



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID-TLEMCEEN  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



## MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

### MAGISTER EN PHYSIQUE

Option : Physique des Polymères

Présenté par

**M<sup>r</sup> : DJELTI FAYSSAL**

Sur Le Thème

# *Contribution à l'étude des propriétés des asphaltènes*

Soutenu le ... /.../2012 devant le jury composé de :

<b>Mr Abd elkader BERRAYAH</b>	<b>Professeur (U. de Tlemcen)</b>	<b>Président du jury</b>
<b>Mr Abdelhak BOUSSAID</b>	<b>M.C.A (U. de Tlemcen)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Mr Mohammed HAMOUNI</b>	<b>M.C.A (U. de Tlemcen)</b>	<b>Examineur</b>
<b>Melle Amina NEGADI</b>	<b>Professeur (U. de Tlemcen)</b>	<b>Directrice de Thèse</b>

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, sous la direction de Mademoiselle **Amina NEGