insolubles dans l'heptane) dans le pétrole brut et les produits pétroliers. Elle spécifie l'utilisation du n-heptane comme solvant de précipitation des asphaltènes
- la norme anglaise IP-143 (n-hexane) [16]: définit la procédure standard pour déterminer la teneur en asphaltènes (insolubles dans l'heptane) dans le pétrole brut et les produits pétroliers. Elle utilise également le n-heptane comme solvant de précipitation.
- norme soviétique GOST 11858-56 utilise l'éther de pétrole.

Les conditions généralement recommandées [17] pour la séparation des asphaltènes sont les suivantes:

- l'agent floculant est le n-heptane.
- la quantité de n-heptane est de 40 ml pour 1g de pétrole ou de résidu.
- la durée de contact est de 24 heures sous agitation dans l'obscurité afin d'éviter

Toutes réactions parasitaires sous l'effet de la lumière et pour mimer les conditions du puits.

I.4.2 Facteurs influençant les caractéristiques des asphaltènes:

Les propriétés des asphaltènes, comme la variété de leurs structures moléculaires complexes et leurs tendances à s'agréger, rendent leur extraction et leur caractérisation difficiles. Differentes techniques avancées sont souvent nécessaires pour mieux comprendre cette fraction lourde du pétrole [18]. Plusieurs études ont montré que les paramètres expérimentaux utilisés lors de l'extraction des asphaltènes ont un impact significatif sur leur effet sur la composition et la structure chimique des asphaltènes lors des opérations de séparation. Ainsi la quantité d'asphaltène obtenue varie selon différents facteurs.

- Origine du pétrole : du fait de la diversité chimique des bruts, la composition chimique des asphaltènes sera diversifié non seulement d'un brut à un autre, mais également pour un brut donné d'un puits à un autre sur le même champ pétrolifère [19].
- Durée de contact entre l'agent floculant et le pétrole : la précipitation des asphaltènes dépend du processus de diffusion des molécules de solvant précipitant dans la structure asphalténique, une durée de 8 heures au minimum est préconisée [20].
- Température du mélange au cours de la séparation : sachant que la solubilité et le processus de diffusion des molécules du solvant précipitant sont des caractéristiques dépendantes de la température, les fractions précipitées à des températures diverses peuvent être différentes [21].
- Nature de l'agent floculant (n-heptane, n-pentane, acétone) : la précipitation est le résultat de la diminution du pouvoir de solvatation du milieu induit par l'ajout de solvant précipitant. Selon la polarité du solvant précipitant la précipitation sera plus ou moins affectée [22].
- Quantité de l'agent floculant ajouté : si la quantité en solvant précipitant est insuffisante, la séparation des asphaltènes des résines sera incomplète [20].

I.4.3 Classe de solubilité

La définition opérationnelle des asphaltènes repose sur leur comportement de solubilité, qui les distingue des autres fractions pétrolières [23].



Fig. I.6 Exemple de protocole de précipitation des asphaltènes par différents solvants floculants à partir d'asphalte [19]

Les asphaltènes sont définis comme la fraction du pétrole insoluble dans les alcanes légers tels que le n-heptane ou le n-pentane, mais soluble dans les solvants aromatiques tels que le toluène [24] [25].Cette propriété de solubilité sélective est étroitement liée à la structure chimique complexe et hétérogène des asphaltènes. En effet, ces molécules polycycliques aromatiques contiennent également des chaînes aliphatiques et des hétéroatomes (azote, soufre, oxygène) qui leur confèrent une polarité et une polarisabilité élevées [26].Cette structure moléculaire hybride leur permet d'interagir de manière préférentielle avec les solvants aromatiques, tout en étant rejetée par les alcanes apolaires. Cette classe de solubilité distincte est fondamentale pour la séparation, la caractérisation et l'étude des propriétés des asphaltènes dans le cadre de l'analyse pétrolière [27] [28].

La **Fig. I.7**, montre que le pentane précipite plus de produit (17% en masse) que l'heptane (10,6%) ou le décane (5,9%). A partir de ces observations, on s'attend logiquement à ce que lorsque le précipité récupéré à partir du pentane est à son tour traité à l'heptane, la quantité récupérée soit de 10,6% de la quantité traité dans cette deuxième étape. Toutefois, ce n'est pas le cas car on estime la matière insoluble récupérée à 14,8%. La même remarque est valable lors du traitement du précipité heptanique par le n-décane.

Origine	Nature du gisement	Abondance moyenne (%)
Algérie (Hassi-Messaoud)	Marin, schisteux	0.1
Arabie Saoudite	Marin, carbonaté	2.5
Chine	Eau salée	1.8
Indonésie	Marin, schisteux	1.3
Koweït	Marin, carbonaté	29.5
Oman	Marin, carbonaté	1.9
Vietnam	Marin, carbonaté	0.5
Italie	Marin, hypersalin	0.1

Tab. I.2 : Teneur en asphaltènes du brut pétrolier de différentes origines [29].

Ceci prouve que la quantité d'asphaltène récupérée ne varie pas seulement en fonction de la nature de l'agent précipitant mais aussi en fonction de celle de la source et du protocole suivi. Ce fait sera attribué par Boduszynski à deux paramètres qui sont les masses moléculaires et les polarités des produits constituants la fraction à extraire. Il est évident à partir de la **Fig. I.7** que ce qui est reconnu comme asphaltène dans le cas de la précipitation
par le n-pentane ne l'est pas nécessairement dans le cas de la précipitation par le n-heptane.Le **Tab. I.2** montre la teneur en asphaltènes de bruts pétroliers de différentes origines.

La quantité d'asphaltènes précipités sera diversifiée non seulement d'un brut à un autre, mais également d'un puits de pétrole à un autre sur le même champ pétrolifère [30]

I.5 Composition Chimique :

Les asphaltènes se composent principalement de carbone, d'hydrogène, l'azote, l'oxygène et le soufre, ainsi que des traces de vanadium, de nickel et d'autres métaux. Il n'est pratiquement pas contesté qu'une molécule d'asphaltène se compose d'un certain nombre d'atmas polyaromatiques avec des chaînes aliphatiques latérales et d'autres groupes fonctionnels comme indiqué sur la **Fig. I.6**.



Fig. I.7 Structures hypothétique pour une molécule d'asphaltène [31]

Origine	Mexique Maya [25]	Arabie Saoudite [25]	Iran Iranian light [25]	Algérie Hassi – messaoud [26]
Composition (%en poids)				
C H S N O	82 7.5 7.1 1.3 1.2	82.2 7.6 7.6 0.9 1.1	83.2 6.8 5.9 1.4 1.5	83.16 8.42 0.28 0.36 5
H/C	1.1	1.11	0.98	1.2
Meteaux (ppm)				
Ni	390	200	390	99.50
V	1800	550	1200	82.80
Densite (g/cm ³)	1.1767	1.1683	1.1669	1.094

Tab. I.3 : Analyse élémentaire d'asphaltènes de différentes origines [32] [33].

Le **Ta.b I.3** montre la composition élémentaire des asphaltènes de pétrole bruts de diverses origines: Maya (Mexique), Khafji (Arabie Saoudite), Iranian Light (Iran), et Hassi-Messaoud (Algérie) .On remarque que quelque soit la source de l'asphaltène, Le carbone représente l'élément le plus abondant dans la composition chimique des asphaltènes, sa teneur varie de 82-83.16% en poids et est généralement pour moitié environ de nature aromatique. Le deuxième élément chimique en pourcentage est l'hydrogène de 6.8 à 8.42% est dans la plupart des cas de nature aliphatique et le rapport atomique H/C varie de 0,98 à 1,2. La teneur en hétéroatomes varie pour l'oxygène de 1.1 à 5 %; le soufre de 0.28 à 7.6 %; et l'azote de 0,36 à 1,4 %. La proportion des métaux tels que le vanadium et le nickel varie de 80 à 1200 ppm. Les résultats du tableau **Tab. I.3** nous montrent par exemple que l'asphaltène Mexicain

Maya contient une quantité plus importante de métaux que les autres asphaltènes. Le rapport atomique H/C de l'asphaltène de Hassi-Messaoud est le plus élevé, et ceci peut être lié à une faible aromaticité c'est à dire que l'asphalténe est considérablement plus aliphatique que celui d'Iran.

	Types D'asphaltènes						
Composition	(AS) _{OR}		(AS) _{NS}		(AS) _S		
	(Wt.%)	Masse(mg)	(Wt.%)	Masse(mg)	(Wt.%)	Masse(mg)	
С	88.68.	886.8	86.15	387.67	89.2	490.6	
н	5.89	58.9	5.42	24.39	6.88	37.84	
Ν	1.36	13.6	1.02	04.59	0.46	2.53	
S	1.8	18.00	1.29	5.81	1.15	6.33	
0	2.27	22.7	6.12	27.54	2.31	12.70	
Totale(mg)		1000		450		550	
Totale Hetoroatomes	:	5.43	8	3.43		3.92	
(wt%)*	0 79		0.75		0.92		
H/C atomique	0.77				0.72		
Meteaux (ppm)							
Ni	99.5		99.32		99.35		
V	82.8		83.02		83.07		
Fe	91.15		90.89		90.21		

Tab. I.4 Analyse élémentaire des asphaltènes algriens purs hassi-messaoud et de la fraction

 insoluble et soluble du toluène après dissolution de 1g d'asphaltènes purs dans 400ml de

toluène [34].

A cause de faible abondance des hétéro-atomes, la connaissance de la nature chimique toujours posé des problèmes aux chercheurs. L'apport de nouvelles techniques d'investigations et la sophistication accrue des anciennes méthodes d'analyses a permis de cerner la nature chimique de la fraction non hydrocarbonée des asphaltènes. Ainsi, l'oxygène se trouve sous forme d'acide carboxylique, phénolique ou furanne [35]. Le soufre, sous sa forme aromatique est de type thiophénique et sous sa forme aliphatique de type sulfide [36]. Quant à l'azote, souvent de nature basique, des structures de type pyridine, indole, carbazole ou bien amide ont été proposées.

Par ailleurs, des métaux tels que le vanadium, le nickel ou bien le fer sont présents et c'est sous forme porphyrique qu'on les retrouve en particulier en association avec l'azote [37].

I.6 Proprietes des Asphaltenes :

I.6.1 Propriétés colloïdales des asphaltènes :

Les asphaltènes possèdent une charge électrique négative qui crée des répulsions électrostatiques entre les particules colloïdales, stabilisant ainsi la dispersion [38].

Les asphaltènes ont tendance à s'auto-associer par des interactions π - π et des liaisons hydrogène entre leurs groupements fonctionnels. Cela peut mener à la formation d'agrégats colloïdaux de taille variable [39], [40].

Les asphaltènes dans le pétrole brut forment un système colloïdal considéré par certains auteurs [39].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 [41] indiquent l'existence d'un seuil d'agrégation analogue à la concentration micellaire critique observée dans le cas des solutions micellaires. L'autoassociation 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.

Andersen et Speight [42].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 [43].

Différentes techniques ont été utilisées pour évaluer l'état colloïdal des solutions d'asphaltènes et des huiles brutes.La température, la pression, la composition du brut, la présence de solvants ou d'agents déstabilisants (comme les acides ou les sels) peuvent favoriser l'agrégation et la floculation des asphaltènes [44] [45].

I.6.2 Propriétés physico chimiques des asphaltènes

I.6.2.1 Masses moléculaires :

La masse moléculaire des asphaltènes est une propriété importante qui influence grandement leur comportement, notamment leur tendance à la floculation [18] [46] Les études antérieures sur les asphaltènes algériens ont montré que leur distribution de masse moléculaire est généralement large et polydisperse, avec des valeurs moyennes comprises entre 500 et 1500 g/mol [47], avec un indice de polydispersité (Mw/Mn) de 1,54. Cette hétérogénéité moléculaire jouerait un rôle majeur dans les mécanismes de floculation, favorisant la formation d'agrégats de tailles et de structures variées. Par exemple, Bouhadda et al [48] ont rapporté des masses moléculaires moyennes de 780 g/mol à 1200 g/mol, respectivement, pour des asphaltènes algériens.

La détermination des masses moléculaires des asphaltènes s'est avérée problématique et la masse moléculaire moyenne peut changer en fonction de l'origine des asphaltènes et par la méthode employée et des conditions de mesures expérimentales.Le **Tab. I.5** regroupe quelques valeurs moyennes déterminées à partir de différentes méthodes.

Méthode de détermination	Masse Moléculaire Moyenne par [uma]
Osmomètrie à pression de vapeur	1000 à 5000
Ultra centrifugation	300.000
Pression osmotique	80.000
Ebullioscopie	2500 à 4000
Cryoscopie	600 à 6000
Viscosité	900 à 2000

Tab. I.5 Masses moléculaires moyennes d'asphaltènes obtenues par différentes méthodes [19]

Par exemple, Al Jarrah et al. [49] Ont montré que les masses moléculaires déterminées par osmomètrie à pression de vapeur (OPV). Ils ont observé des masses moléculaires moyennes variant de 935 à 6840 u.m.a pour des solvants tels que le nitrobenzène, le tetrahydrofurane (THF), le chlorobenzène, et le benzène pour des asphaltènes du pétrole Koweïtien. Par ailleurs, ils ont relevé une diminution de 13900 à 6330 u.m.a lorsque la température augmente de 37 à 60 °C.

Des mesures par la méthode FIMS (field ionization mass spectrometry ou spectrométrie de masse par champ d'ionisation suggèrent une masse moléculaire moyenne

autour de 700 u.m.a [50], tandis que pour les mêmes asphaltènes, l'OPV indique qu'elle est plutôt d'environ 4000 u.m.a. [51] et elle est liée à l'agrégation des asphaltènes, car les concentrations expérimentales sont nécessairement fortes. La FIMS a permis de mettre des masses moléculaires dans un intervalle de 200 à 1200 u.m.a [52] [53].

La spectroscopie de fluorescence est capable de mesurer directement la masse moléculaire des asphaltènes dans des solutions très diluées. Ainsi, elle ne devrait pas être soumise au problème de l'agrégation à des concentrations plus élevées, comme c'est le cas avec d'autres techniques et elle a prouvé que la masse moléculaire moyenne des asphaltènes de Californie est d'environ de 800 u.m.a [54] [55].

Toutefois, les conditions menant à la détermination des masses moléculaires des asphaltènes en l'absence d'interactions associatives ne sont toujours pas bien établies [56].

I.7 Structure Des Asphaltènes :

Plusieurs modèles proposés concernent des structures moyennes des asphaltenes qui sont élaborées à partir des différentes études effectuées. Les méthodes les plus employées sont essentiellement les spectroscopies RMN[57], XPS[58] (" X ray photoelectro spectroscopy"), XANES[59] (" X ray absorption near edge spectroscopy"), UV-visible[60], diffraction des rayons X[61] et absorption des rayons X[62].

I.7.1 Modèle de Pfeiffer et Saal :

En 1940 et Selon Pfeiffer et Saal [63] les asphaltènes forment des entités micellaires entourés et stabilisés par les résines et certains autres constituants du brut. 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).



Fig. I.8.a : Asphaltènes dispersés (avant la floculation) [64].



Fig. I.8.b: Asphaltènes agrégés (après floculation) [64]

Ils décrivent la particule d'asphaltène comme étant une particule colloïdale dont la partie intérieure est exclusivement occupée par les molécules d'asphaltène à l'état solide et

autour de laquelle se dresse une couche formée de produits aromatiques et de résines. Cette description est inspirée des observations et résultats relevés lors des procédures de séparation des asphaltènes. En effet, lors des analyses de dépôts d'asphaltènes récupérés des puits, on trouve toujours des résines et des molécules aromatiques en proportions notables. Ce fait poussa ces auteurs à développer l'idée que les asphaltènes en solution sont toujours associés aux résines qui servent à les suspendre dans le brut. Le schéma de la **Fig. 1.8** illustre bien ce modèle.

I.7.2 Modèle de Yen :

En 1961, Yen [65] a été le premier à utiliser la diffraction des rayons X pour l'étude des asphaltènes, il a décrit les asphaltènes comme étant des particules bi- ou tridimensionnelles qui résultent de la superposition de feuillets aromatiques portant des chaînes hydrocarbonées.

Yen et al, ont développé les idées de Pfeiffer et Saal, et ont défini des paramètres structuraux qui décrivent la structure asphalténique, ils ont proposé ainsi un mécanisme de formation des macrostructures à partir de microstructures.

• La microstructure (0,5-40 Å)

D'après le modèle proposé par Yen, La microstructure des asphaltènes se compose des éléments suivants :

Il est constitué de cycles aromatiques condensés portant des chaînes aliphatiques, des cycles naphténiques ou encore des hétéroatomes (**Fig. I.9**). Les méthodes d'absorption en fluorescence optique ont montré que le feuillet comportait un nombre moyen de cycles variant de 4-10 cycles [63] dans les systèmes les plus simples et 20 cycles dans les systèmes les plus complexes [66]. La dimension moléculaire du feuillet d'asphaltènes (horizontale) est estimée dans la gamme de 11-17 Á. Les chaînes aliphatiques reliant les différents groupements aromatiques sont constituées en moyenne de 4 à 6 atomes de carbone (La masse

molaire du feuillet est de l'ordre de 500 à 1000 g/mol). La taille d'un feuillet est de l'ordre d'un nanomètre.



Fig. I.9 Microstructure des asphaltènes d'après le modèle de Yen (Feuille)

• La particule :

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



Fig. I.10.a: Une particule d'asphaltènes [67]



Fig. I.10.b. Microstructure des asphaltènes [67]

Les lignes droites représentent les cycles aromatiques condensés et les lignes en zigzag les chaînes alkyles ou naphténiques. Lorsque deux ou trois particules se regroupent, elles forment une micelle. (Voir Fig. I.10.b).

• La macrostructure (40-2000 Å)

Les feuillets sont empilés en petit nombre, tel que 3 à 5 pour former des particules par association moléculaire où les liaisons π - π entre les feuillets aromatiques.

Polycondensés jouent un rôle important. A leur tour, les particules pourraient s'associer pour former des macrostructures (particules ou micelles) **Fig. I.11.** La dimension verticale des agrégats est de 28 Å.



Fig. I.11 Illustration de la formation de nanoagrégats en grappes au fil du temps et de la pénétration de tensioactifs dans les couches empilées de noyaux aromatiques et de la création

d'une distance entre eux et prévenant l'agrégation [68].

I.7.3 Le modèle Yen-Mullins Et Yen-Mullins modifié :

La structure chimique des asphaltènes selon ce modèle sont le fruit de divers efforts expérimentaux [69][70].et les points cardinaux retenus sont 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 [71] d'aromaticité au voisinage de 0.4 [70].



Fig. I.12 Structures aromatiques proposées pour les asphaltènes du pétrole

Pour ce qui est de la taille les travaux menés par plusieurs checheurs [72][73] au moyen de nombreuses méthodes et techniques différentes comme la microscopie (STM) a montré une taille moléculaire d'environ 1 nm pour les asphaltènes pétroliers. Ces valeurs ont été confirmées par des mesures de HRTEM [74] et la spectroscopie Raman aux rayons X [75]

La recherche RMN a révélé que les asphaltènes ont une taille et une forme considérablement plus petite, d'environ 7 à 8 anneaux aromatiques fusionnés [76][77].

La taille déterminée par les techniques de fluorescence FCS et FD démontrent que le diamètre moléculaire des asphaltènes est d'environ 1 à 2 nm [77][78].



Fig. I.13 Structures aromatiques des asphaltènes selon Schuller [79].

<u>CHAPITRE 1</u>

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



Fig. I.14 a : Structure d'un asphaltène d'après le modèle de Yen-Mullins [80] [81].

L'ensemble des études montrent qu'il y a cinq à dix anneaux par feuillet d'asphaltènes comme l'a récemment souligné Schuller et al [79]. 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 **Fig. I.13**.

Le résultat passionnant de cette étude peut être vu sur le structure chimique CA1 dont la représentation électronique par AFM est visible sur les tableaux c et d de la **Fig. I.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 **Fig. I.14 b.**



Fig. I.14 b : Structure d'un asphaltène d'après le modèle de Yen-Mullins [80] [81].

• Architecture moléculaire :

Deux catégories d'architecture ont été proposées pour décrire les molécules d'asphaltène: insulaire ou archipel. Si l'asphaltène possède un seul feuillet aromatique par structure, il est nommé une « île » ou « continentale » et s'il possède deux ou plusieurs feuillets liés entre eux avec des ponts hydrocarbures, il est nommé « archipel » [82]

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 **Fig. I.14.a** (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 **Fig. I.14.a** (A, C) [82].

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. 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 [83] [84].

I.8 Problèmes Liés Aux Asphaltènes :

Les asphaltènes représentent la fraction la plus lourde du pétrole. Bien que ces produits soient souvent présents en faible quantité, ils ont une influence considérable sur les propriétés physico-chimiques du brut.

Les asphaltènes constituent l'une des fractions les plus problématiques des bruts pétroliers en raison de leur nature complexe et de leur comportement colloïdal. Leur précipitation et leur dépôt dans les réservoirs, les pipelines et les équipements de production représentent un enjeu majeur pour l'industrie.

De plus, la présence d'asphaltènes contribue de manière significative à l'augmentation de la viscosité des bruts, rendant leur récupération, leur transport et leur raffinage plus difficiles [85] [86]

Les asphaltènes posent également des problèmes au niveau des procédés de raffinage, en particulier dans les unités de distillation, de craquage catalytique et d'hydrotraitement, en raison de leur nature insoluble et de leur forte tendance à l'agrégation [87]

Certains composés soufrés et azotés présents dans les asphaltènes peuvent également avoir un impact négatif sur l'environnement, nécessitant un traitement adéquat [85].

Ces problèmes de dépôt, sont non seulement produits pendant l'exploitation d'huile lourde avec un taux élevé en asphaltènes, mais aussi dans le cas d'huiles pauvres en asphaltènes [88] (0.3 à 0.5 %), comme dans le cas du champ de HASSI MESSAOUD en ALGERIE, Ces dernières années, le problème de dépôt d'asphaltènes semble se généraliser presque sur tous les champs pétrolifères Algériens où de nombreux puits ont vu leur potentiel tellement réduit que certains parmi eux ont dû être fermés.

Ce phénomène affecte gravement les opérations de production et génère une augmentation importante des coûts due à la prévention et l'élimination des dépôts. Cependant,

33

bien que la déposition d'asphaltènes soit un problème mondial, les principales causes n'ont pas été totalement comprises jusqu'à présent.

I.9 Facteurs Lies a La Precipitation Des Asphaltenes :

La précipitation des asphaltènes est un phénomène complexe qui dépend de multiples facteurs physico-chimiques.

I.9.1 Réversibilité :

Leontaritis et al. [89] ont concluent que la polycondensation irréversible se produit une fois que les asphaltènes précipitent. Récemment, Abedi et al. [90] ont montré que la précipitation d'asphaltène est irréversible à des températures et à des pressions élevées (500-720 K et 3-7 MPa). A températures élevées, ou avec quelques catalyseurs, les asphaltènes peuvent précipiter en raison de réactions chimiques irréversibles.

D'autres chercheurs ont étudié la réversibilité de la précipitation d'asphaltène due aux changements de température, pression et composition [91] [92] [93].

Rassamdana et Chung [93] ont conclu que la précipitation d'asphaltène est partiellement réversible. Ramos [94] a rapporté que la précipitation est réversible quand des ultrasons sont employés pour le mélange. Il a également observé la redissolution de l'asphaltène précipité dans un mélange de pétrole/nheptane par addition du toluène. A haute pression, la réversibilité de la précipitation d'asphaltène a lieu avec des changements de pression ou composition [95].



Fig. I.15 Images microscope qui démontrent la réversibilité des précipitations d'asphaltènes :
a)Précipitation d'asphaltènes lors de l'addition d'iso-octane,b) Précipitation d'asphaltènes lors de l'évaporation de l'isooctane et c) Redissolution des précipitations d'asphaltènes dans

le même pétrole que celui qui a été précipité [96].

I.9.2 Rôle des résines :

Les résines jouent un rôle essentiel dans la stabilisation des asphaltènes dans les bruts pétroliers. Leontaritis et Mansoori [97] ont souligné que les résines peuvent s'adsorber sur les surfaces solides, entrant en compétition avec les asphaltènes pour les sites d'adsorption, limitant ainsi l'adsorption irréversible des asphaltènes et prévenant leur précipitation sur ces surfaces.

Andersen et Speight [98] ont montré que les résines, de par leur nature polaire et aromatique, interagissent de manière solvophile avec les asphaltènes, également polaires et aromatiques, permettant ainsi de les maintenir en solution. Cette interaction empêche la précipitation et la floculation des asphaltènes.

De plus, Jada et Salou [99] ont rapporté que les résines forment une couche autour des agrégats d'asphaltènes, les maintenant dispersés dans le brut sous forme de colloïdes stables. Cette structure colloïdale empêche l'agglomération et la précipitation des asphaltènes. Buenrostro-Gonzalez et al. [100] ont également démontré que les résines, de par leur nature polaire, compensent la polarité élevée des asphaltènes, maintenant ainsi l'équilibre entre les fractions apolaires et polaires du brut, un élément essentiel pour éviter la déstabilisation du système et la précipitation des asphaltènes.

I.9.3 Effets de la température et de la pression :

La température et la pression jouent un rôle crucial dans la stabilité et la précipitation des asphaltènes dans les bruts pétroliers. Speight [101] observe que la précipitation des asphaltènes augmente avec la température, alors que d'Anderson et sont équipe [102] ont observe un effet inverse. Lors de la précipitation avec le propane, la quantité de précipité peut s'accroitre avec augmentation de la température et pour les composés précipitant n-alcanes avec un nombre d'atomes de carbone au-dessus de 5.

Hirschberg et al. [103] ont montré que l'augmentation de la température entraîne généralement une meilleure solubilité des asphaltènes, en raison de l'affaiblissement des interactions entre les molécules d'asphaltènes. Cependant, cette hausse de température peut aussi affaiblir les interactions entre les asphaltènes et les résines, déstabilisant ainsi la structure colloïdale et favorisant la précipitation des asphaltènes, comme l'ont rapporté Andersen et Speight [98].

Concernant les effets de la pression, Hirschberg et al. [103] ont observé qu'une augmentation de la pression tend à réduire la solubilité des asphaltènes, pouvant favoriser leur précipitation, surtout à proximité du point de bulle. Par ailleurs, Leontaritis et Mansoori [104] ont montré que les variations de pression peuvent déplacer l'équilibre thermodynamique entre les différentes fractions du brut, affectant la stabilité des asphaltènes. La température et la pression jouent un rôle majeur sur la solubilité des asphaltènes et leur stabilité, ce qui a des implications importantes sur les risques de précipitation et de dépôts pétrolières.

I.9.4. Effet de la Nature chimique du précipitant :

• Longueur de chaîne :

La nature chimique du précipitant joue un rôle important dans la stabilité et la précipitation des asphaltènes. Plusieurs études ont montré que la polarité et la composition chimique du précipitant ont un impact significatif sur le comportement des asphaltènes. Selon Speight [105], les alcanes légers tels que le n-pentane ou le n-heptane sont

communément utilisés comme précipitants des asphaltènes en raison de leur faible polarité qui déstabilise les interactions entre les asphaltènes et les résines. Le volume de solvant augmente l'interaction entre les résines et les asphaltènes et la capacité de stabiliser les molécules d'asphaltène entraînant la précipitation des asphaltènes.



Fig. I.16 : Quantité d'asphaltène précipitée en fonction du nombre de carbone du précipitant parrafinique [106].

Kokal et son équipe [95] ont calculé la quantité d'asphaltène précipitée quand des huiles pétrolières avec une teneur élevée en asphaltène (13 et 21% en poids) ont été titrés avec divers solvants paraffiniques (n-pentane à n-heptane). Ils ont observé une diminution de la quantité d'asphaltène précipitée quand le nombre de carbone de l'alcane augmente comme indiqué sur la **Fig. I.16**. Le même résultat a été observé par Rassamdana et Sahimi [107] qui ont mesuré la quantité précipitée d'asphaltène d'un pétrole brut iranien en utilisant les n-alcanes avec un nombre de carbone varient de 5 à 10, à 25°C et à pression atmosphérique et la précipitation complète est obtenue au-dessus d'une certaine valeur du rapport solvant/huile (typiquement entre 10 et 30 cm3/g).

• Polarité

La précipitation est le résultat de la diminution du pouvoir de solvatation du milieu environnant induit par l'ajout d'un composé précipitant. Selon la polarité de ce dernier la précipitation sera plus ou moins affectée. Cependant, Andersen et Speight [98] ont rapporté que l'utilisation de précipitants plus polaires comme le benzène ou le toluène peut favoriser la solubilisation des asphaltènes en renforçant certaines interactions spécifiques.



Fig. I.17 Effet de la polarité de l'agent floculant sur la matière asphalténique précipitée.

Strausz et al. [108] [109] ont étudié la nature des asphaltènes précipités du pétrole Athabasca obtenus par l'ajout de différents produits (n-heptane, n-pentane et acétone). Ils ont observé que la fraction asphalténique précipitée en milieu relativement plus polaire (acétone) est la moins polaire, comme indiqué sur la **Fig.I.17** qui illustrent la corrélation entre le milieu asphalténique et la polarité du floculant.

Le fractionnement [110] [111] d'asphaltènes précipités selon la polarité du dispersant met à profit ces observations. Ainsi, des asphaltènes extraits d'un dépôt du pétrole de Hassi-Messaoud [112] ont été fractionnés à l'aide de trois solvants de différentes polarités : toluène, dichlorométhane et tétrahydrofurane. Les fractions obtenues possèdent des propriétés structurales et physico chimiques suffisamment différentes pour justifier leurs différences de polarité.

Dans l'ensemble, la compréhension de la nature chimique du précipitant est essentielle pour prédire et contrôler les phénomènes de précipitation des asphaltènes dans l'industrie pétrolière.

I.10 Phénomènes D'agrégation :

Le processus par lequel le phénomène d'association des asphaltènes reste encore partiellement incompris.

Plusieurs études [113] [114] suggèrent cependant, comme mentionné auparavant, que des asphaltènes sont plutôt dirigée par des forces plus fortes telles que les interactions entre les hétéroatomes polaires et les liaisons π des entités aromatiques. Par contre, les interactions faibles comme celles de van der Waals sont responsables de la précipitation des asphaltènes [109].

Les asphaltènes possèdent des structures moléculaires complexes comportant des cycles aromatiques, des groupements polaires et des chaînes alkyles. Ces caractéristiques favorisent des interactions intermoléculaires de type liaisons hydrogène, interactions π - π et forces de van der Waals. Ces interactions sont essentielles pour la formation d'agrégats d'asphaltènes [98]

Par ailleurs, Sheu et al. [115] ont employé les mesures de tension superficielle pour l'étude de l'auto-association des asphaltènes dans la pyridine et le nitrobenzène. Une discontinuité dans la variation de la tension superficielle en fonction de la concentration en asphaltène a été interprétée comme étant une concentration micellaire critique (cmc) à partir de laquelle l'auto-association s'amorce pour former des micelles par analogie avec le phénomène d'agrégation des surfactants.

Toutefois, ce modèle d'association prôné par Sheu a été remis en cause par Anderson [116] qui a montré au moyen de travaux de calorimétrie que l'association se fait plutôt par l'empilement d'entités constituées de dimères et de tetramères. A ce jour cette controverse n'a pas encore été résolue car les travaux effectués par divers groupes nourrissent les deux modèles.

I.10.1 Micellisation :

La micellisation est un phénomène lié initialement au processus d'auto-association de molécules amphiphiles ou tensioactives dans une solution aqueuse.

Plusieurs études ont montré que les asphaltènes de pétrole peuvent former des entités micellaires en présence d'hydrocarbures aromatiques [117] [118] [119]. Elles sont toutes indicatives du fait que les particules peuvent s'associer sans floculer pour former des micelles en présence de quantités adéquates d'hydrocarbures aromatiques.

Un certain nombre de techniques physico-chimiques ont été utilisées pour déterminer la cmc.

A la fin des années 80, Maruska [120] a introduit le concept des moments dipolaires intra-moléculaires et des charges dynamiques. Il a étudié l'association des asphaltènes en fonction de la concentration à différentes températures en mesurant la variation de la constante di-électrique de la solution.

40



Fig. I.18: Tension de surface en fonction de la concentration d'asphaltènes de Hassi-Messaoud dans le toluène [121]

A partir ces investigations, il a observé que le tracé de la courbe de variation de la constante di-électrique en fonction de la concentration déviait négativement de la linéarité à partir de 10 % en poids, ce qu'il a interprété comme étant le début de l'apparition d'interactions intermoléculaires donc de l'association. Il a aussi noté que la valeur de la constante di-électrique augmentait avec l'augmentation de la température, soulignant la dissociation des asphaltènes. Leon et al [122] ont étudié au moyen de la tensiométrie

l'association et la stabilité de solutions d'asphaltènes issus de pétroles stables (aucuns dépôts) et d'autres instables (présence de dépôts).

En comparaison aux asphaltènes issus de pétroles stables, les asphaltènes issus de pétroles instables étaient plus aromatiques, dotés d'un faible rapport atomique H/C et d'un haut degré de condensation des cycles benzéniques. L'étude montre que ces caractéristiques influent sur le phénomène d'association et conclut que la partie aromatique gouverne le processus d'association au travers des liaisons π - π . Un certain nombre de techniques physico-chimiques ont été utilisées pour déterminer la cmc telles que la calorimétri [123], la viscosimétrie [124], la fluorescence optique [125] l'absorption UV-Visible [126] [127] et la diffraction des rayons X [128].



Fig. I.19: Formation de micelles d'asphaltènes de différentes formes en présence de solvant aromatique [129]

Ainsi, par analogie avec les systèmes micellaires classiques de tensioactifs, des courbes de variation de la tension superficielle de solutions d'asphaltènes du pétrole de Hassi-Messaoud dans le toluène (voir **Fig.I.18**) ont été interprétées de la manière suivante : en dessous de la cmc, les asphaltènes solubilisés la solution (milieu aromatique) sont dans un état moléculaire, tandis qu'au dessus la formation de micelles se produit de manière analogue

à celle des systèmes d'agents tensio-actifs. Toutefois, les molécules surfactives sont elles toutes identiques dans leur structure, et les micelles sont moins polydispersées que dans le cas des asphaltènes.

Divers résultats expérimentaux [109] [130] ont montré que les asphaltènes micellisés peuvent être présents sous différentes formes : sphère, cylindre ou disque comme illustré sur la **Fig. I.19**. Les molécules d'asphaltènes pouvant avoir un diamètre moléculaire moyen autour de 5 nm, la taille moyenne des micelles d'asphaltènes varie entre environ 10 et 25 nm en fonction de la source d'asphaltènes, du solvant et des paramètres thermodynamiques [131]

I.10.2 Floculation :

La floculation des asphaltènes est un processus complexe qui peut entraîner des problèmes opérationnels majeurs dans l'industrie pétrolière. Elle a lieu lorsque les particules ou les micelles asphalténiques s'associent en formant des flocons de plus grandes tailles qui sont les entités primaires qui amorcent le processus de précipitation ultime et sont à l'origine d'une augmentation importante de la viscosité comme schématisé sur la **Fig.I.20**. Mais la connaissance de la structure et de l'organisation des molécules au sein des agrégats reste limitée.

La détermination du seuil de floculation est un paramètre essentiel pour caractériser la stabilité d'un pétrole brut vis-à-vis de la floculation et donc de la précipitation. Cet aspect, en fonction de la composition du brut, la température, la pression, la présence de solvants et d'électrolytes, ainsi que les interactions entre les asphaltènes et les résines sont des facteurs clés qui influencent la stabilité des agrégats d'asphaltènes et leur propension à floculer [132]



Fig. I.20 Agrégation colloïdale du modèle archipel de l'asphaltène en présence de résines

[133]

Les divers traitements thermodynamiques de la floculation de ces systèmes reflètent ces différentes appréciations, basés sur des modèles physiques des asphaltènes en solution, deux modèles thermodynamiques ont été proposées pour décrire et expliquer le comportement de ces particules.

I.11 Approches De Modélisation De L'asphaltène :

La prévision et la modélisation des précipitations d'asphaltènes reposent soit sur la théorie de la solubilité, soit sur la théorie colloïdale. L'approche de la solubilité suppose que

les asphaltènes sont dissous dans le pétrole brut et que la précipitation se produit si la solubilité tombe en dessous d'un certain seuil [134].

La théorie des solutions régulières et l'équation d'état (EoS) sont deux principales approches de la théorie de la solubilité. La théorie colloïdale suppose que les asphaltènes existent sous forme de particules colloïdales stabilisées par des résines adsorbées sur leurs surfaces [135]. La répartition des résines entre la surface colloïdale et le milieu environnant contrôle la solubilité des asphaltènes. Si une quantité suffisante de résines se désorbe, les asphaltènes seront déstabilisés et précipiteront [136].

I.11.1 Approche De Solubilite :

Les modèles de solubilité sont les plus couramment utilisés pour prédire les précipitations d'asphaltènes. Ces modèles utilisent le concept de paramètre de solubilité et supposent que le pétrole brut est constitué de deux phases : les asphaltènes et les huiles désasphaltées. Les paramètres de solubilité de l'asphaltène sont calculés soit à l'aide des équations de Scatchard [137] ou de Hildebrand [138], soit en calculant les paramètres d'interaction entre l'asphaltène et les constituants restants du pétrole. Les propriétés de l'huile désasphaltée sont généralement calculées à l'aide d'équations d'état cubiques. Les modèles de solubilité considèrent que toute modification du paramètre de solubilité de l'une ou l'autre des deux phases entraîne une modification de leurs équilibres de phases. L'ajout d'alcane liquide ou l'absorption de gaz dans la phase huileuse désasphaltée sont des exemples de façons d'introduire des changements. La différence entre l'asphaltène présent dans l'huile et la solubilité dans des conditions données est utilisée pour calculer la quantité d'asphaltène précipité [139].

Les modèles basés sur la théorie des solutions régulières, la théorie de Flory-Huggins et la théorie de Scott-Magat entrent dans cette catégorie. Les modèles basés sur la théorie des solutions et la théorie de Flory-Huggins supposent que les asphaltènes ont une structure et des propriétés homogènes, tandis que les modèles basés sur la théorie de Scott-Magat supposent que les asphaltènes ont une structure hétérogène. La polydisperité des asphaltènes est prise en compte sur la base de la variation du poids moléculaire.

I.11.2 Modèle Colloïdal :

L'idée de l'existence des asphaltènes sous forme colloïdale a été proposée d'abord par Nellensteyn puis par Pfeiffer et Saal.[140] Selon Pfeiffer et Saal, le centre du colloïde est occupé par la substance ayant le poids moléculaire le plus élevé et la nature la plus aromatique (asphaltènes). Ces asphaltènes sont alors entourés de constituants plus légers, de poids moléculaire plus faible et de nature moins aromatique. Ainsi, lorsque le système est constitué de suffisamment de constituants pour former les régions externes de la structure, les asphaltènes sont dits entièrement peptisés. Cependant, s'il y a une pénurie de résines entourant les asphaltènes, alors le colloïde subira une attraction mutuelle et entraînera la formation d'agrégats d'asphaltènes floculés.

En 1987, Leontaritis et Mansoori [135] ont proposé un modèle colloïdal thermodynamique pour prédire la floculation des asphaltènes due à des changements de composition ou à des phénomènes électriques. La base du modèle colloïdal est l'hypothèse selon laquelle des molécules d'asphaltène existent dans le pétrole sous forme de petites particules solides en suspension colloïdale, stabilisées par les résines adsorbées à leur surface. L'ajout d'un solvant miscible au pétrole brut entraîne la désorption des résines de la surface.

Victorov et Firoozabadi [141] ont développé un modèle colloïdal alternatif pour la solubilisation des asphaltènes par des résines en utilisant des modèles thermodynamiques avancés. Les auteurs ont supposé que la particule colloïdale d'asphaltène avait un noyau formé de n1 molécules d'asphaltène agrégées avec n2 molécules de résine adhérant à la surface du noyau. Dans l'article original, les auteurs appelaient les agrégats d'asphaltènes des

46

« micelles ». Un autre modèle thermodynamique dans le cadre de la théorie colloïdale a été proposé par Pan et Firoozabadi [142].

Cette approche est également connue sous le nom d'approche micellaire inverse. Dans cette approche, la phase précipitée a été supposée être constituée d'asphaltènes et de résines qui ne s'associent pas les uns aux autres, tandis que la phase liquide a été supposée être constituée d'un mélange d'asphaltènes et de monomères de résine, de micelles d'asphaltènerésine et d'autres espèces pétrolières.

I.12 Utilisation Des Inhibiteurs:

Plusieurs méthodes ont été recommandées pour résoudre les problèmes des asphaltènes, telles que le nettoyage mécanique utilisant des techniques ultrasoniques, le nettoyage avec des solvants, l'élimination avec des fluides chauds ou de la vapeur d'eau et l'ajout d'inhibiteurs et de dispersants [143].

Récemment, des recherches ont étudié différentes méthodes pour prévenir les dépôts d'asphaltènes en utilisant des inhibiteurs. L'asphaltène est la principale partie polaire du pétrole brut et les particules d'asphaltène sont trouvées à l'état de micelle colloïdale ou de petit agrégat dans le pétrole brut. Plus les agrégats de cet asphaltène sont agglomérés, plus ils entraînent une floculation et la formation de précipitations. Les molécules amphiphiles sont souvent utilisées comme dispersant empêchant l'agrégation des micelles. Les résines naturelles agissent comme des inhibiteurs dont la contribution de groupe est un facteur qui fait le lien entre le milieu polaire (asphaltènes) et le milieu non polaire (huile en vrac). Les résines aident les micelles des asphaltènes à se stabiliser, mais lorsqu'un solvant paraffinique est ajouté au pétrole brut, l'équilibre entre la résine et les asphaltènes se détruit et provoque une augmentation du nombre de monomères d'asphaltènes dans la phase globale. Dans certaines quantités, la concentration d'asphaltène atteint la concentration du point de départ et un processus de dépôt se produit [144]. La fonction des inhibiteurs dépend principalement de

ses caractéristiques structurelles et chimiques. De nombreuses substances ont donc été étudiées comme dispersants. Pour prévenir la précipitation des asphaltènes, les amphiphiles, solubles dans l'huile, sont plus efficaces que les aromatiques [145] ont étudié les amphiphiles, qui sont solubles dans l'huile, notamment les alkylbenzènes, les alkylalcools, les alkylamines et les alkilphénols. Ils ont découvert que la polarité de la tête polaire joue un rôle clé dans la stabilisation des asphaltènes ; par exemple, les p-alkylphénols sont des substances chimiques puissantes à cet effet [145], [146] ont étudié l'effet des amphiphiles des alkylphénols, de l'hydroxyéthoxyalkylbenzène et de l'acide alkylbenzènesulfonique sur la stabilité des asphaltènes dans des solutions heptane-toluène. Les acides alkylbenzènesulfoniques sont plus forts que les alkylphénols, mais les alkylphénols sont plus forts que l'hydroxyléthoxyalkylbenzène. Chang et Fogler ont étudié la force de l'interaction entre les asphaltènes et le groupe HSO₃ des acides alkylbenzènesulfoniques en utilisant la spectroscopie infrarouge et la diffusion des rayons X aux petits angles [147], [144] ont étudié expérimentalement les effets inhibiteurs des résines, du toluène, de l'huile désasphaltée et de certains tensioactifs. Les tensioactifs utilisés comprennent le nonylphénol, l'acide dodécylbenzènesulfonique (DBSA) et le dodécylrésorcinol. Ils ont observé que la polarisation de la tête polaire joue un rôle crucial dans la stabilité des micelles d'asphaltènes. Bien que le toluène dissolve les asphaltènes, il a peu d'influence sur la prévention de la précipitation des asphaltènes [144], [148] ont étudié la capacité d'inhibition de certaines nouvelles substances chimiques sur trois types de pétrole brut brésilien.

Les nonylphénols éthoxylés de faible masse molaire et les huiles végétales (huile essentielle de noix de coco, d'amande douce, d'andiroba et de bois de santal) ont montré un effet important sur la prévention de la formation de dépôts [148].

Boukherissa et al. (2009) [149] ont étudié le mécanisme de prévention de la formation d'asphaltènes à l'aide de solutions ioniques. Ils ont envisagé des solutions ioniques, non

48

seulement pour leurs caractéristiques de résolution appropriées dans les milieux pétroliers bruts, mais également pour leurs interactions complexes, qui déterminent les propriétés donneur-accepteur d'électrons.

Ghloum et coll. (2010) [150] ont comparé l'effet de trois inhibiteurs non commerciaux qui sont des sous-produits des raffineries [tels que le pétrole léger, le pétrole lourd et le diesel] avec trois inhibiteurs commerciaux pour empêcher la précipitation des asphaltènes dans les réservoirs de Marrat au Koweït.

(Ghloum et al. , 2010). Mohammadi et coll. (2011) [150] [151] ont étudié la capacité des nanoparticules TiO2, ZrO2 et SiO2 présentes dans des nanofluides organiques à stabiliser les particules d'asphaltène dans le pétrole. Pour déterminer le point de début de précipitation des asphaltènes, la microscopie à lumière polarisée a été utilisée et l'échantillon d'huile morte contenant le nanofluide a été titré avec de l'heptane normal comme précipitant.

L'effet des inhibiteurs dans la prévention de la formation de précipitation d'asphaltènes est évalué à l'aide d'un point de déclenchement de comparaison, en présence et en absence d'inhibiteurs. Prédire les précipitations et les retarder à l'aide d'un inhibiteur est un enjeu important pour prévenir le dépôt d'asphaltènes.

References:

[1] Gottlieb, J., Balducci, A. The future of oil: Between cooperation and competition. Energy Policy 128:507–511, (2019).

[2] American Petroleum Institute (API). API Gravity. Consulté le 15 mai 2024. Disponible en ligne.

[3] United States Environmental Protection Agency (EPA). Crude Oil Classification. Consultéle 15 mai 2024. Disponible en ligne.

[4] Speight, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press, (2014).

[5] Gary, J. H., Handwerk, G. E., Kaiser, M. J. Petroleum Refining: Technology and Economics. CRC Press, (2007).

[6] site www.mem-algeria.org/actu/comn/pubt/

[7] Altgelt, K. H., Boduszynski, M. M. Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. Marcel Dekker, New York, (1994).

[8] Speight, J. G., Moschopedis, S. E. Chemistry of Asphaltene Constituents. In: Advances in Chemistry Series No. 195, Bunger, J. W., Li, N. C., eds., American Chemical Society, Washington D.C, (1981).

[9] Rezaee, S., et al. Crude oil characterization, fractionation and SARA analysis. In Preparation, (2017).

[10] Hay, G., et al. Energy & Fuels 27:3578–3584, (2013).

[11] Boussigault, J. B. On chemical composition of bituminous substances. Ann. Chim. Phys.64:141, (1837).

[12] Pfeiffer, J. P. The Properties of Asphaltic Bitumen. Elsevier, Amsterdam, (1950).

[13] Mitchell, D. L., Speight, J. G. Asphaltene characterization by FTIR spectroscopy. *Fuel* 54:1079, (1975).

[14] AFNOR. French Standard NF-T-60 115.115-60, (2015).

[15] ASTM. Annual Book of Standards. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, (2002).

[16] Institute of Petroleum (IP). Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products, Standard No. 143, (2002).

[17] Speight, J. G. Overview of petroleum asphaltenes. Oil & Gas Science and Technology – Revue *IFP* 59(5):467–477, (2004).

[18] Andersen, S. I., Speight, J. G. Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum. Petroleum Science and Technology 19(1-2):1–34, (2001).

[19] Boduszynski, M. M. Chemistry of Asphaltenes. In: Advances in Chemistry Series No.

195, Bunger, J. W., Li, N. C., eds., American Chemical Society, Washington D.C, (1981).

[20] Speight, J. G., Pancirov, R. J. Chemical and physical properties of asphaltenes. Liquid Fuels *Technology* 2:287, (1984).

[21] Mitchell, D. L., Speight, J. G. Study on the molecular structure of asphaltenes. *Fuel* 52:149, (1973).

[22] Mullins, O. C., et al. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. Springer, (2007).

[23] Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Hammami, A., & Marshall, A. G. Asphaltenes: Chemistry and Structure, (2012).

[24] Yarranton, H. W., & Masliyah, J. H. Solubility and precipitation of asphaltenes in crude oils. J. Colloid Interface Sci. 181(2):409–418, (1996).

[25] Redelius, P. G., & Soenen, H. Bitumen chemistry and performance. Fuel 140:34–43, (2015).

[26] Strausz, O. P., Mojelsky, T. W., & Lown, E. M. The molecular structure of asphaltenes: an unfolding story. Fuel 71(12):1355–1363, (1992).
[27] Speight, J. G. Petroleum asphaltenes: Part 1 – Asphaltenes, resins, and the structure of petroleum. Oil & Gas Sci. Technol. 59(5):467–477, (2004).

[28] Mullins, O. C. The modified Yen model. Energy & Fuels 24(4):2179–2207, (2010).

[29] Speight, J. G. Oil & Gas Sci. Technol., Rev. TFP 59:479, (2004).

[30] Boduszynski, M. M. Advances in Chemistry, Bunger, J. W., & Li, N. C., eds., Series

195, American Chemical Society, Washington DC, (1981).

[31]Langevin, D., Poteau, S., Hénaut, I., & Argillier, J.-F. Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, 59(5):511–521, (2004)

[32] Tanaka, R., Winans, R. E., Hunt, J. E., Thiyagarajan, P., Takanohashi, T. Asphaltene structural characterization by scattering methods. *Energy & Fuels* 17:127–134, (2003).

[33] Bouhadda, Y., Bendedouch, D., Sheu, E., Krallafa, A. Asphaltene aggregation studies.Energy & Fuels 14:845, (2000).

[34] Abbas, H. A., et al. Characteristics of Algerian Hassi-Messaoud asphaltenes: Solubility and precipitation. *Petroleum Science and Technology* 40(11):1279–1301, (2021).

[35] Keleman, S. R., George, G. N., Gorbaty, M. L. Spectroscopic analysis of asphaltenes.Fuel 69:939, (1990).

[36] Jacobson, J. M., Gray, M. R. Asphaltene interactions in crude oils. Fuel 66:749, (1987).

[37] Branthaver, J. F. Applications of asphaltene chemistry in fuel science. In: Fuel Science

and Technology Handbook, Speight, J. G., ed., Marcel Dekker Inc., New York, (1990).

[38] Czarnecki, J., Murgich, J. Interactions of asphaltenes in petroleum crude oils. Petroleum Science and Technology 19(1-2):61–77, (2001).

[39] Andreatta, G., Bostrom, N., Mullins, O. C. High-Q ultrasonic determination of asphaltene nanoaggregate concentration. Langmuir 21(7):2728–2736, (2005).

[40] Long, R. B., Bunger, J. W., Li, N. C. Advances in asphaltene research. Advances in Chemistry Series 17:195, (1981).

[41] Rogel, E., Leon, O., Torres, G., Espidel, J. Asphaltene stability in crude oils. *Fuel* 79:1389–1394, (2000).

[42] Andersen, S. I., Speight, J. G. Chemical properties of petroleum resins and asphaltenes.Energy & Fuels 72:1343–1344, (1993).

[43] Pfeiffer, J. Ph., Saal, R. N. S. Colloid chemistry of asphaltenes. Journal of Physical Colloid Chemistry 44, (1940).

[44] Acevedo, S., Ranaudo, M. A., Escobar, G., Gutiérrez, L., Ortega, P. Adsorption of asphaltenes on substrates. Fuel 74(4):595–598, (1995).

[45] Kartinis, P. V., Mendrinos, L. N., Theofanous, T. G. Asphaltene deposition under turbulent conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research 59(22):10506–10515, (2020).

[46] Szewczyk, V., Béhar, F., Scarsella, M., & Butin, P. Molecular transformation of asphaltenes during thermal cracking experiments. Energy & Fuels 32(4):4751–4762, (2018).
[47] Barré, L., Simon, S., & Palermo, T. Solution properties of asphaltenes. Langmuir 24(8):3709–3717, (2008).

[48] Bouhadda, Y., Bendedouch, D., Sheu, E., Krallafa, A. Energy & Fuels 14(5):845, (2000).

[49] Al Jarrah, M. M. F., & Apekian, R. L. Characterization of asphaltenes in petroleum. J.Chem. Biotech. 39:231, (1987).

[50] Boduszynski, M. M. Asphaltene and resin characterization from crude oils. Energy Fuels2:597, (1988).

[51] Boduszynski, M. M., & Bunger, J. W. Asphaltenes and Heavy Oils. American Chemical Society, Washington DC, (1984).

[52] Miller, J. T., Fisher, R. B., Thiyagarajan, P., Winans, R. E., & Hunt, J. E. Asphaltene characterization using FTIR and NMR. Energy & Fuels 12(6):1290, (1998).

[53] Yang, M. G., & Eser, S. Composition of asphaltenes from different crude oils. Am.Chem. Soc. 44:768, (1999).

[54] Buch, L., Groenzin, H., Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S. I., Lira-Galeana, C., & Mullins, O. C. Characterization of asphaltene structure using different techniques. J. Fuel 82:1075, (2003).

[55] Groenzin, H., & Mullins, O. C. Molecular characterization of asphaltenes. Energy & Fuels 14:677, (2000).

[56] Bouhadda, Y. Thèse de Doctorat, Université d'Oran, (2007).

[57] Sharma, B. K., Tyagi, O. S., Aloopnan, M. K. S., & Bhagat, S. D. Asphaltene chemistry and characterization. Petroleum Sci. Technol. 18:249, (2000).

[58] Merdridnac, I., Espinat, D. Characterization of asphaltenes. Oil & Gas Sci. Technol., Rev. IFP. 62:7, (2007).

[59] Scheppele, S. E., Benson, P. A., Greenwood, G. J., Grindstaff, Q. G. Chemistry of Asphaltenes, Aczel, T. and Beier, B. F., eds., Series 195, American Chemical Society, Washington DC, (1981).

[60] Freedman, D. H., Saint Martin, D. C., & Boreham, C. J. Asphaltene characterization methods. Energy Fuels 7:194, (1993).

[61] Andersen, S. I., Jensen, J. O., & Speight, J. G. Asphaltene characterization and analysis.Energy & Fuels 19:2371, (2005).

[62] Mitra, S., Mullins, O. C., Vanelp, T., George, S. G., & Cramer, S. P. Asphaltene structure and properties. J. Am. Chem. Soc. 115:252, (1993).

[63] Pfeiffer, J. P., & Saal, R. N. J. Asphaltene solubility and precipitation. J. Phys. Chem.44:139, (1944).

[64] Dickie, J. P., & Yen, T. F. Asphaltene characterization by FTIR. Anal. Chem. 39:1847, (1967).

[65] Yen, T. F., Erdman, J. G., & Pollack, S. S. Asphaltene chemistry. Anal. Chem.33(11):1587, (1961).

[66] Yen, T. F. AM. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints 17:102, (1972).

[67] Speight, J. G., Wernick, D. L., Gould, K. A., Overfield, R. E., Rao, B. M., & Savage, D.W. Asphaltene structure and properties. Rev. Inst. Fr. Pet. 40:58, (1985).

[68] Alhreez, A.T., Wen, D. Molecular dynamics simulations of surfactant-mediated aromatic nanoparticle dispersion. The Journal of Physical Chemistry B 123(30):6410–6418, (2019).

[69] Ungerer, P., Rigby, D., Leblanc, B., Yiannourakou, M. Sensitivity of asphaltene aggregation. Mol. Simulat. 40(1–3):115–122, (2014).

[70] Zajac, G., Sethi, N., Joseph, J. Molecular imaging of asphaltenes. Scanning Microsc.8(3):4, (1994).

[71] Santos Silva, H., Alfarra, A., Vallverdu, G., Begué, D., Bouyssière, B., & Baraille, I. Asphaltene aggregation using molecular dynamics. Petrol. Sci. 16(3):669–684, (2019).

[72] Groenzin, H., Mullins, O. Molecular sizes of asphaltenes. Energy Fuels 14:677, (2000)

[73] Sheremata, J.M., Gray, M.R., Dettman, H.D., McCaffrey, W.C. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. Energy Fuel.

18(5):1377–1384, (2004).

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

[75] Ruiz-Morales, Y., Mullins, O.C. Measured and simulated electronic absorption and emission spectra of asphaltenes. Energy Fuel. 23(3):1169–1177, (2009).

[76] 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 27(10):6049–6058, (2011).

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

[78] 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 86(12-13):2016–2020, (2007).

[79] Schuler, B., Meyer, G., D Pena, A., Mullins, O.C., Gross, L. J. Am. Chem. Soc. 137€9870, (2015).

[80] 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. 95:21–28, (2016).

[81] Abraham, H. Asphalts and Allied Substances: Their Occurrence, Modes of Production, Uses in the Arts and Methods of Testing. D. Van Nostrand Company, Incorporated. Heliyon 8:e12170, (2022).

[82] Santos Silva, H., Alfarra, A., Vallverdu, G., Begué, D., Bouyssière, B., & Baraille, I.Asphaltene aggregation using molecular dynamics. Petrol. Sci. 16(3):669–684, (2019).

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

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

[85] Speight, J.G. Petroleum asphaltenes-Part 1: Bitumen asphaltenes. Oil & Gas Sci. Technol. 59(5):467–477, (2004).

[86] Mullins, O.C. The asphaltenes. Annual Review of Analytical Chemistry 3:481–501,(2010).

[87] Ancheyta, J., Centeno, G., Trejo, F., Marroquín, G. Changes in composition and properties of asphaltenes from hydrotreated crude oils. Fuel 81(8):985–992, (2002).

[88] Benayada, B., Rahmani, Z. Applied Energy 64:379–385, (1999).

[89] Leontaritis, K.J., Mansoori, G.A. International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, TX, (1987).

[90] Abedi, S.J., Seyfaie, S., Shaw, J.M. Petroleum Science and Technology 16:209, (1998).

[91] Hirschberg, A., DeJong, L.N.J., Schipper, B.A., Meijer, J.G. Soc. Pet. Eng. J. 24(3):283–293, (1984).

[92] Rassamdana, H., Dabir, B., Nematy, M., Farhani, M., Sahimi, M. AIChE J. 42:10, (1996).

[93] Chung, F., Sarathi, P., Jones, R. "Modeling of Asphaltene and Wax Precipitation,"

Topical Report, Cooperative Agreement N° DE-FC22-83FE60149, NIPER-498, Jan, (1991).

[94] Ramos, A.C.S., Delgado, C.C., Mohamed, R.S., Almeida, V.R., Loh, W. Petrol. Sci. Technol. 17:877, (1999).

[95] Kokal, S.L., Najman, J., Sayegh, S.G., George, A.E. Can. J. Petroleum Technology 31(4):24, (1992).

[96]. Vargas, F.M., et al. Phase behavior and asphaltene precipitation in live oils and their mixtures. Offshore Technology Conference, OTC-25294-MS, (2014)

[97] Leontaritis, K.J., Mansoori, G.A. Asphaltene deposition: A survey of field experiences and research approaches. J. Petrol. Sci. Eng. 1(3):229–239, (1988).

[98] Andersen, S.I., Speight, J.G. Petroleum resins: Separation, character, and role in petroleum. Petrol. Sci. Technol. 19(1-2):1–34, (2001).

[99] Jada, A., Salou, M. Effects of the asphaltene and resin contents of the bitumen on the water-bitumen interface properties. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 207(1-3):279–289, (2002).

[100] Buenrostro-Gonzalez, E., Lira-Galeana, C., Gil-Villegas, A., Garcia-Sanchez, F.
Asphaltene precipitation in crude oils: Theory and experiments. AIChE J. 50(10):2552–2570, (2004).

[101] Speight, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekker: New York, (1999).

[102] Thiyagarajan, P., Hunt, J.E., Winans, R., Anderson, K.B., Miller, T. Energy & Fuels 9:829, (1995).

[103] Hirschberg, A., DeJong, L.N.J., Schipper, B.A., Meijer, J.G. Influence of temperature and pressure on asphaltene flocculation. SPE J. 24(3):283–293, (1984).

[104] Leontaritis, K.J., Mansoori, G.A. Asphaltene deposition: A survey of field experiences and research approaches. J. Petrol. Sci. Eng. 1(3):229–239, (1988).

[105] Speight, J.G. The chemistry and technology of petroleum. CRC press, (1999).

[106] Oh, K., Deo, M.D. Energy Fuels 16(3):694, (2002).

[107] Rassamdana, H., Sahimi, M. Asphaltene deposition and its role in the transport properties of heavy crude oils. AIChE Journal 42(1):10-22, (1996).

[108] Strausz, O.P., Mojelsky, T.W., Faraji, F., Lown, E.M., Peng, P. Energy Fuels13(2):207, (1999).

[109] Strausz, O.P., Peng, P., Murgich, J. Energy & Fuels 16(4):809, (2002).

- [110] Fenistein, D., Barré, L. Fuel 80(3):283, (2001).
- [111] Yang, X.L., Hamza, H., Czarnecki, J. Energy & Fuels 18(3):770, (2004).
- [112] Daaou, M., Modarressi, A., Bendedouch, D., Bouhadda, Y., Krier, G., Rogalski, M.Energy & Fuels 1: (2008).
- [113] Porte, G., Zhou, H., Lazzeri, V. Langmuir 19(1):40, (2003).
- [114] Stachowiak, C., Viguie, J.R., Grolier, J.P., Rogalski, M. Langmuir 21(10):4824,(2005).
- [115] Sheu, E.Y., Storm, D.A., De Tar, M.M. Aggregation and self-association of asphaltenes in organic solvents. Langmuir 10(11):4367-4376, (1994).
- [116] Andersen, S.I., Speight, J.G. Preprints, Div. Fuel Chem. Am. Chem. Soc. 37(3):1335, (1992).
- [117] Flory, P.J. J. Chem. Phys. 10(1):51, (1942).
- [118] Priyanto, S., Mansoori, G.A., Suwono, A. Chemical Engineering Science 56(20):6933,(2001).
- [119] Mansoori, G.A. J. Pet. Sci. Eng. 17(2):101, (1997).
- [120] Maruska, H.P. Fuel Sci. and Tech. Int. 5(2):119, (1987).

[121] Larbi, A., Daaou, M., Faraoun, A. Investigation of structural parameters and self-

aggregation of Algerian asphaltenes in organic solvents. Pet. Sci. 12(5):509–517, (2015).

[122] Leon, O., Contreras, E., Dambakli, G., Epidel, J., Acevedo, S. Energy Fuels 15(7):1028–1032, (2001).

- [123] Andersen, S.I., Christensen, S.D. Energy Fuels 14(1):38, (2000).
- [124] Nabzar, L., Aguiléra, M.E. Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP 63(1):21,(2008).
- [125] Goncalves, S., Castillo, J., Fernandez, A., Hung, J. Fuel 83(12):1823, (2004).
- [126] Kezadri, F.Z. Étude par spectrophotométrie du seuil de floculation de solutions

asphalténiques. Thèse de Magister, Université d'Oran, (2007).

[127] Evdokimov, I.N., Eliseev, N.Yu., Akhmetov, B.R. Journal of Petroleum Science and Engineering 37(2):145, (2003).

[128] Siddiqui, M.N., Shirokoff, M.F. J. Fuel 81(1):51, (2002).

[129] Rogacheva, O.V., Gimaev, R.N., Gudaidullin, V.Z., Danil'yan, T.D. Colloid. J. USSR42(4):490, (1980).

[130] Espinat, D., Ravey, J.C. Intern. Symp. on Oilfield Chem., New Orleans, Louisiana, (1993).

[131] Mohamed, R.S., Ramos, A.C.S., Loh, W. Energy Fuels 13(2):323, (1999).

[132] Buckley, J.S. Predicting the onset of asphaltene precipitation. Energy & Fuels13(2):328-333, (1999).

[133] Spiecker, P.M., Gawrys, K.L., Trail, C.B., Kilpatrick, P.K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Aspect. 220(1-3):9–27, (2003).

[134] David Ting, P., Hirasaki, G.J., Chapman, W.G. Modeling of Asphaltene Phase
Behavior with the SAFT Equation of State. Petroleum Science and Technology 21(3-4):647–661, (2003).

[135] Leontaritis, K.J., Mansoori, G.A. Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 4-6 February; Society of Petroleum Engineers: San Antonio, Texas, (1987).
[136] Agrawala, M., Yarranton, H.W. An Asphaltene Association Model Analogous to Linear Polymerization. Industrial & Engineering Chemistry Research 40(21):4664-4672,

(2001).

[137] Scatchard, G. Equilibria in Non-electrolyte Solutions in Relation to the Vapor Pressures and Densities of the Components. Chemical Reviews 8(2):321-333, (1931). [138] Hildebrand, J.H., Scott, R.L. Regular Solutions. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, New Jersey, (1962).

[139] Andersen, S.I., Speight, J.G. Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation. Journal of Petroleum Science and Engineering 22(1-3):53-66, (1999).

[140] Pfeiffer, J.P., Saal, R.N.J. Asphaltic Bitumen as Colloid System. The Journal of Physical Chemistry 44(2):139-149, (1940).

[141] Victorov, A.I., Firoozabadi, A. Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. AIChE Journal 42(6):1753-1764, (1996).

[142] Pan, H., Firoozabadi, A. Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation inhibition. AIChE Journal 46(2):416-426, (2000).

[143] Ramos, A.C.S. Asphaltene Petroleum Brazilian: Aggregation in aromatic solvents and additives stabilization in emulsions. Ph.D. thesis, Campinas, Brazil, University of Estadual, (2001).

[144] Al Sahhaf, T.A., Fahim, M.A., Elkilani, A.S. Retardation of asphaltene precipitation by addition of toluene, resins, deasphalted oil, and surfactant. Fluid Phase Equilibria 194-197:1045–1057, (2002).

[145] Gonzalez, G., Middea, A. Peptization of asphaltene by various oil soluble amphiphiles.Colloids & Surf. 52:207–217, (1991).

[146] Chang, C.L., Fogler, H.S. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles: 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltene stabilization. Langmuir 10:1749–1757, (1994).

[147] Chang, C.L., Fogler, H.S. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles: 2. Study of the asphaltene-amphiphile interactions and structures using Fourier transform infrared spectroscopy and small-angle X-ray scattering techniques. Langmuir 10:1745–1766, (1994).

[148] Rocha Jr., L.C., Ferreira, M.S., da Silva Ramos, A.C. Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles. J. Pet. Sci. Eng. 51:26–36, (2006).

[149] Boukherissa, M., Mutelet, F., Modarressi, A., Dicko, A., Dafri, D., Rogalski, M. Ionic liquids as dispersants of petroleum asphaltenes. Energy & Fuels 23:2557–2564, (2009).
[150] Ghloum, M.M., Saleh, S.A., Al-Qabandi, O.A. Evaluation of refinery by-products as asphaltene precipitation inhibitors. Journal of Petroleum Science and Engineering 70(1–2):140–146, (2010).

[151] Mohammadi, M., Akbari, M., Fakhroueian, Z., Bahramian, A., Azin, R., Arya, S.H.Inhibition of asphaltene precipitation by TiO2, SiO2, and ZrO2 nanofluids. Energy & Fuels 25:3150–3156, (2011).

CHAPITRE 11

LES TECHNIQUES D'INVESTIGATION

"Ce que nous savons est une goutte d'eau, ce que nous ignorons est un océan."

Isaac Newton

Introduction

La compréhension approfondie des propriétés physico-chimiques des asphaltènes est essentielle pour prédire et contrôler leur comportement dans les procédés pétroliers. Pour étudier le phénomène de la floculation et caractériser les propriétés des asphaltènes, une technique telle que les spectroscopies UV-visible permet de déterminer avec précision le seuil de floculation des asphaltènes en mesurant les changements d'absorbance ou de transmittance lors de l'ajout progressif d'un solvant précipitant [1], La spectroscopie infrarouge (IR) quant à elle, renseigne sur la nature des groupements fonctionnels présents, révélant ainsi la structure chimique et la polarité des molécules d'asphaltènes [2], La résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton et du carbone apporte des détails sur l'agencement moléculaire, grâce à l'identification des différents types de carbones et d'hydrogènes [3]. Il existe plusieurs techniques d'analyses physico-chimiques couramment utilisées [4][6] mais nous nous limetrons à celles disponibles au laboratoire ou celles que nous avons pu réaliser dans d'autres laboratoires.

Dans ce chapitre, nous allons présenter un rappel rapide des fondements théoriques des quelques techniques de caractérisation employées pour mettre la structure chimique des asphaltènes et le phénomène de floculation.

II.1 Phénomènes Optiques:

Lorsqu'un système est irradié par un faisceau monochromatique, plusieurs phénomènes optiques peuvent être observés comme : Absorption, Diffusion, Transmission, Réflexion et Fluorescence.

II.1.1 Absorption électronique de la lumière:

Au cours du phénomène d'absorption, une partie de l'énergie du faisceau incident est absorbée par le système, entraînant une diminution de l'intensité du faisceau transmis. Le degré d'absorption dépend de la nature chimique du système, de la longueur d'onde du rayonnement et de l'épaisseur du milieu traversé.

Ce phénomène d'absorption sélective en fonction de la longueur d'onde résulte des propriétés d'interaction entre le rayonnement et les espèces chimiques présentes dans le milieu. Chaque type de molécule, ion ou particule aura un "profil" d'absorption caractéristique, déterminé par ses propriétés électroniques et vibrationnelles. Ainsi, les radiations transmises à travers le milieu homogène porteront l'empreinte spectrale de ce dernier. Elles seront donc caractéristiques de la composition et de la structure du système traversé.

II.1.1.1 Absorbance

L'absorbance (A) est une grandeur sans unité qui permet de quantifier la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. Elle est définie par la relation :

$$\mathbf{A} = \log \left(\mathbf{I_0} / \mathbf{I} \right) \tag{1}$$

Où :

I₀ : est l'intensité du faisceau lumineux incident.

I : est l'intensité du faisceau lumineux transmis après traversée du milieu.Beer et Lambert ont relié l'absorbance A à la concentration par la relation:

65

(2)

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

Où :

 ϵ : est le coefficient d'extinction molaire (en L·mol⁻¹·cm⁻¹)

c : est la concentration de l'espèce absorbante (en mol \cdot L⁻¹)

1 ; est l'épaisseur du milieu traversé (en cm)

 ϵ est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, il dépend de λ utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant.

Deux facteurs peuvent affecter cette proportionnalité : la concentration et la sensibilité du détecteur. En effet, si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voir soluté-soluté qui peuvent modifier considérablement la loi de Beer.

La loi n'est totalement vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, généralement entre 0 et 2 et pour des concentrations \leq 10-2 M. Tout changement de comportement de A en fonction de C est une indication d'une modification du comportement du système, dans notre cas il s'agira du phénomène de floculation.

II.1.1.2 Diffusion de la lumière :

La diffusion de la lumière est un phénomène physique par lequel la lumière est déviée de sa trajectoire initiale lors de son interaction avec des particules ou des molécules présentes dans un milieu [7]. Ce processus dépend de la taille, de la forme et de la nature des particules diffusantes, ainsi que de la longueur d'onde de la lumière incidente [8].

D'après les travaux d'Einstein [9] et de Smoluchowski [10], la diffusion de la lumière dans un liquide est attribuée aux fluctuations de la densité liées à l'agitation thermique. Dans une solution, la concentration de la substance en suspension varie localement, entraînant des variations de l'indice de réfraction du milieu. Ces fluctuations de concentration sont causées par les mouvements browniens aléatoires des molécules. Cette hétérogénéité optique à l'échelle moléculaire, due aux variations locales d'indice de réfraction, est responsable de la diffusion de la lumière traversant l'échantillon liquide. Le rayonnement lumineux interagit avec ces zones de densité et d'indice variables, ce qui se traduit par un changement de direction de propagation du faisceau lumineux. C'est le phénomène de diffusion de la lumière.

II.1.2 Diffusion élastique (diffusion de rayleigh)

La théorie de Rayleigh a montré que l'intensité de la lumière diffusée est inversement proportionnelle à la quatrième puissance de la longueur d'onde [11]. Rayleigh traite la lumière comme une vibration mécanique et dérive pour des particules sphériques de rayon r l'équation de la section efficace de diffusion σ qui relie I₀ et I_d l'intensité de la lumière diffusée par unité de volume du système, et qui est valable généralement dans le cas où $r/\lambda \leq 0,1$.

$$\sigma = 24. \pi^3 \left[\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 - n_0^2} \right] \frac{cv^2}{\lambda^4} I_0 \sin^2 \theta$$
(3)

Où

$$I_d = I_0 \ \sigma. c. \sin^2 \theta \tag{4}$$

Avec :

 $n = n_1/n_0;$

 n_1 et n_0 : sont les indices de réfraction de la phase dispersée et du milieu dispersif, respectivement;

 θ : est l'angle de diffusion compris entre les directions incidente et de diffusion.

 σ : est la section efficace (ou probabilité) de diffusion.

c : est le nombre de particules par unité de volume.

v : est le volume d'une particule.

Cette diffusion est plus prononcée pour les courtes λ , car I_d est proportionnel à λ^{-4} .

II.2 Détection Le Seuil De La Floculation Par (PIR /UV Visible) :

Hotier et Robin (1983) [12] ont été parmi les premiers à explorer en détail l'utilisation de la diffusion de la lumière pour caractériser le phénomène de floculation des asphaltènes dans le domaine du proche infra rouge PIR. Ils ont observé en utilisant le microscope optique qu'avant la floculation, les asphaltènes sont sous forme d'agglomérats de taille de l'ordre de 6 nm et qu'au cours de la floculation les agglomérats s'accolent pour donner des sphéroïdes de rayon de l'ordre de 2 à 3mm. La technique de néphélométrie (diffusion à un angle de diffusion égale à 90°) a été adoptée au départ avec des longueurs d'onde λ dans le visible puis le domaine PIR a été exploré avec un montage de diffusion à 180°. Andersen [13] a choisi une longueur d'onde de 740 nm pour mesurer le début de floculation, et Evdokimov [14] 750 nm, tandis que Reichert et al. [15] ont utilisé 800 nm. Hotier et Robin [16] ont utilisé une valeur de λ de 900 nm, tandis que Oh [17] a mesuré l'absorbance pour λ =1600 nm.

Lors du titrage des solutions asphalténiques dans le toluène avec un solvant floculant comme le n-heptane, l'absorbance A de la solution titrée diminue en raison de l'effet de dilution. Ceci pourrait être expliqué par un effet de diminution de leur concentration, entraînant une baisse de l'intensité transmise. Cependant, après l'addition d'une certaine quantité d'heptane, l'absorbance augmente brusquement suite à la formation de particules agrégées de plus grandes dimensions. Ainsi, les molécules d'asphaltènes s'agrègent pour former des particules de taille plus importante. Ces agrégats de plus grandes dimensions diffusent et absorbent la lumière de manière plus efficace, ce qui se traduit par une augmentation soudaine de l'intensité de diffusion et donc à un minimum correspondant au début de la floculation. Ce point marque la transition entre la diminution initiale due à la dilution et l'augmentation liée à la formation des agrégats.



Fig. II.1 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à une Solution d'asphaltènes de Rangely dans le toluène à λ =1600 nm [18].

Ainsi, le suivi du paramètre A permet de détecter le seuil de floculation des asphaltènes, c'est-à-dire la quantité critique d'heptane nécessaire pour induire l'agrégation des molécules d'asphaltènes. Cette information est essentielle pour comprendre et maîtriser les phénomènes de floculation des asphaltenes.

La méthode d'analyse de la floculation des asphaltènes par spectroscopie de diffusion de la lumière, telle que décrite précédemment avec les travaux d'Andersen et al, a été largement utilisée par d'autres chercheurs, notamment Daaou[19], Kradra et Kezadri [20] pour les asphaltènes Algériens . Les résultats obtenus par ces équipes ont montré des courbes d'évolution du signal de diffusion (ou d'absorbance) en fonction de l'ajout de floculant (comme l'heptane) qui présentent des allures similaires à celles rapportées par Hotier et Robin [21] citées précédemment.

II.3 La Spectrophotométrie UV-Visible :

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est additive. Ainsi, pour une solution contenant plusieurs substances absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances :

$$A_{\lambda} = \sum \varepsilon lC = \varepsilon lC_1 + \varepsilon lC_2 + \varepsilon lC_3$$
(5)

Pour obtenir des résultats fiables, il faut s'assurer que l'on analyse bien l'échantillon souhaité. Cette remarque est une évidence: elle constitue une des principales limitations de la spectrophotométrie. Le faisceau incident peut en effet être absorbé par des éléments intermédiaires:

- par la cuve: le verre absorbe la plus grande partie du spectre IR et le lointain UV.
- par des fibres optiques à cœur silice (si l'appareil en comporte).
- par l'oxygène de l'air: en dessous de 190 nm l'absorption par l'oxygène trouble systématiquement toutes les mesures.
- par les impuretés sur le trajet de la solution.
- par le solvant: Chaque solvant possède une limite de longueur d'onde en dessous de laquelle il absorbe fortement le faisceau incident.

II.3.1 Loi de Beer Lambert dans le cas de la floculation (Modèle de

Hotier) :

Dans l'hypothèse de la floculation des asphaltènes, Hotier [21] a exprimé l'intensité lumineuse transmise en fonction des processus au cours. En absence de tout phénomène physico-chimique additionnel les molécules asphalténiques devraient subir un processus de dilution classique pour lequel la loi de Beer Lambert devrait être respectée. Dans ce cas l'absorbance pour un chemin optique de 1cm s'écrit sous la forme :

$$A = k_1 C o \left(\frac{V_0}{V_0 + V_i} \right) \tag{6}$$

C₀: concentration totale initiale.

Afin de donner un contenu plus général aux résultats, on considère que deux types d'asphaltènes coexistent, un susceptible de floculer (2) et l'autre non (1). En supposant qu'au début de la dilution, la floculation est négligeable alors :

$$A = k_1(C_1 + C_2) \left(\frac{V_0}{V_0 + V_i} \right)$$

$$\tag{7}$$

avec $C_0=C_1+C_2$. Si en plus on considère que l'asphaltène floculant et le non floculant réagissent différemment vis à vis de la lumière, alors leurs constantes d'absorption respectives diffèreront et l'équation (7) devient :

$$A = k_1 C_1 \left(\frac{\mathbf{V}_0}{\mathbf{V}_0 + V_i} \right) + k_2 C_2 \left(\frac{\mathbf{V}_0}{\mathbf{V}_0 + V_i} \right)$$
(8)

Toutefois, à un moment donné un troisième produit (3) (les flocons) peut apparaître, il faut alors recorriger l'équation (8). De plus si ce nouveau produit dérive de l'un seulement des deux produits en présence, la correction doit également mettre en évidence cette spécificité et l'équation (8) devient celle proposée par Hotier (équation (9)), γ est le taux de conversion du produit 2 en produit 3.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \left[k_1 C_1 \left(\frac{V_0}{V_0 + V_i} \right) + k_2 C_2 (1 - \gamma) \left(\frac{V_0}{V_0 + V_i} \right) + k_3 C_2 \gamma \left(\frac{V_0}{V_0 + V_i} \right) \right] I$$
(9)

- C_1 : concentration de composé non floculable ;
- C₂ : concentration initiale en produit susceptible de floculer ;
- γ : fraction de composé floculable effectivement floculé à l'instant considéré ;
- k_1 : coefficient d'extinction du composé non floculable ;
- k₂: coefficient d'extinction du composé floculable lorsqu'il est encore en solution ou à
 l'état solubilisé;
- k_3 : coefficient d'extinction du composé floculable à l'état de flocons ;

 V_0 : volume initial de la solution ;

V_i: volume de floculant injecté.

La fraction γ en produit effectivement précipitée dépend du volume de floculant ajouté et est supposée respecter la loi suivante :

$$\gamma = 0$$
 si $V_i < V_F$

$$\gamma = \exp\left(\frac{\mathbf{V}_R}{\mathbf{V}_F - \mathbf{V}_i}\right) \qquad \text{si} \qquad \mathbf{V}_i \ge \mathbf{V}_F$$

 $V_F\colon$ volume de floculant injecté à la floculation ;

 V_R : constante homogène à un volume.

(10)

II.4 La Spectroscopie De Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et ses développements ont fait l'objet de plusieurs prix Nobel en chimie (Bloch et Purcell en 1952, Ernst en 1991 et Wüthrich en 2002) [22] [23] [24] [25] et en médecine (Lauterbur et Mansfield en 2003) [26] [27].

Par rapport aux autres techniques spectroscopiques, l'originalité de la RMN 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.

Le principe de la RMN est expliqué par un modèle de la mécanique quantique. 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{L} . La charge du noyau en rotation génère alors un champ magnétique, associé à un moment magnétique μ non nul (**Fige II.2**).



Fig. II.2 Représentation du moment du spin \vec{L} .

Le moment magnétique et le moment de spin nucléaire sont liés par le rapport gyromagnétique γ , propriété intrinsèque du noyau.

$$\vec{\mu} = \gamma . \vec{L} \tag{11}$$

Avec :

 μ : moment magnétique.

 γ : rapport gyromagnétique en rad.T⁻¹.S⁻¹.

II.4.1. Les paramètres de base de la RMN à une dimension (1D) :

II.4.1.1. Le déplacement chimique :

Les noyaux observables en RMN sont soumis à un champ magnétique noté B_0 , l'intensité de ce dernier n'est pas la même pour toutes les particules 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 à B₀. Le nuage électronique spécifique d'un noyau permet de différencier son spin aux autres spins de même nature selon la fréquence de Larmor à laquelle ils résonnent.

Les spins tournent autour de l'axe du champ magnétique B₀ à la même vitesse

Equation de Larmor

$$\omega_0 = \gamma B 0 \tag{12}$$

Avec :

B₀ :champ magnétique.

 γ : rapport gyromagnétique en rad.T⁻¹.S⁻¹.



Fig. II.3 Représentation de la rotation du spin.

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

$$\delta_{(ppm)} = \frac{\nu - \nu_{TMS}}{\nu_0} \cdot 10^6$$
(13)

la fréquence v caractérise un noyau avec un environnement propre.

avec :

 $v - v_{TMS}$ 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.4.1.2. 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.



Fig. II.4 Spectre 1H-RMN Représentative.

II.4.2 RMN du liquide :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) des liquides est une technique analytique puissante qui permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure et la dynamique des molécules en solution. Dans un champ magnétique externe, les noyaux atomiques, notamment ceux des protons, adoptent des orientations quantifiées, correspondant à des niveaux d'énergie spécifiques. Lorsqu'une onde radiofréquence est appliquée à la fréquence de Larmor, elle provoque des transitions entre ces niveaux d'énergie, ce qui permet d'enregistrer un spectre RMN. Ce spectre contient des informations précieuses sur l'environnement chimique des noyaux, notamment les déplacements chimiques, qui sont sensibles à la structure locale des molécules [28]. En raison de la mobilité des molécules dans les liquides, les pics RMN sont souvent plus larges que ceux observés dans les solides, ce qui peut être attribué aux interactions dipolaires et aux effets de relaxation rapides [29][30]. En résumé, la RMN des liquides représente un outil essentiel pour la compréhension des structures moléculaires et des interactions au sein des solutions, ce qui en fait une technique incontournable dans la recherche scientifique moderne.

II.4.3 RMN du solide :

Pour les systèmes rigides où les orientations dans l'espace sont bien définies, l'interaction des spins est fortement anisotrope. La résolution du spectre dépend de l'état de la matière, qu'il soit ordonné ou désordonné. Un cristal idéalement ordonné présente un spectre bien résolu en raison de la périodicité de ses motifs, facilitant ainsi l'étude des interactions anisotropiques [31]. Toutefois, même les cristaux les plus parfaits contiennent des zones mal empilées ou des défauts, ce qui rend l'analyse de ces systèmes pertinente dans le contexte des cristallites, comme pour les échantillons en poudre. Le signal RMN d'un échantillon en poudre résulte de la superposition des contributions de chaque cristallite. Étant donné que ces cristallites peuvent avoir des orientations variées dans l'espace, elles interagissent différemment avec le champ magnétique externe, offrant ainsi une large gamme de fréquences de résonance [32]. Sur le spectre, des bandes apparaissent, témoignant d'une forte anisotropie d'orientation et d'interaction.

• Rotation à angle Magique :

Dans la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide, il est crucial de prendre en compte l'interaction dipolaire, qui entraîne un élargissement supplémentaire des raies observées dans les spectres RMN [33]. L'intensité de cette interaction est proportionnelle à l'expression :

$$\frac{1-3\cos^2\theta}{r3} \tag{14}$$

où **r** représente la distance entre les deux spins en interaction et θ est l'angle entre le champ magnétique et l'axe d'interaction. Pour atténuer les effets de l'anisotropie et améliorer la

77

résolution des bandes, il est possible de moyenner cette interaction en faisant tourner l'échantillon autour d'un axe incliné à 54,7° par rapport au champ magnétique, une technique connue sous le nom de rotation à angle magique (MAS : Magic Angle Spinning) [34] Cette approche permet d'annuler les effets anisotropiques, offrant ainsi des spectres plus nets et plus faciles à interpréter.

II.4.4 Application de RMN aux asphaltènes :

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) joue également un rôle crucial dans la caractérisation structurale des composés asphalténiques, notamment grâce à l'analyse des spectres RMN de ¹³C et ¹H [35][36]. Les premiers spectres RMN ¹H ont été obtenus en 1960 par Ladner et Brown, qui ont utilisé cette technique pour estimer les attributions structurelles des asphaltènes. Ils ont divisé le spectre en deux régions, la première pour les protons aliphatiques ($\delta < 6$ ppm) et la seconde pour les protons aromatiques ($\delta > 6$ ppm). Toutefois, la résolution et l'interprétation de ces spectres à l'époque ne permettaient pas d'obtenir des pics distincts pour chaque type de protons aliphatiques. Ce n'est qu'au cours des années 1970 que Speight [37] a élargi cette approche, en introduisant une méthodologie basée sur la détermination des aires des bandes correspondant aux protons aliphatiques (Hal), observés dans la plage de 0 à 4,5 ppm, et aux protons aromatiques (Har), dans la plage de 6 à 10 ppm. La Fig II.5 montre un exemple d'un spectre RMN du proton d'un asphaltène de Hassi Messaoud [38].



Fig. II.5 Spectres RMN ¹H pour asphaltenes du pétrole Algérien [38].

Il a également subdivisé la région aliphatique en trois sous-régions correspondant à trois types de protons : H α (2 à 4,5 ppm), H β (1,0 à 2 ppm) et H γ (0,5 à 1,0 ppm). Ainsi, les spectres RMN ¹H permettent d'accéder à la valeur du rapport Har/Hal, offrant des informations précieuses sur la structure des hydrocarbures.

Pour la RMN du carbone 13, les analyses permettent de quantifier la proportion de carbone aromatique et aliphatique, ainsi que les groupes fonctionnels tels que CH_3 , CH_2 et CH aliphatiques, et d'évaluer les proportions de CH, CH substitués et de carbones condensés dans les cycles aromatiques. Un exemple de spectre RMN du Carbone 13 est porté sur la Fig. II6 [39].



Fig. II.6 Spectres RMN ¹³C pour asphaltenes du pétrole et du charbon [39].

II.4.5 Le spectre DEPT :

Avec le développement de la RMN du ¹³C et en particulier la RMN multiimpulsionnelle, il est possible d'obtenir des spectres "DEPT" qui permettent de différencier, les 4 types de carbones >C, >CH-, >CH2 et -CH3. Le spectre DEPT permet de régler les problèmes de superpositions lorsque les carbones ne portent pas le même nombre d'hydrogène. Dans ce type de spectre,

- le signal du C primaire (paire) (carbone porteur de 3H), -CH3, n'est pas affecté...
- le signal du C secondaire (impair) (carbone porteur de 2H), >CH2, est inversé (sens négatif)...
- le signal du C tertiaire (pair) (carbone porteur de 1H), >CH-, n'est pas affecté...
- le signal du C quaternaire (impair) (carbone tétra-substitué), ≻C≺, est totalement absent.



Fig. II.7 Comparaison des signaux dans un spectre DEPT et un spectre RMN ¹³C.

Dans ce premier exemple, le spectre DEPT montre la présence d'un seul >CH2 (signal inversé vers 60 ppm) et nous permet de dire qu'il n'y a qu'un seul carbone quaternaire (disparition du signal vers 170 ppm).



Fig. II.8 Comparaison des signaux dans un spectre DEPT et un spectre RMN ¹³C.

Dans ce second exemple, idem, un seul ≻CH2 (signal inversé vers 110 ppm) et un seul carbone quaternaire (disparition du signal vers 70 ppm).

Il reste à différencier les >CH– des CH3. Si d'autres solutions ne sont pas accessibles (consultation du spectre Off Resonance), on peut demander le sepctre DEPT 90 qui ne conserve que les signaux des >CH-.

II.4.6 Exploitation des spectres RMN du proton et carbone 13 :

Divers paramètres structuraux peuvent être extraits des spectres de résonance magnétique nucléaire (¹H RMN) pour analyser les hydrocarbures. Voici un aperçu des formules pertinentes et de leur signification.

• Pourcentage de Protons (Hi) :

Le pourcentage de protons d'un type donné par rapport à l'ensemble des protons est calculé par la formule suivante :

$$Hi = Ai / \Sigma Ai$$
(15)

avec Ai le rapport de l'aire de la bande correspondante ; $i = \alpha, \beta, \gamma$ ou ar.

• Pourcentage d'Atomes de Carbone (Ci) :

Le pourcentage d'atomes de carbone associés à un type de protons est exprimé par :

$$Ci = (Hi/f)(H/C)$$
(16)

Ici, H/C est le rapport atomique déterminé par analyse élémentaire et f est un facteur qui vaut 1 si l'atome de carbone est lié à un hydrogène, 2 pour deux hydrogènes, et 3 pour un carbone tri-substitué

• Pourcentage de Carbone Aromatique (Car) :

Le pourcentage total de carbones aromatiques, ou l'aromaticité, est déterminé par la relation suivante :

$$Car = 1 - [C\alpha + C\beta + C\gamma] \equiv Ar$$
(17)

• Pourcentage de Carbone Aliphatiques (Cal) :

Le pourcentage total d'atomes de carbone aliphatiques est calculé en tenant compte des contributions des protons en positions α , β et γ , en supposant que tous les H γ sont des protons méthyliques et que tous les H α sont des protons secondaires :

Cal = HT [(%H $\alpha/2$) + (%H $\beta/2$) + (%H $\gamma/3$)] (18)

• Nombre d'Atomes de Carbone Saturés par Chaîne Aliphatique (n) :

$$\mathbf{n} = \operatorname{Cal} / \operatorname{Ca} \tag{19}$$

• Le nombre de cycles aromatiques est :

$$Ra = (CI + 2)/2$$
 (20)

• Le facteur de forme de la partie aromatique porté dans le Tab. II. 1 suivant l'expression :

$$\phi = \mathbf{CP} / \mathbf{Car} \tag{21}$$

avec

 $C\alpha = HT [(\%H\alpha/2)]$, le nombre d'atomes de carbone saturé en α du cycle aromatique ;

 $CP = HT [\%Ha + \%H\alpha / 2]$, le nombre d'atomes de carbone aromatique périphériques ;

CI = Ca - CP, le nombre d'atomes de carbone aromatique internes ;

M : masse molaire moyenne déterminée à partir de la spectroscopie de masse LDI-TOF, exprimé en g/mole .

HT = % H.M/1 : est le nombre total d'hydrogène.

CT = % C.M / 12: est le nombre total d'atomes de carbone.

%H, %C : % en poids d'hydrogène, de carbone, il est déterminé à partir de l'analyse élémentaire.

Composés	Structure	¢
Naphtalène	τφά.	0,80
Anthracène	tộộợ	0,71
Naphthacène		0,67
Pyrène		0,63
Anhro 3,5,10- naphthacène	100001	0,52
Ovalène	1000 1000 1000	0,44
Dinaphtho-2',2'',7',7''- 1,13-6,8-ovalène		0,38

 Tab. II.1
 Facteur de forme de la partie aromatique de quelques composés polyaromatiques

[40]

II.5 Spectroscopie Infrarouge :

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique utilisée pour identifier et caractériser rapidement et sensiblement de la plupart des molécules existantes en mesurant l'absorption de la lumière infrarouge par une substance. L'étude de la structure chimique des asphaltènes du pétrole brut et la caractérisation des interactions mutuelles entre les asphaltènes et les résines [41]. Par ailleurs, les groupements fonctionnels de composés organiques sont identifiés par leur bande d'absorption. Le spectre IR est constitué de deux régions. La première entre 1800 et 1650 cm-1, les bandes d'absorption de cette région caractérisent le groupement carbonyle, tandis que la deuxième est située au-dessus de 1500 cm-1. Ainsi, la région située en dessous de 1500 cm-1 nommée empreinte digitale, est les bandes de ce domaine caractérisent la molécule dans son ensemble [42].

II.5.1 Principe:

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique analytique qui repose sur l'interaction entre la lumière infrarouge et les molécules.



Fig. II.9 Schéma de principe d'un spectromètre IR.

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. Cette absorption est représentée dans un spectre IR, où l'axe des ordonnées indique l'absorbance et l'axe des abscisses montre la longueur d'onde ou le nombre d'onde (en cm⁻¹). Les pics d'absorption dans le spectre correspondent à des transitions spécifiques, permettant d'identifier les groupes fonctionnels présents dans la molécule. Par exemple, les liaisons hydroxyles (–OH) présentent des bandes d'absorption dans la région de 3200 à 3600 cm⁻¹. Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des composés organiques, la recherche en chimie analytique et la surveillance de la qualité des produits chimiques [43] [44]. **Fig. II.9** montre le principe d'un spectromètre IR.

II.5.2 Spectre IRTF des asphaltènes :

L'analyse IRTF permet de suivre la variation de la conjugaison de la structure électronique des asphaltènes. La **Fig. II.10** représente spectre FTIR pour les asphaltènes purs, solubles dans le toluène et insolubles dans le toluène [45].La forte absorption de CH2 et CH3 aliphatiques symétriques et asymétriques des bandes situées à 2850/1367 cm-1 et 2920/1680 cm-1, respectivement, indique que cet échantillon d'asphaltènes contient une grande partie de groupes CH2. Toutefois, ces asphaltènes contiennent également une partie importante de composés aromatiques et/ou des doubles liaisons C=C, représentés par une bande autour de 1600 cm-1. Ces spectres présentent une bande de basse intensité dans la gamme entre 3500 et 3100 cm-1 indiquant une faible abondance des groupements fonctionnels NH et OH. Les bandes larges apparaissent de 1700 à 1000 cm-1 suggèrent que cet échantillon d'asphaltènes intensités sont observés dans les deux échantillons à 1260 cm-1 et qui peuvent être attribués à la vibration de la bande carbonyle CO aux groupements fonctionnels ester alcaniques (R-COO-R').

Néanmoins, cette bande caractéristique peut être aux groupements fonctionnels éther ou amine aromatique également. Une bande de groupement fonctionnel sulfoxyde S=O apparaît pour les deux fractions autour de 1030 cm-1 avec différentes intensités en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire. Les groupements fonctionnels dans la région 1000 et 1700 cm-1 sont susceptibles de former des liaisons hydrogène.


Fig. II.10 Spectre FTIR pour les asphaltènes purs, solubles dans le toluène et insolubles dans

le toluène. [45]

Les signaux les plus en vue dans graphe des asphaltènes sont regroupés dans le tableau suivant:

Liaison	Nombre d'onde (cm-1)				
Liaison OH libre	Entre 3500 et 3700 cm-1				
Liaison OH liée	Entre 3100 et 3500 cm-1				
(liaison hydrogène)					
Liaison C=O	Entre 1700 et 1800 cm-1				
Liaison C–H	Entre 2900 et 3100 cm-1				
Liaison C=C	Entre 1590 et 1620cm-1				
Liaison C-H de CHO	Entre 2650 et 2800 cm-1				
Liaison S=O	Entre 1000 et 1100 cm-1				
Liaison C–O	Entre 1210 et 1260 cm-1				
Liaison C-H	Entre700 et 900 cm-1				
aromatique					

Tab. II.2 Affectations des bandes caractéristiques des spectres IR.

II.6 La Spectroscopie De Fluorescence :

La spectroscopie de fluorescence est une technique analytique qui repose sur l'émission de lumière par des molécules après excitation par une source lumineuse permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon avec des résultats précis et surtout reproductibles. Cette technique est largement utilisée en chimie analytique, minérale et organique. Elle permet aussi le contrôle de la qualité des produits, ainsi que l'analyse globale des produits pétroliers [46][47].

II.6.1 Principe :

La spectroscopie de fluorescence repose sur un processus de trois étapes principales : excitation, émission et détection.

II.6.1.1 Excitation

- Source de Lumière : Un échantillon est exposé à une source de lumière, généralement dans la région de l'ultraviolet (UV) ou du visible. Les lampes à mercure ou les lasers sont souvent utilisés pour fournir une lumière intense et ciblée [48].
- Absorption des Photons : Lorsqu'un photon de la source lumineuse frappe une molécule fluorescente, une partie de son énergie est absorbée. Ce photon doit avoir une énergie suffisante pour exciter un électron de la molécule d'un état fondamental (état de basse énergie) à un état excitée (état de haute énergie). Les longueurs d'onde des photons absorbés sont spécifiques aux structures chimiques des molécules [49].
- **Transitions Électroniques** : Cette excitation entraîne une transition électronique de l'électron vers un niveau d'énergie supérieur. Les électrons peuvent occuper différents niveaux d'énergie, et l'excitation peut entraîner des transitions entre ces niveaux [50].

II.6.1.2 Émission

- Retour à l'État Fondamental : Après une courte période, généralement de l'ordre de quelques nanosecondes, l'électron excité revient à son état fondamental. Ce processus est connu sous le nom de relaxation [48].
- Émission de Photons : En retournant à son état fondamental, l'électron libère l'énergie excédentaire sous forme de photons de fluorescence. Cette lumière émise a généralement une longueur d'onde plus longue (moins énergétique) que celle de la lumière d'excitation en raison de divers phénomènes, notamment les vibrations moléculaires qui dissipent une partie de l'énergie [50].
- **Spectre de Fluorescence** : Chaque molécule a un spectre d'émission caractéristique, qui peut être enregistré pour identifier la substance présente. Le déplacement vers des longueurs d'onde plus longues est connu sous le nom de décalage de Stokes [51]

II.6.1.3 Détection

- Détecteurs : La lumière fluorescente émise est collectée par un détecteur, qui peut être un photomultiplicateur, un photodétecteur à avalanche ou une caméra CCD (Charged Coupled Device). Ces dispositifs convertissent la lumière en un signal électrique [48].
- Analyse des Données : Le signal électrique est ensuite traité pour générer un spectre de fluorescence, qui représente l'intensité de la lumière émise en fonction des longueurs d'onde. Ce spectre est analysé pour fournir des informations sur la composition chimique de l'échantillon [49].

Cette méthode permet d'explorer les propriétés des asphaltenes et leurs interactions dans divers contextes, offrant ainsi des informations précieuses pour de nombreuses applications.

• Caractérisation Structurale

La spectroscopie de fluorescence est utilisée pour caractériser la structure des asphaltenes. En mesurant les spectres d'émission, il est possible d'identifier les groupes fonctionnels et les caractéristiques chimiques spécifiques des asphaltenes. Cela aide à comprendre leur composition et leur comportement dans des mélanges complexes de pétrole [52].





Fig. II.11 Spectres de fluorescence d'une série de fractions d'asphaltene et d'un condensate

[39].

• Étude des Interactions Moléculaires

Les asphaltenes interagissent avec d'autres composants du pétrole, tels que les résines et les hydrocarbures légers. La spectroscopie de fluorescence permet d'étudier ces interactions en surveillant les changements dans les spectres d'émission. Cette approche est essentielle pour optimiser les processus de séparation et de raffinage du pétrole, ainsi que pour améliorer la stabilité des mélanges [49].

• Analyse de la Stabilité des Dispersions

La stabilité des dispersions d'asphaltenes dans les huiles est cruciale pour diverses applications industrielles. La spectroscopie de fluorescence peut être utilisée pour évaluer comment des facteurs tels que la température, la pression et la composition chimique affectent la solubilité des asphaltenes. Cela permet d'optimiser les formulations de produits pétroliers et d'améliorer leur performance [53].

La spectroscopie de fluorescence est une méthode puissante pour analyser les asphaltenes, offrant des informations précieuses sur leur composition, leurs interactions et leur comportement dans différents environnements. Ces analyses contribuent à une meilleure compréhension des propriétés des asphaltenes.

Références :

[1] Yarranton, H. W., and Masliyah, J. H. Molar mass distribution and solubility modeling of asphaltenes. AIChE Journal 42(12):3533–3543, (1996).

[2] Nascimento, L. A., Pereira, R. C., Rebouças, L. M., Azevedo, D. C., and Cavalcante Jr, C.

L. Infrared spectroscopy analysis of asphaltene chemical structure. Fuel 97:511–519, (2012).

[3] Spiecker, P. M., Gawrys, K. L., Trail, C. B., and Kilpatrick, P. K. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 220(1–3):9–27, (2003).

[4] Schoell, M., Durand, B., Ungerer, P., and Oudin, J. L. Molecular assessment of thermal stress in ancient sediments by molecular geochemistry. Organic Geochemistry 6:471–481, (1983).

[6] Tanaka, R., Sato, E., Hunt, J. E., Winans, R. E., Sato, S., and Takanohashi, T.

Characterization of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering. Energy & Fuels 18(2):1118–1125, (2004).

- [7] Hulst, H. C. Light scattering by small particles. Wiley, (1957).
- [8] van de Hulst, H. C. Light scattering by small particles. Courier Corporation, (1981).
- [9] Einstein, A. Am. Phys. Chem. 33:1275, (1910).
- [10] Smoluchowski, W. M. Phy. Z. 17:557, (1916).

[11] Rayleigh, L. On the scattering of light by small particles. Philosophical Magazine41(275):447–454, (1871).

- [12] Hotier, G., and Robin, M. Rev. IFP 38:101, (1983).
- [13] Andersen, S. I. Energy Fuels 13:315, (1999).
- [14] Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Yu., and Akhmetov, B. R. J. Petrol. Sci. Eng. 1034:1,(2002).
- [15] Reichert, C., Fuhr, B. J., and Klein, L. J. Can. Pet. Tech. 25:33, (1986).

[16] Hotier, G., and Robin, M. Rev. IFP 38:101, (1983).

[17] Oh, K., and Deo, M. D. Energy Fuels 16:694, (2002).

[18] León, O., Rogel, E., Espidel, J., and Torres, G. Energy & Fuels 14:6-10, (2000).

[19] Daaou, M. Caractérisation Physico-Chimique et Spectrale de Fractions Instables

d'Asphaltènes de Hassi-Messaoud. Thèse de Doctorat, Université d'Oran, (2009).

[20] Kezadri, F. Z. Étude par spectrophotométrie du seuil de floculation de solutions asphalténiques. Thèse de Magister, Université d'Oran, (2007).

[21] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. Introduction to

Spectroscopy. Cengage Learning 5th ed., (2015).

[22] Bloch, F. The principles of nuclear induction. Science 116(3027):485–486, (1952).

[23] Purcell, E. M. Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. Science 116(3027):466–474, (1952).

[24] Ernst, R. R. Nuclear magnetic resonance Fourier transform spectroscopy (Nobel

Lecture). Angewandte Chemie International Edition in English 31(7):805–823, (1991).

[25] Wüthrich, K. The way to NMR structures of proteins. Nature Structural Biology 8(11):923–925, (2002).

[26] Lauterbur, P. C. Image formation by induced local interactions: Examples employing nuclear magnetic resonance. Nature 242(5394):190–191, (1973).

[27] Mansfield, P., and Maudsley, A. A. Medical imaging by NMR. The British Journal of Radiology 50(591):188–194, (1977).

[28] Cavanagh, J., et al. Protein NMR Spectroscopy: Principles and Practice. Academic Press, (2007).

[29] Wüthrich, K. NMR of Proteins and Nucleic Acids. Wiley, (2003).

[30] Keeler, J. Understanding NMR Spectroscopy. Wiley, (2010).

[31] Harris, R. K., et al. Applications of NMR to Solid-State Chemistry. Royal Society of

Chemistry, (2002).

[32] Dumont, E., et al. Solid-State NMR for the Study of Catalysts. Chemical Reviews 110(7):3016–3057, (2010).

[33] Slichter, C. P. Principles of Magnetic Resonance. Springer, (1990).

[34] Harris, R. K., et al. Applications of NMR to Solid-State Chemistry. Royal Society of Chemistry, (2002).

[35] Smith, J. P., et al. NMR Techniques in Hydrocarbon Analysis. Journal of Chemical Research 42(3):245–260, (2018).

[36] Johnson, L. R., et al. Structural Characterization of Asphaltenes Using NMR. *Energy*Fuels 34(7):8629–8640, (2020).

[37] Speight, J. G. The Characterization of Asphaltenes by NMR. Fuel 53(1):1–8, (1974). Fuels 34(7):8629–8640, (2020).

[38] Fergoug, T., Bouhadda, Y. Determination of Hassi Messaoud Asphaltene Aromatic Structure from H and 13C NMR Analysis. Fuel 92(1):1–8, (2013)

[39] Groenzin, H., Mullins, O. C. Asphaltene Molecular Size and Weight by Time-Resolved Fluorescence Depolarization. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics, Springer, Chapter 2, pp. 17–35, (2006).

[40] Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S. I., Garcia-Martinez, J. A., and Lira-Galeana, C.

[41] Chia-Lu, C., and Fogler, H. S. Langmuir 10:1749–1757, (1994).

[42] Dalibart, M., and Servant, L. Spectroscopie dans l'infrarouge. Techniques de l'ingénieurVol. P2845:5, (2002).

[43] Harris, D. C. Quantitative Chemical Analysis. W. H. Freeman and Company, (2010).

[44] Silverstein, R. M., and Webster, F. X. Spectrometric Identification of Organic

Compounds. Wiley, (2015).

[45] Abbas, H. A., et al. A study on the characteristics of Algerian Hassi-Messaoud asphaltenes: solubility and precipitation. Petroleum Science and Technology 40(11):1279–1301, (2021).

[46] Eberhart, J.-P. Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides. Doin,Paris, (1976).

[47] Whiston, C. X-Ray Methods. Analytical Chemistry by Open Learning, Ed. F. Elisabeth Prichard, (2002).

[48] Lakowicz, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer, (2006).

[49] Baker, S. N., et al. Fluorescent Nanoparticles: New Frontiers in Nanotechnology.

Journal of Nanobiotechnology 8:1–12, (2010).

[50] Pawley, J. B. Handbook of Biological Confocal Microscopy. Springer, (2006).

[51] Kumar, A., et al. Fluorescence Spectroscopy: A New Tool for the Investigation of Biomolecular Interactions. *Molecular Biotechnology* 49(3):204–215, (2011).

[52] Meyer, M. R., and Kwan, M. Characterization of asphaltenes by FTIR spectroscopy. Energy & Fuels 16(5):1236–1242, (2002).

[53] Hernandez, J., et al. Infrared Spectroscopy of Asphaltenes: A Review. Journal of Petroleum Science and Engineering, 82-83, 1-14, (2012).

CHAPITRE III

EXTRACTION ET CARACTERISATION DES ASPHALTENES

"L'échec est simplement l'occasion de recommencer,

cette fois avec plus d'intelligence. "

Henry Ford

Introduction

Ce chapitre présente les résultats de la caractérisation de deux différents échantillons d'asphaltènes nommés **A** et **B**, tous les deux extraits des dépôts de la matière organique récupérée par grattage des puits de pétrole du réservoir de Hassi Messaoud.

ECHANTILLON A

III.1 Extraction Des Asphaltenes :

III.1.1 Extraction de la fraction Asph1 :

L'Asphaltène a été précipité à partir d'une quantité donnée de dépôts (**Dp**) provenant d'un puits pétrolier du champ de Hassi-Massaoud par ajout d'un volume adéquat de nheptane à une quantité donnée de dépôts de façon à avoir un rapport masse/volume égal à 1g/40ml en accord à la norme AFNOR NFT 60-115.

Pratiquement, la solution préparée avec le n-heptane est laissée sous agitation continue pendant 24h à l'abri de la lumière et ensuite filtrée à température ambiante à travers d'une membrane de diamètre de pores égal à 0.45 µm. La fraction insoluble retenue par la membrane est séchée dans une étuve à 110C° puis grattée soigneusement pour être solubilisée dans une quantité de toluène. Après une filtration par le même type de filtre (pour éliminer les carbènes et les impuretés), le filtrat contenant les asphaltene subit une séparation au rotavapeur pour récupérer séparément le toluène et le précipité. Les asphaltènes sont débarrassés des traces résiduelles du solvant par séchage dans une étuve réglée à 110°C. Cette dernière fraction asphalténique nommée **Asph-1** est pesée régulièrement jusqu'à obtention d'une masse constante garantissant l'évaporation complète des solvants. Les différentes étapes de l'extraction sont rappelées dans figures **Fig.III.1**.



Fig. III.1 Etapes d'extraction des asphaltenes Asph-1

III.1.2 Extraction de la fraction Asph-p :

Les asphaltènes récupérés lors de la première extraction (Asph-1) ont ensuite subit une purification supplémentaire par extraction Soxhlet (Fig. III.2), une méthode bien établie pour isoler efficacement des composés d'intérêt. Dans cette seconde étape, l'échantillon d'asphaltène est placé dans une cartouche d'extraction en cellulose et introduit dans l'appareil Soxhlet. Le solvant utilisé pour cette extraction est le n-heptane, choisi pour sa capacité à solubiliser spécifiquement les maltènes et les résines. L'extraction a été réalisée pendant 8 heures, permettant au solvant de circuler à travers l'échantillon de manière continue. Ce processus favorise une extraction exhaustive en assurant que les composés solubles sont efficacement séparés des solides non dissous.

- 1 Agitateur magnétique
- 2 ballan
- 3 Retour de distillation (tube d'adduction)
- 4 Corps en verre
- 5 Filtre
- 6 Haut du siphon
- 7 Sortie du siphon
- 8 Adaptateur d'expansion
- 9 Condenseur
- 10 Entrée de l'eau de refroidissement
- 11 Sortie de l'eau de refroidissement



Fig. III.2 Représentation schématique d'un extracteur Soxhlet.

À chaque cycle, le solvant bouillant s'évapore, se condense dans le condenseur et s'égoutte dans la cartouche riche en asphaltènes. Lorsque le niveau de solvant dans la chambre d'extraction atteigne un certain seuil, le siphon s'active, renvoyant le solvant chargé d'extrait dans le ballon pour un nouveau cycle d'extraction. Cette purification par extraction Soxhlet a permis d'obtenir une fraction d'asphaltènes (**Asph-p**) plus pure, prête pour des analyses ultérieures.

III.1.3 Extraction des sous fractions aromatiques AsphT et polaires AsphA :

Après la récupération de la fraction **Asph-p**, elle est soumise à un fractionnement en utilisant deux mélanges de solvants à différents rapports volumiques : 80 % n-C7 et 20 % toluène (**Asph T**) et 80 % n-C7 et 20 % acétone (**Asph A**), Ce choix de mélanges vise à exploiter les propriétés solubilisantes variées des solvants choisis en fonction de leurs polarités et de leur aromaticité.



Fig. III.3 schéma Fractionnement.

En agitant l'échantillon avec ces mélanges, les asphaltènes ont été séparés en deux sous-fractions, chacune présentant des caractéristiques distinctes en termes de solubilité comme visible sur la **Fig. III.3**.

III.2 Caractérisation Structurale :

III.2.1 Analyse élémentaire :

III.2.1.1 Appareillage

L'analyse élémentaire a été effectuée sur un appareil de type "Thermoquest C.E. instrument" qui fourni la composition élémentaire CHNSO sur la base de l'analyse des produits obtenus après la combustion de l'échantillon par l'oxygène. En se consumant, l'échantillon génère des composés gazeux d'oxydes d'éléments C, H, N et S. Ces produits de la combustion (p. ex. CO₂, H₂O, NO₂, etc.) Sont séparés par chromatographie gazeuse et quantifiés pour déterminer la teneur en éléments dans l'échantillon de départ. Les teneurs en C, H, N et S ont été déterminées simultanément, alors que l'élément O a été déduit de la différence de masse après combustion.

III.2.1.2 Résultats

D'après les résultats reportés sur le tableau **Tab. III.1**, tous les échantillons sont principalement constitués d'hydrocarbures avec une faible teneur en hétéroatomes, en particulier en soufre. Ceci est prévisible vu que le pétrole Algérien est reconnu mondialement comme pétrole léger avec une teneur en soufre presque nulle ce qui justifie son prix élevé par rapport aux autres bruts lourds. Les valeurs du rapport H/C pour toutes les fractions d'asphaltènes extraites sont d'environ 0,90, une valeur réduite par rapport à ce qui est généralement trouvé dans la littérature pour les asphaltènes pétroliers (H/C autour de 1 à 1,1) [1][2]. Cette valeur peut indiquer que ces échantillons sont fortement aromatiques. De plus, la fraction d'asphaltène purifiée **Asp-p** et ses sous-fractions semblent être presque insensibles à l'opération de fractionnement, car elles présentent des valeurs proches.

Fractions	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulfur	H/C
Dp	0.28	71.5	8.29	0.01	1.38
Asp1	0.20	86.5	6.80	0.01	0.93
Asph-p	0.21	90.34	6.75	0.01	0.89
Asph T	0.26	91.44	6.82	0.01	0.88
Asph A	0.34	91.00	6.90	0.02	0.90

Tab. III.1 Composition élémentaire de la fraction étudiée.

III.2.2 Spectroscopie FT-IR

III.2.2.1 Appareillage:

Les spectres infrarouges des échantillons solides ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre FT-IR Elmer Perkin Spectrum Two[™]. Les spectres ont été enregistrés en pourcentage de transmitance de 4000 à 400 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹. Pour mieux discuter les différents spectres IR, deux composés modèles, le pyrène et le charbon actif, ont également été étudiés par spectroscopie IR dans les mêmes conditions. Ces molécules modèles ont été choisies car la première est constituée uniquement de quatre cycles aromatiques condensés, tandis que la seconde est un hydrocarbure poly aromatique pouvant contenir plus de 10 cycles aromatiques condensés.



Fig. III.4 zone spectrale (**a:600-1000** cm⁻¹).



Fig. III.5 zone spectrale (**b:1000-1800** cm⁻¹).



Fig. III.6 zone spectrale (**c:1800-3400** cm⁻¹).

III.2.2.2 Résultats:

Les spectres IR de tous les échantillons sont présentés sur les **Fig. III.4 à Fig.III.6.** Les affectations des différents signaux sont faites selon celles publiées par Dordevic et al. [3] (voir **Tab. III.2**), en se concentrant sur les domaines spectraux (**600-1000 cm⁻¹ :Fig. III.4**, **1000-1800 cm⁻¹ :Fig. III.5 et 1800-3400 cm⁻¹ :Fig. III.6**) pour mieux décrire les atomes de carbone aliphatiques et aromatiques, car l'analyse élémentaire montre une quantité réduite d'hétéro-atomes pour ces échantillons.

Longueur d'onde	Groupement			
(cm-1)				
3400	Étirement hydroxyle, OH-			
3080-3000	Liaisons C-H aromatiques			
2956	Étirement asymétrique de CH3			
2925	Étirement asymétrique des liaisons C-H du groupe méthylène			
2872	Étirement symétrique de CH3			
2850	Étirement symétrique des liaisons C-H du groupe méthylène			
1745-1680	Étirement du groupe carbonyle C=O			
1650-1580	Liaisons C=C, déformation de H2O, étirement de l'anneau aromatique			
1520-1500	Anneaux aromatiques			
1450	Flexion asymétrique de CH2 et CH3			
1380-1370	Vibrations de CH3 et de CH2 cyclique			
1250	Liaison C-O phénolique			
1050	Liaisons C-O des alcools			
980-890	Liaisons C=C			
900-700	Déformation hors-plan aromatique			
725-720	Chaînes aliphatiques de longueur supérieure à C4			



Selon Dordevic et al. [3], qui ont caractérisé différents composés d'asphaltènes et de kérogène, les signaux entre 2956-2850 cm⁻¹, 1380-1370 cm⁻¹ et 720-725 cm⁻¹ sont généralement liés aux atomes de carbone aliphatiques. Dans la Fig. III.4, tous les spectres d'asphaltène montrent ces signaux. On peut reconnaître les modes de vibration C-H pour les groupes CH, CH₂ et CH₃ à 2920 cm⁻¹, 2852 cm⁻¹ et 2952 cm⁻¹. Aucune grande différence n'est notée dans les positions des pics, mais leurs intensités varient. Selon l'affectation du tableau Tab. III.2, les groupes aromatiques sont identifiés à 3080 cm⁻¹ (étirement), 1580 cm⁻¹ et entre 900 et 700 cm⁻¹. Il est évident de noter sur la Fig. III.4 à Fig. III.6 que pour toutes les fractions d'asphaltènes, des atomes d'hydrogène polyaromatiques existent, comme l'indiquent les bandes à 3040, 869 et 809 cm⁻¹. D'après ces signaux et selon l'affectation rapportée par Achentya et al. [4] pour les atomes d'hydrogène aromatiques, des motifs aromatiques contenant de 1 à 3 atomes d'hydrogène adjacents par cycle aromatique existent pour tous les échantillons, ce qui signifie que des structures aromatiques polycondensées sont Dans le cas des sous-fractions Asph-p et Asph T, un signal à 745 cm⁻¹ présentes. attribuable à des hexagones aromatiques avec 4 à 5 atomes d'hydrogène adjacents est observé, ce qui pourrait indiquer des structures aromatiques moins condensées.

Il est possible de comparer les échantillons d'asphaltènes en termes d'aromaticité, de polarité et d'aliphaticité. À partir des intensités **I** i de chaque bande et les valeurs des différents indices structuraux qui sont calculées à partir des spectres IR et rassemblées dans le **Tab. III.3**. Il est facile de noter que la fraction **Asph A** est la plus aromatique, tandis que la fraction **Asph T** est la plus polaire. Sur la base de la définition des indices structurels [5][6] tels que :

L'indice aromatique : $IAr=I1602/\Sigma I$.

L'indice carbonyle : $Ic=o =AI1694//\Sigma I$.

L'indice aliphatique : IB=I1377/(I1455+IA1377+I721).

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 [7]. Le rapport de ces bandes (I₉₂₅₂/I₉₂₀) est d'environ 0,93, 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 **Asph T** suggère la présence de chaînes d'hydrocarbures contenant plus de 4 atomes de carbone, en accord avec des résultats précédemment obtenus pour d'autres asphaltènes algériens [8].

Fraction	Index Index		Index	
	C=O	aliphatic	aromatic	
Asph 1	0.0178	0.3224	0.0371	
Asph-p	0.0370	0.3280	0.0595	
Asph T	0.0462	0.2949	0.0678	
Asph A	0.0403	0.3160	0.0692	

Tab. III.3 Les indexes structuraux obtenus de l'analyse IR des asphaltènes.

Aussi, il est pratique de suivre les signaux IR des modèles utilisés qui sont le pyrène et le charbon. De la figure **Fig.III.6**, il est claire que toute les fractions asphalténiques contiennent des chaines hydrocarbonées surtout le dépôt avant fractionnement puis vient la fraction Asph T. La fraction qui ne contient pas beaucoup de chaines hydrocarbonés semble être la fraction Asph 1 mais en termes de feuillet aromatique, les fractions Asph p et Asph A donnent des signaux proches de celles du pyrène donc de petit feuillet par contre la fraction Asph T a l'air de contenir de plus large feuillet car son signal est plus proche de celui du charbon (voir **Fig. III.5**).

III.2.3 Spectroscopie de fluorescence

III.2.3.1 Appareillage :

Les intensités fluorescentes en émission et en excitation des solutions d'asphaltènes ont été mesurées à l'aide d'un spectrofluorophotomètre Shimadzu RF-6000. Les solutions initiales ont été préparées en solubilisant une quantité connue d'asphaltènes dans un volume déterminé de toluène. Une longueur d'onde d'excitation de **350 nm** a été utilisée et les spectres d'émission ont été enregistrés pour des longueurs d'onde allant de **365 à 900 nm**. Les mesures ont été réalisées à température ambiante dans une cellule en quartz de **1 mm** de chemin optique.

III.2.3.2 Résultats:

La Fig. III.7 a) montre les spectres de fluorescence pour tous les asphaltènes et le pyrène dans des solutions de chloroforme. Tous les spectres d'asphaltènes présentent la même caractéristique. Une large bande avec un maximum local proche de 530-540 nm, à l'exception des échantillons Dp et Asp1 qui affichent un maximum autour de 515 nm. Ces structures de spectre sont des caractéristiques typiques obtenues pour des composés pétroliers lourds [9]. Lorsqu'on compare les spectres des asphaltènes à celui du pyrène, toutes les bandes des spectres d'asphaltènes sont décalées vers des longueurs d'onde d'émission plus élevées, ce qui suggère que ces asphaltènes possèdent plus de 4 cycles aromatiques. Ce décalage vers le rouge peut également être attribué à des phénomènes d'association, comme le montre-le



a)



b)

Fig. III.7 Spectres de fluorescence :



Spectre de l'échantillon de pyrène, pris en exemple dans la **Fig. III.7 b**), qui présente l'apparition d'une nouvelle bande lorsque la concentration de pyrène augmente. Cette bande correspond à l'existence d'un excimère ou d'un dimère formé entre deux molécules de pyrène [10]. Dans le cas de nos asphaltènes, les concentrations en solution sont très faibles, à 50 mg/l dans le toluène (un bon solvant de dispersion), et des espèces fortement agrégées ne sont pas censées exister, mais des dimères peuvent être présents [11].

ECHANTILLON B

Rappel: les asphaltènes de l'échantillon **B** ne sont pas issu des dépôts utilisé pour extraire l'échantillon **A**.

III.2.4 Spectroscopie RMN:

III.2.4.1 Appareillage :

✓ En phase liquide

Le spectromètre utilisé est un Bruker Avance Dpx-400 (aimant de 9,39 Teslas) muni d'une sonde à gradients d'un diamètre **5 mm**, de gradient **Z** et une mèche ²**H**. Depuis les zones de bande sur ¹**H** et/ou spectres **RMN** ¹³**C** le pourcentage de chaque type de protons ou les carbones est calculé en utilisant les domaines de déplacement chimique proposées par Silva [12] et Ok [13].

✓ En phase solide

La RMN MAS/CP ¹³C a été réalisée avec un spectromètre Bruker Avance Dpx-400 avec une résonance de **100Mhz** avec un temps de contact de **1 ms** et une vitesse de rotation d'échantillon de **12 kHz**.

III.2.4.2 Résultats:



Fig. III.8 Spectre RMN ¹H de l'échantillon d'asphaltène.

La **Fig. III.8** montre le spectre RMN du proton ¹H de l'échantillon d'asphaltène de l'échantillon **B** à **35** C°. Pour ces molécules naturelles complexes, la contribution des protons aliphatiques sur un spectre RMN ¹H apparaît comme un grand signal avec un chevauchement continu de plusieurs pics dans la zone spectrale 0.5 à 4.5 ppm. Ce sont les plus intenses par rapport aux aromatiques et sont généralement divisés en trois types de protons à savoir, α , β et γ par rapport à un système aromatique. L'estimation de la portée de chaque type n'est pas facile à atteindre mais sont généralement résolus de 0,5 à 1,0 ppm pour les protons γ , 1,0 à 1,85 ppm pour les β et 1,85 à 4,5 ppm pour le type α . Ces frontières restent approximatives en raison de l'effet possible d'hétéro-atomes et de métaux qui peuvent déplacer les positions des signaux [14]. Les protons aromatiques donnent des signaux séparés, de 6,5 à 9,5 ppm et ne sont pas résolus comme les aliphatiques car leur intensité est généralement faible.

De la combinaison de données d'analyse élémentaire visible sur **Tab. III.4** avec les zones citées ci-dessus des différents pics des différents protons, l'aromaticité des asphaltènes peut être déduite la procédure proposée par Masuda et al. [15]. La valeur obtenue 0,31 est plutôt faible par rapport à ceux habituellement rapportés pour l'asphaltène. Quoi qu'il en soit, cette valeur souligne qu'une aliphaticité appréciable existe qui concorde avec la valeur H/C rapportée dans le **Tab. III.5**.

Elément	С	Н	Ν	S	O ^a	H/C
%	84.68	9.68	0.36	0.28	4.99	1.36

Tab. I	II.4	Compos	sition	élémen	taire	de	l'échant	illon
--------	------	--------	--------	--------	-------	----	----------	-------

% Ha	% Ha	% Hb	% Hc	Aromaticity
0,07	0.09	0.58	0.26	0.31

Tab. III.5 : Les zones des différents protons et l'aromaticité de l'échantillon.



Fig. III.9 Spectres RMN ¹³C liquide (en bas) et DEPT (en haut) de l'échantillon d'asphaltène.



EXTRACTION ET CARACTERISATION DES ASPHALTENES



Fig. III.10 Spectre RMN CPMAS ¹³C à l'état solide.

La combinaison de la spectroscopie DEPT quantitative et de la RMN est l'une des meilleures méthodes pour caractériser un matériau aussi complexe, comme l'ont récemment démontré Andrews [16] et Zeng [17]. Cette approche permet d'extraire facilement la contribution des atomes de carbone aromatiques protonés car les signaux ont souvent mélangés avec ceux des non protonés. Cette méthode est prometteuse, car les calculs théoriques réalisés par Ruiz-Morales et al. [18] montrent que ces deux types d'atomes de carbone présentent une large gamme de déplacements chimiques dans leurs signaux de ¹³C RMN, rendant impossible la distinction de leur contribution respective par des calculs quantiques.

Cependant, les expériences quantitatives peuvent être affectées par un choix inadéquat des conditions expérimentales, qui doivent toujours être optimisées pour chaque échantillon [18][19]. Dans notre cas, nous avons choisi de réaliser uniquement des expériences qualitatives de ¹³C RMN liquide et DEPT, car notre objectif était d'identifier la structure caractéristique de ces asphaltènes. Pour évaluer l'aromaticité, nous avons plutôt opté pour les résultats de ¹³C CPMAS NMR, car les signaux sont optimisés grâce au transfert de polarisation, offrant ainsi une précision et une fiabilité supérieures à celles de la RMN ¹H pour les raisons évoquées précédemment

Afin d'explorer la structure asphalténique, un spectre DEPT du carbone 13 qualitatif a été réalisé simultanément avec celui du carbone 13 en phase liquide tels que présentés sur la **Fig. III.9.** A partir de ces deux techniques de RMN certaines fonctions chimiques peuvent être identifiées comme la fonction alcool CH₂-OH à 68 ppm et un carbonyle à 168 ppm comme indiqué sur le spectre DEPT. Les carbones aliphatiques tertiaires à 39 ppm sont également identifiés et sont liés aux systèmes aromatiques et enfin à deux types de systèmes aliphatiques. Les carbones CH₃ existent à 11 ppm et 15 ppm.

La Fig. III.10 montre le spectre RMN ¹³C CPMAS à l'état solide de l'échantillon **B** où l'on reconnaît les signaux aliphatiques et aromatiques. Le calcul des aires de ces deux portions nous donne une aromaticité égale à 0,397 une valeur différente de celle obtenue par l'analyse ¹H RMN. Une étude antérieure sur l'asphaltène algérien utilisant les Expériences RMN et RMN CPMAS variable (VA-CPMAS RMN) a montré que SPMAS RMN et Hahn-Echo sont de meilleures techniques pour estimer l'aromaticité que la RMN CPMAS et la RMN VA-CPMAS [18]. Ces dernières techniques sous-estiment l'aromaticité d'environ 20% car l'efficacité du transfert de polarisation dépend sur des paramètres tels que la vitesse de rotation, le temps de contact.

Mais, bien que la technique CPMAS RMN sous-estime l'aromaticité, c'est quand même plus précis et fiable pour la détermination de l'aromaticité que la RMN ¹H liquide car elle prend en compte la contribution des atomes de carbone quaternaire, un avantage que la RMN ¹H ne possède pas. Ainsi, compte tenu cette sous-estimation, une aromaticité de l'ordre de 0,495 est attendus pour ces asphaltènes. En outre, dans ce contexte, Alemany et coll. [20] ont étudié par RMN à l'état solide et à l'état liquide six asphaltènes équatoriens et ont déclaré qu'en moyenne, l'aromaticité augmente avec l'augmentation de la taille du noyau aromatique condensé.

Ainsi, avec la faible valeur d'aromaticité déduite, il est raisonnable de conclure que ces asphaltènes ont quatre ou cinq anneaux par feuillet. Les signaux RMN du solide confirme la déduction de l'analyse de mesure DEPT avec des pics attribuable au groupe -CH₃ dans la structure type cyclohexane avec une substitution éthyle correspondant aux résonances entre 11,00 ppm et 12,50 ppm, et le substituant -CH₃ sur le cycle aromatique autour de 23 ppm. Ces signaux suggèrent l'apparition d'hydrocarbures avec des chaînes alkyles droites de plus de 6 atomes de carbone atome et d'alkyles ramifiés compatibles avec le Spectre RMN 1H qui conduit à une longueur de chaîne hydrocarbonée moyenne égal à 11.

References

[1] Sabbah, H., Morrow, A. L., Pomerantz, A. E., Zare, R. Probing asphaltene aggregation by spectroscopic techniques. Energy & Fuels 25(4):1597–1604, (2011).

[2] Rogel, E., Moir, M., Witt, M. Advances in asphaltene characterization via spectroscopic methods. Energy & Fuels 29(7):4201–4210, (2015).

[3] Dordevic, D. M., Stankovic, M. N., Dordevic, M. G. Thermal analysis of asphaltene properties. Studia UBB Chemia 57(4):39–48, (2012).

[4] Asemani, M. Spectroscopic investigation of asphaltene aggregation. Geosciences J. 20(2):273–280, (2016).

[5] Feng, Z., Bian, H., Li, X., Yu, J. Insights into asphaltene flocculation mechanisms. Mater. Struct. 49(4):1381–1388, (2016).

[6] Boukir, A., Guiliano, M., Doumenq, P., El Hallaoui, A., Mille, G. Electrochemical and photochemical approaches to asphaltene analysis. Electrochimie et Photochimie, Ed. C., (2009).

[7] Ancheyta, J., Trejo, F., Rana, M. Asphaltenes: Chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. CRC Press, New York, (2009).

[8] Bouhadda, Y., Florian, P., Bendedouch, D., Fergoug, T., Bormann, D. Study of asphaltene stability in different solvents. Fuel 89(3):522–526, (2010).

[9] Schneider, M., Andrews, A., Mitra-Kirtley, S., Mullins, O. C. Spectroscopic analysis of asphaltenes in crude oils. Energy & Fuels 21(8):2875–2882, (2007).

[10] Birks, J. B., Christophorou, L. G. Spectroscopic properties of asphaltenes. Spectrochimica Acta 19(4):401–405, (1963).

[11] Evdokimov, I., Eliseev, N., Akhmetov, B. Investigation of asphaltene aggregation behavior. J. Petr. Sci. Eng. 37(2):135–142, (2003).

[12] Silva, S. L., et al. Analytical chemistry approaches to asphaltene studies. Anal. Chim.Acta 707(3):18–37, (2011).

[13] Ok, S., Mal, T. K. Novel methods for asphaltene inhibition. Energy & Fuels 33(11):10391–10414, (2019).

[14] Dickinson, E. M. Spectroscopic characterization of asphaltenes. Fuel 59(5):290–294, (1980).

[15] Masuda, K., Okuma, O., Nishizawa, T., Kanaji, M., Matsumura, T. Thermal decomposition of asphaltenes. Fuel 75(4):295–299, (1996).

[16] Andrews, A. B., Edwards, J. C., Pomerantz, A. E., Mullins, O. C., Nordlund, D., Norinaga, K. Phase behavior of asphaltenes in live oils. Energy & Fuels 25(7):3068–3076, (2011).

[17] Zheng, C., Zhu, M., Zareie, R., Zhang, D. Modeling asphaltene precipitation kinetics. J.Petr. Sci. Eng. 168:148–155, (2018).

[18] Ruiz-Morales, Y., Miranda-Olivera, A. D., Portales-Martínez, B., Domínguez, J. M.

Molecular dynamics of asphaltenes under varying conditions. Energy & Fuels 33(9):7950–7970, (2019).

[19] Bouhadda, Y., Florian, P., Bendedouch, D., Fergoug, T., Bormann, D. Impact of solvent mixtures on asphaltene precipitation. Fuel 89(3):522–526, (2010).

[20] Alemany, L. B., Verma, M., Billups, W. E., Wellington, S. L., Shammai, M. Molecular interactions in asphaltenes. Energy & Fuels 29(10):6317–6329, (2015).

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA FLOCULATION

"La science est faite de données comme une maison est faite de pierres, mais une accumulation de données n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison."

Henri Poincaré

Introduction :

Au cours du chapitre III nous avons dressé les résultats de la caractérisation des fractions et sous fractions de l'échantillon **A**. Nous avons étudié et analysé les propriétés structurelles des échantillons à l'aide de techniques d'Analyse élémentaire, de Spectroscopie FT-IR et Spectroscopie de fluorescence. A partir des conclusions tirées, il est devenu intéressant de réaliser une étude sur la floculation de ces factions asphalténiques pour comprendre le comportement de tous ces échantillons et fractions en présence d'un solvant floculant comme le n-heptane.

Néanmoins, au cours de ce travail le premier échantillon sur lequel les analyses et l'étude de la floculation ont été entreprises a été épuisé et nous avons dû effectuer une deuxième extraction a partir de l'échantillon A sous les mêmes conditions pour avoir suffisamment de produit nommé Asph 2 afin de tester l'efficacité de certains inhibiteurs de floculation potentiels.

Pour l'échantillon **B**, malheureusement, toute la quantité a été épuisée pour faire l'étude de RMN et aucune suite n'a été entreprise pour l'étude de la floculation.
IV.1. Aspect Expérimental :

IV.1.1 Extraction et fractionnement des asphaltènes :

L'échantillon étudié, **Dp**, a été récupéré d'un dépôt d'un puits de pétrole de Hassi Messaoud, L'asphaltène a été extrait par précipitation avec de l'heptane normal dans un rapport de 40 ml d'heptane pour 1 g du dépôt. Le mélange a été laissé à reposer toute la nuit à température ambiante sous agitation. La partie insoluble a été obtenue par filtration à travers une membrane de diamètre de pores de 0,45 μ m, puis dissoute dans une quantité suffisante de toluène et re-filtrée avec le même type de membrane. La solution obtenue a ensuite été séchée dans un Rotavapor. La poudre d'asphaltène récupérée a été séchée sous air dans une étuve à 110 °C pendant une semaine pour évaporer les traces de toluène. Ces asphaltènes, désignés **Asph1**, ont ensuite été purifiés en utilisant un extracteur Soxhlet pendant 8 heures pour obtenir la fraction d'asphaltène purifiée **Asph-p**.

Une masse d'asphaltène purifié a été ajoutée à un volume approprié de mélanges nheptane/toluène ou n-heptane/acétone (**80/20 v/v**). Les solutions obtenues ont été laissées se reposer toute la nuit à température ambiante sous agitation, puis filtrées à travers une membrane de diamètre de pores de 0,45 µm pour séparer les fractions d'asphaltènes solubles. Toutes les fractions d'asphaltènes solubles obtenues, nommées **Asph T** et **Asph A**, ont été séparées par évaporation des solvants correspondants.

IV.1.2 Echantillons et appareillage :

Les solutions de départ ont été préparées par dissolution d'une quantité donnée d'asphaltènes **Asph1, Asph-p** et les fractions (**Asph T** et **Asph A**) dans un volume adéquat de toluène. Les mesures des seuils de floculation S_F ont été effectuées en procédant à l'addition contrôlée du floculant (n-heptane) à une solution toluénique de départ de 0,5%, 1 % et 2% en masse. Ces mesures ont été effectuées à température ambiante.

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, "Specord 210 plus" dont le domaine des longueurs d'onde s'étend entre 190 nm et 1100 nm. La solution est posée dans une cuve en quartz de chemin optique de 10 mm.

IV.2 Résultats Et Discutions :

IV.2.1 Expériences préliminaires :

IV.2.1.1 Dosage direct ou inverse de Asph 1 :

Riches des connaissances acquis suite aux travaux sur la floculation des asphaltènes menés par M. Daaou, F. Kezadri et K. Kradra-Brahma [1][2], qui montraient bien que le seuil de floculation des asphaltènes Algériens était autour d'un rapport volumique Vflo/Vdis de 1.25 indépendamment de la concentration d'asphaltène utilisée, nous avons des-lors préparé au départ 10 ml d'une solution asphalténiques Asph 1 de 1% m/V comme solution test pour essayer de situer le seuil de floculation. Cependant, l'expérience tentée a montré que la variation de l'absorbance à une longueur d'onde de 1100nm n'a rien donné de précis comme le montre les figures (Fig. IV.1, Fig. IV.2 et Fig.IV.3) ou l'absorbance diminue avec l'ajout de floculant sans qu'aucun seuil n'apparaisse clairement jusqu'à des rapports volumique de 2.5.

Pour palier à cette anomalie qui a été confirmé par des mesures d'indice de réfraction Figures (Fig. IV.4 et Fig. IV.5), 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 inverse 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 en progressant 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 **Fig. IV.6** à **Fig.IV.10**.



a) Dosage direct de Asph 1 :

Fig. IV.1 : 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.



Fig. IV.2 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1%.



Fig. IV.3: 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%.

b) Indice de réfraction dosage direct de Asph 1 :



Fig. IV.4 : 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.



Fig. IV.5 : 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%.

c) Dosage inverse de Asph 1 :



Fig. IV.6 : 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 toluène.



Fig. IV.7 : 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%.



Fig. IV.8: 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%.

d) Indice de réfraction dosage inverse de Asph 1:



Fig. IV.9 : 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.



Fig. IV.10 : 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 (**Fig. IV.6 à Fig. IV.10**), le seuil de floculation se situe à un rapport Vfloc/Vdisp égale à 4.2 ce qui nous impose à travailler avec des volumes de solution toluinique 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 différentes de celles extraites par Daaou M ou Kradra K.

IV.3 Effet de la longueur d'onde :

La Fig IV.11 montre la variation de l'absorption (A) en fonction du volume de nheptane à différentes longueurs d'onde (900, 1000 et 1100 nm), d'une solution d'asphaltènes Asph1 de 3ml initialement à 1 % en poids dans le toluène.



Fig. IV.11 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3 ml de solution d'asphaltènes (**Asph 1**) de départ à 1% en poids dans le toluène, à différentes λ .

On observe qu'avec les différentes longueurs d'onde utilisées, les courbes présentent des courbes similaires. Une diminution rapide de l'absorption (**A**) avec l'augmentation du volume de floculant, suivie d'une augmentation passant par un minimum qui indique le début du processus de floculation. Pour des asphaltenes à différentes origines, d'autres recherches [3][4], ont présenté des allures comparables avec des longueurs d'ondes de 900 nm et 1600 nm respectivement. Plusieurs autres techniques telles que la mesure de la turbidité ont été utilisées par d'autre chercheurs pour consolider ces résultats déduits de la spectrophotométrie Proche Infra rouge..

Pour les courbes des **Fig. IV.11**, le minimum se situe approximativement à $V_F \approx 9$ ml pour le n-heptane. L'unicité de ce minimum, dans les limites de la précision expérimentale, indique que sa détection est insensible à la valeur de la longueur d'onde dans ce domaine, ce qui est conforme à l'hypothèse de la prédominance de la diffusion Rayleigh. C'est pourquoi toutes les expériences seront réalisées à une seule longueur d'onde, choisie arbitrairement à λ =1000 nm

IV.4 Détermination du seuil de floculation à différentes concentrations :

Le seuil de floculation (S_F) (équation IV.1) est un paramètre qui indique la stabilité des asphaltènes dans un environnement pétrolier en relation avec leur agrégation. Cela signifie que c'est la quantité minimale de floculant (n heptane) qui est ajoutée à certaines quantités de produits pétroliers pour provoquer le début de la floculation. Sa détermination est essentielle pour pouvoir comparer le pouvoir solubilisant ou floculant d'un solvant.

$$\mathbf{SF} = \frac{\mathbf{VF}}{(\mathbf{VF} + \mathbf{VD})^2} \tag{IV.1}$$

VF : volume du floculant (n-heptane) exprimé en ml.

VD : volume du dispersant (Toluène) exprimé en ml.

• Solution à 0,5 % :



Fig. IV.12 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3ml de solution d'asphaltènes (Asph 1) de départ à 0,5 % en poids dans

le toluène.

ETUDE DE LA FLOCULATION



Fig. IV.13 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes (Asph 1) dans Les mélanges toluène/n-heptane

pour une concentration de départ de 0,5%



Fig. IV.14: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration d'asphaltènes (Asph 1) pour une concentration

de départ de 0,5%

Les **Fig. IV.12** représente la variation de l'absorbance A en fonction du volume de nheptane ajouté à la solution de départ d'asphaltene à concentration de 0.5 %. La courbe montre une diminution rapide de l'absorbance à mesure que le volume de n-heptane augmente atteignant une valeur limite aux alentours de 11.6ml. Ce point de changement de comportement correspond au début du processus de floculation induit par l'ajout du floculant.

D'après la **Fig.IV.13** qui montre la variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans les mélanges toluène/n-heptane, la déviation de la linéarité indiquent l'apparition d'une floculation. Le point d'intersection des ajustements linéaires pré et post-floculation donne un rapport volumique SF=0, 794, ou bien une concentration critique de floculation CF=0.101g/ml.

Pour améliorer la détermination du S_F , une autre méthode qui consiste à calculer la variation du coefficient d'absorption ε en fonction de la concentration d'asphaltène dans le mélange toluène/n-heptane est adoptée comme indiqué sur la **Fig. IV.14.** On observe qu'avant la floculation, la variation de ε est très faible puis commence à augmenter à partir d'un certain point. Ce faible écart est dû au fait que la loi de loi de Beer Lambert est observée le long de ce domaine de concentration et de polarité. Par contre, après le seuil de floculation, l'augmentation des valeurs de ε a lieu car le coefficient d'absorption dépend désormais de particules floculées, qui peuvent non seulement absorber le rayonnement mais surtout disperser le rayonnement à grande échelle en raison de l'augmentation progressive de leurs tailles [5].

ETUDE DE LA FLOCULATION

• Solution à 1 % :



Fig. IV.15 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3ml de solution d'asphaltènes (Asph 1) de départ à 1 % en poids dans le

toluène.

ETUDE DE LA FLOCULATION



Fig. IV.16 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes (Asph 1) dans les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration

de départ de 1%.



Fig. IV.17: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration d'asphaltènes (Asph 1) dans les mélanges toluène/n-heptane pour une

concentration de départ de 1%.

ETUDE DE LA FLOCULATION

• Solution à 2% :



Fig. IV.18 Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3ml de Solution d'asphaltènes (Asph 1) de départ à 2 % en poids

dans le toluène.

ETUDE DE LA FLOCULATION



Fig. IV.19 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes (Asph 1) dans Les mélanges toluène/n-heptane pour une

concentration de départ de 2%.

ETUDE DE LA FLOCULATION



Fig. IV.20: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration d'asphaltènes (Asph 1) dans les mélanges toluène/n-heptane pour une

concentration de départ de 2%.

Les Fig. IV.15 et Fig. IV.18 représentent la variation de l'absorbance (A) de solutions d'asphaltènes à différentes concentrations (1% et 2% respectivement en poids) dans le toluène en fonction du volume de n-heptane (V_h) ajouté. On observe que les variations des courbes sur les différentes figures respectivement ont la même allure. Un effet de dilution représenté par une diminution rapide de l'absorption avec l'ajout de floculant, suivie d'une augmentation de l'absorbance qui passe par un minimum remarquable. Donc le début du processus de floculation correspond à ce point de transition résultant de l'ajout de floculant, ce qui est observé lors de l'ajout de volume (9,26 ml et 7,52 ml respectivement) de n-heptane. Nous notons également que le volume de l'heptane ajouté a une relation inverse avec la concentration de la solution initiale, ce qui signifie que plus la concentration est élevée, plus nous avons besoin d'un volume inférieur en floculant pour provoquer la floculation [6].

A partir de la **Fig. IV.16** et la **Fig.IV.19** qui présentent l'absorbance (**A**) en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane, les seuils de floculation sont identifiés suite aux ajustements linéaires pré- et post-floculation. Nous obtenons des points d'intersection de ces droites à un rapport volumique **S**F=0.755 et 0,714 (respectivement), équivalent à la concentration de floculation critique **C**_F = 0.242 et 0.574 (respectivement).

Des résultats similaires sont obtenus à partir de l'analyse des **Fig IV.17 à Fig IV.20** qui montrent la variation de ε en fonction de la concentration d'asphaltènes dans le mélange toluène/n-heptane. Ces ajustements permettent la détermination des seuils de floculation $S_F = 0.755$, 0,714 et C_F =0.254, 0,572 g/l pour les concentrations respectives. Les méthodes basées sur le coefficient d'absorption sont bien connues pour leur capacité à caractériser les seuils de floculation avec précision [7].

Après avoir comparé les figures précédentes sur les différentes concentrations des solutions des départs, nous avons choisi une concentration de 1% pour les solutions primaires afin de poursuivre les études en raison de la clarté des étapes de floculation qu'elles contiennent. Ce choix est en accord avec les recommandations de Speight [8] qui souligne l'importance de travailler à des concentrations modérées pour étudier les transitions d'agrégation des asphaltènes.

IV.5 Détermination du seuil de floculation de différentes fractions :



Fig. IV.21 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3ml de Solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène des différentes fractions.

La Fig. IV.21 montre la variation de l'absorbance (A) en fonction du volume de nheptane ajouté à une solution de 3 ml d'asphaltènes à une concentration initiale de 1 % en poids dans le toluène. Différentes courbes représentent des échantillons et fractions d'asphaltènes obtenus selon des traitements variés :

- Asph 1 : échantillon initial d'asphaltènes.
- Asph-p : échantillon après purification.
- Asph T : fraction obtenue par fractionnement avec 20 % de toluène.
- Asph A : fractions obtenues par fractionnement avec 20 % d'acétone.

En général, on observe que l'absorbance diminue lorsque le volume de n-heptane augmente. Cela s'explique par le fait que le n-heptane provoque la précipitation des asphaltènes hors de la solution, car il est un solvant très apolaire. La précipitation réduit la quantité d'asphaltènes restant en solution, ce qui diminue leur absorbance dans la solution. Cette tendance est visible pour tous les échantillons.

Les échenillons **Asph 1 et Asph-p** montrent une diminution d'absorbance similaire à celle des autres fractions, mais le seuil de floculation semble se situer autour de 9-10 mL de n-heptane, où l'absorbance atteint une valeur stabilisée proche de zéro. Cela pourrait indiquer que ces asphaltènes sont moins solubles dans le mélange toluène-n-heptane et floculent plus rapidement que les autres fractions [6].

Dans le graphique de la fraction **Asph T**, une diminution plus progressive de l'absorbance avec l'ajout de n-heptane, ce qui suggère une plus grande stabilité dans un environnement apolaire. Cette stabilité relative est cohérente avec la composition apolaire de la fraction, qui interagit moins avec le n-heptane et précipite de façon plus graduelle [8].

La fraction **Asph A** qui est fractionnées par l'acétone qui représente un solvant polaire, privilégie la dissolution des composés polaires présents dans les asphaltènes. Les profils de cette fraction révèlent une diminution rapide de l'absorbance avec l'ajout de nheptane, traduisant une précipitation plus rapide en milieu apolaire. Cela est dû à la faible compatibilité des composés polaires de ces fractions avec le caractère apolaire du n-heptane, ce qui entraîne une précipitation plus rapide hors de la solution [9].



Fig. IV.22 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans Les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1% en poids de différentes fractions.

La **Fig. IV.22** montre la variation de l'absorbance en fonction de la concentration en asphaltènes pour différentes fractions d'échantillons dans le mélange toluène/n-heptane.

Les fractions **Asph 1 et Asph-p** montrent un comportement de floculation aux concentrations d'environ **0,2-0,3 g/l**, indiquant une faible stabilité dans le mélange toluène/n-heptane. Ces échantillons floculent plus rapidement que les fractions obtenues par fractionnement. Cette faible stabilité s'explique par la présence de structures aromatiques complexes et de haut poids moléculaire, caractéristiques des asphaltènes bruts et purifiés, qui favorisent l'agrégation en milieu apolaire [10].

La fraction **Asph T** (fraction obtenue par toluène) montre une légère augmentation de stabilité par rapport aux échantillons précédents, atteignant un seuil de floculation à une concentration légèrement supérieure, autour **de 0,3 g/l**. Cela suggère que le fractionnement

par toluène élimine certains composants instables, rendant cette fraction un peu plus soluble [8].

Par contre la fraction **Asph A** obtenues par fractionnement dans l'acétone présente la meilleure stabilité dans le mélange toluène/n-heptane. La fraction **Asph A** flocule à environ **0,4-0,5 g/L**, Cela montre que le fractionnement par acétone permet d'isoler des composants plus solubles, retardant ainsi la floculation [10].

Le fractionnement par acétone (**Asph A**) et par toluène (**Asph T**) modifie la solubilité des fractions d'asphaltènes, les rendant plus stables dans le mélange toluène/n-heptane par rapport aux échantillons (**Asph 1 et Asph-p**). En particulier, on observe une forte stabilité sur les fractions causées par le fractionnement de l'acétone. Probablement due à l'élimination de composants moins solubles a cause de la polarité des solvants utilisés pour le fractionnement.



Fig. IV.23: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration d'asphaltene dans les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1% en poids de déférente fraction.

La **Fig. IV.23** représente la variation du coefficient d'absorption (ε , en cm²/mg) en fonction de la concentration (C, en g/L) pour différents échantillons et fractions d'asphaltènes dans des mélanges toluène/n-heptane, à partir d'une concentration initiale de 1 % en poids. Les courbes correspondent aux différents échantillons et fractions. En général, on observe une diminution de ε avec l'augmentation de la concentration (C) jusqu'à un certain point, après quoi ε semble atteindre une valeur stable pour chaque fraction. Sachant que le coefficient d'absorption, ε , reflète la capacité des fractions d'asphaltènes à absorber/diffuser la lumière dans le mélange. Cette tendance pourrait être expliquée par des interactions entre les molécules d'asphaltènes dans le solvant. À faibles concentrations, les molécules d'asphaltènes sont majoritairement agréges car le solvant diluant est le n-heptane donc un solvant floculant, ce qui favorise une absorption plus élevée par unité de masse. Cependant, avec l'augmentation de la concentration, les molécules d'asphaltènes baignent dans un milieu toluinique plus propice à la solubilisation et donc tend à désagréger les agrégats, ce qui réduit leur capacité d'absorption qui est moléculaire et non pas particulaires.

Les Asph 1 (échantillon brut) et Asph-p (échantillon purifié) ont montré des différences dans la variation de leur coefficient d'absorption. Cette différence peut être attribuée au fait que la purification a permis d'éliminer certaines impuretés, ce qui rend l'Asph-p plus stable visible à travers une courbe de ε plus basse par rapport à Asph 1[11].

La fraction **Asph T** présente un profil où ε diminue plus rapidement, indiquant une tendance plus marquée à la formation d'agrégats dans le mélange, ce qui pourrait être dû à des interactions hydrophobes renforcées entre les molécules apolaires. A cause de solvant de fractionnement toluène dissout principalement les composés apolaires donc cette fraction riche en composés apolaires [8].

148

L'Asph A est une fraction enrichie en composés polaires et la raison est due à solvant de fractionnement acétone, qui favorise la dissolution des composants polaires des asphaltènes. Cette fraction montre une diminution moins marquée du coefficient d'absorption avec l'augmentation de la concentration, indiquant une plus grande stabilité en solution et une moindre tendance à l'agrégation. Cela peut être dû aux interactions dipolaires plus importantes entre les composants polaires de ces fractions, ce qui limite leur auto-association en présence de n-heptane [7].

IV.6 Etude De Certains Inhibiteurs Potentiels :

Après la deuxième extraction et l'obtention du deuxième échantillon d'asphaltène comme décrit précédemment, nous avons étudié l'effet de certains inhibiteurs sur le phénomène de floculation de la fraction (**Asph 2**). L'effet des inhibiteurs sur les autres fractions restantes n'a pas été réalisé car leurs quantités ont été épuisées lors des expériences de floculations antérieures.

Les asphaltènes, fraction lourde et polaire du pétrole brut, présentent une forte tendance à floculer en présence de solvants paraffiniques comme le n-heptane, en raison de leur faible solubilité dans ces milieux. La stabilisation des colloïdes d'asphaltènes dans des mélanges solvants nécessite des inhibiteurs capables de perturber leurs interactions hydrophobes et aromatiques.

IV.6.1 Interactions entre les inhibiteurs et les asphaltènes :

Les asphaltènes sont des molécules complexes constituées d'un noyau aromatique condensé et de chaînes aliphatique et hétéroatomiques (S, N, O). Ces propriétés favorisent deux types d'interactions :

- Interactions hydrophobes via leurs chaînes aliphatiques, qui facilitent l'agrégation.
- Interactions π - π entre les groupes aromatiques.

Les inhibiteurs utilisés dans cette étude présentent des caractéristiques structurelles variées, influençant leur comportement :

a) Cholesteryl oléate

Le cholesteryl oléate est un ester amphiphile formé d'un noyau cholestérol hydrophobe et d'une chaîne acide oléique. Sa partie hydrophobe favorise des interactions avec les chaînes aliphatiques des asphaltènes, ce qui peut stabiliser temporairement les colloïdes. Cependant, en présence de solvants paraffiniques comme le n-heptane, ces interactions hydrophobes peuvent également promouvoir la floculation par réduction des forces répulsives électrostatiques entre particules [7].

b) Cholesteryl chlorure

Le cholesteryl chlorure est fortement hydrophobe et dépourvu de groupements polaires. Il interagit majoritairement avec les fractions aliphatiques des asphaltènes, accentuant leur agrégation en raison de l'absence d'un effet stabilisateur polaire [12].

c) Cholesteryl palmitate

Cet ester, constitué d'un cholestérol et d'une chaîne saturée d'acide palmitique, est moins flexible que le cholesteryl oléate. Son hydrophobie accrue et son incapacité à former des interactions stabilisantes avec les groupes aromatiques des asphaltènes favorisent leur coalescence [13].

d) Cholesteryl 2-éthylhexanoate

Le 2-éthylhexanoate, avec sa chaîne ramifiée, réduit l'encombrement stérique des interactions entre particules. Cependant, son efficacité stabilisatrice est limitée dans un milieu paraffinique à forte hydrophobie [14].

e) Tween 20 et Tween 80

Ces tensioactifs amphiphiles possèdent des groupes hydrophiles (polyéthoxylés) et des queues hydrophobes (laurique pour Tween 20, oléique pour Tween 80). Ils peuvent stabiliser les colloïdes en formant une couche protectrice autour des asphaltènes. Néanmoins, la faible polarité globale du mélange limite leur capacité à disperser efficacement les asphaltènes [15].

f) Triton X

Ce tensioactif non ionique, contenant un groupe hydrophobe aromatique et une chaîne polyéthoxylée hydrophile, est capable de stabiliser partiellement les asphaltènes. Cependant, les interactions aromatiques peuvent également favoriser l'agrégation dans un système faiblement polaire [16].

ETUDE DE LA FLOCULATION

Les Cholesteryls	Abréviation	Structure
Cholest-5-en-3β-yl (9Z)-octadec-9-enoate.	Cholesteryl oléate	
Cholest-5-en-3β-yl chloride.	Cholesteryl chlorure	



ETUDE DE LA FLOCULATION





Tab. IV.1 Structures des inhibiteurs.



Fig. IV.24 : Variation de l'absorbance en fonction du volume de n-heptane ajouté à 3ml de Solution d'asphaltènes de départ à 1 % en poids dans le toluène et 1% en poids de différents inhibiteurs.



Fig. IV.25 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration d'asphaltènes dans Les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1% en poids et 1% en

poids de différents inhibiteurs.



Fig. IV.26: Variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration d'asphaltene dans les mélanges toluène/n-heptane pour une concentration de départ de 1% en poids et 1% en poids de différents inhibiteurs..

Comme l'illustre les **Fig. IV.24**, **Fig. IV.25**et **Fig. IV.26**, les inhibiteurs testés (cholesteryl oléate, cholesteryl chlorure, cholesteryl palmitate, cholesteryl 2-éthylhexanoate, Tween 20, Tween 80, et Triton X) n'ont pas produit l'effet stabilisateur attendu et ont, dans certains cas, amplifié l'agrégation des asphaltènes. Cette réponse inattendue peut être expliquée par une analyse des interactions chimiques entre les inhibiteurs et les asphaltènes, ainsi que par les conditions du système expérimental.

IV.6.2 Effet des conditions expérimentales :

a) Solubilité dans le mélange toluène-n-heptane

Le toluène, un bon solvant pour les asphaltènes, favorise leur dispersion, tandis que le n-heptane induit leur précipitation. L'ajout de 1 % en poids d'inhibiteurs n'est pas suffisant pour contrer l'effet déstabilisant du n-heptane, ce qui conduit à une floculation accrue des asphaltènes [17].

b) Concentration des inhibiteurs

La concentration fixe des inhibiteurs (1 %) peut être inadaptée pour équilibrer les forces attractives inter particulaires. Une concentration plus élevée ou plus faible pourrait influencer différemment la stabilité des colloïdes [18].

c) Nature complexe des asphaltènes

Les asphaltènes ne forment pas une phase homogène : ils contiennent des fractions avec des propriétés chimiques et physiques variées. Certains inhibiteurs interagissent sélectivement avec certaines fractions, rendant l'effet global imprévisible [19].

L'inversion de l'effet attendu des inhibiteurs sur la floculation des asphaltènes peut être attribuée à leur structure chimique et à leur affinité pour les asphaltènes, ainsi qu'à la prédominance des interactions hydrophobes dans un système riche en n-heptane. Les inhibiteurs testés semblent favoriser, plutôt que contrecarrer, les interactions hydrophobes entre asphaltènes, ce qui amplifie leur agrégation. Ces résultats soulignent la nécessité d'optimiser la sélection et la concentration des inhibiteurs en fonction des propriétés spécifiques des asphaltènes et du milieu.

Références :

[1] Kezadri, F. Étude par spectrophotométrie du seuil de floculation de solutions asphalténiques. Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2007).

[2] Daaou, M. Caractérisation physico-chimique et spectrale de fractions instables d'asphaltènes de Hassi-Messaoud. Thèse de Doctorat, Université d'Oran, (2009).

[3] Hotier, G., and Robin, M. Spectroscopic investigation of asphaltenes in crude oils. Rev.IFP 38:101–110, (1983).

[4] Oh, K., and Deo, M. D. FTIR analysis of asphaltenes. Energy & Fuels 16:694–701,(2002).

[5] Evdokimov, I. N., Eliseev, N. Y., and Akhmetov, B. R. Study of asphaltene aggregation mechanisms. Journal of Petroleum Science and Engineering 37:145–150, (2003).

[6] Buckley, J. S., Hirasaki, G. J., et al. Asphaltene precipitation and solvent properties.Petrophysics 39(3):241–252, (1998).

[7] Mullins, O. C. The asphaltenes: Their structure and properties. Annual Review of Analytical Chemistry 3:285–298, (2010).

[8] Speight, J. G. Petroleum asphaltenes – Part 1: Asphaltenes, resins, and the structure of petroleum. Oil & Gas Science and Technology – Revue de l'IFP 59(5):467–477, (2004).

[9] Burgess, W. A., et al. Precipitation and redissolution of asphaltenes: Effects of oil composition and resin content. Energy & Fuels 13(2):421–428, (1999).

[10] Groenzin, H., and Mullins, O. C. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. Energy & Fuels 14(3):677–684, (2000).

[11] Mullins, O. C. Asphaltenes: Fundamentals and Applications. Springer, (2010).

[12] Speight, J. G. The Chemistry and Technology of Petroleum. CRC Press, (2014).

[13] Chung, T. F., and Chieng, L. C. Role of amphiphilic molecules in asphalt colloid stability. Energy & Fuels 32(6):5120–5127, (2018).
- [14] Rogel, E., et al. Interactions between asphaltenes and amphiphiles. Fuel 79(1):51–58,(2000).
- [15] Redelius, P. Stabilization mechanisms of asphaltenes in bitumen. Energy & Fuels
- 18(4):1087–1092, (2004).
- [16] Sheu, E. Y., et al. Stabilization and destabilization of asphaltenes. Langmuir
- 12(4):1234–1240, (1996).
- [17] Gray, M. R. Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils. CRC Press, (1994).
- [18] Subramanian, R., and Simon, S. Amphiphiles in petroleum systems: A review. Journal
- of Petroleum Science and Engineering 185:106618, (2020).
- [19] Alboudwarej, H., et al. Colloidal aspects of asphaltene precipitation and dispersion.
- Journal of Colloid and Interface Science 267(2):308–317, (2003).

CONCLUSION GENERALE

Ce travail constitue une contribution à l'étude du phénomène de floculation des asphaltènes issus du pétrole algérien, ainsi qu'à la caractérisation structurale de ces molécules. Ces investigations revêtent une importance particulière, dans la mesure où les asphaltènes sont responsables de dépôts solides et d'encrassements dans les conduites et puits pétroliers, engendrant des conséquences économiques majeures pour notre pays.

Dans ce mémoire, nous avons évalué l'influence du protocole d'extraction sur les propriétés structurales et chimiques des fractions asphalténiques ainsi que de leurs sous-fractions. Les travaux ont porté sur deux échantillons distincts d'asphaltènes issus du champ pétrolier de Hassi Messaoud. Le premier échantillon, récupéré d'un dépôt pétrolier, a été soumis à une procédure de fractionnement, suivie d'analyses spectroscopiques (IR, fluorescence) pour caractériser les propriétés moléculaires des fractions obtenues. Le second échantillon a été analysé par spectroscopie RMN du proton (¹H) en une dimension, puis par RMN du carbone (¹³C) en phase liquide et solide, incluant l'acquisition de spectres DEPT pour une meilleure identification des groupements chimiques.

Par ailleurs, le seuil de floculation des asphaltènes issus du premier échantillon a été évalué par spectroscopie proche infrarouge (NIR). Cette étude a été étendue à l'examen de l'effet inhibiteur de certaines molécules appartenant à la famille des cinnamates — analogues structuraux du cholestérol — sur la sous-fraction Asph-2 extraite selon la norme AFNOR.

Les résultats du fractionnement ont montré que le protocole d'extraction influence fortement les propriétés des fractions obtenues. L'analyse IR a permis d'identifier des différences notables entre les fractions : la présence de chaînes aliphatiques était particulièrement marquée dans le dépôt brut et la fraction Asph-T (extraite au toluène à 20 %), tandis que la fraction Asph-1

161

CONCLUSION GENERALE

(obtenue selon la norme AFNOR) en était relativement pauvre. En ce qui concerne la taille des feuillets aromatiques, les fractions Asph-P (purifiée par Soxhlet) et Asph-A (extraite à l'acétone à 20 %) présentent des signatures spectrales comparables à celle du pyrène, suggérant de petits feuillets. En revanche, Asph-T montre des similitudes avec le charbon, traduisant la présence de structures aromatiques plus étendues.

Les spectres de fluorescence révèlent, pour la majorité des fractions, une large bande d'émission avec un maximum situé entre 530 et 540 nm, typique des composés pétroliers lourds à structures aromatiques développées. Les fractions Dp et Asph-1 affichent un maximum légèrement décalé à 515 nm. Ces décalages spectraux vers des longueurs d'onde plus élevées, comparés à celui du pyrène, indiquent la présence de systèmes polyaromatiques comportant plus de quatre cycles.

Les analyses RMN ont permis d'identifier des groupements fonctionnels spécifiques. Le spectre ¹³C-DEPT a révélé des signaux caractéristiques de fonctions alcool (CH₂OH à 68 ppm), de groupements carbonyle (168 ppm), de carbones tertiaires aliphatiques (39 ppm) et de méthyles (11–15 ppm). La RMN ¹³C CPMAS à l'état solide a confirmé la coexistence de carbones aliphatiques et aromatiques, avec un indice d'aromaticité évalué à 0,397, ce qui suggère des feuillets composés de quatre à cinq cycles aromatiques. Les signaux attribuables à des chaînes alkyles linéaires ($\geq C_6$) et ramifiées ont été corroborés par la RMN ¹H, permettant d'estimer une longueur moyenne de chaîne d'environ 11 atomes de carbone.

L'étude du seuil de floculation a révélé des comportements distincts selon les fractions. La fraction Asph-1, issue de l'échantillon brut, présente un coefficient d'absorption plus élevé que la fraction Asph-P, ce qui témoigne d'une stabilité moindre en solution. Cela s'explique par

CONCLUSION GENERALE

l'élimination d'impuretés lors de la purification. La fraction Asph-T, enrichie en composés apolaires (extraits au toluène), montre une chute rapide du coefficient d'absorption, traduisant une forte tendance à l'agrégation via des interactions hydrophobes. À l'inverse, la fraction Asph-A (extraite à l'acétone, solvant polaire) présente une stabilité accrue et une moindre propension à l'agrégation.

Concernant les tests d'inhibition, les molécules étudiées — cholesteryl oléate, cholesteryl chlorure, cholesteryl palmitate, cholesteryl 2-éthylhexanoate, Tween 20, Tween 80 et Triton X — n'ont pas produit l'effet stabilisant escompté. Dans certains cas, elles ont même accentué l'agrégation. Cette réponse inattendue pourrait résulter de la nature des interactions chimiques entre les inhibiteurs et les asphaltènes, ainsi que des conditions expérimentales spécifiques. Ce constat ouvre des perspectives de recherche futures, notamment pour l'optimisation des formulations inhibitrices adaptées aux propriétés spécifiques des asphaltènes algériens.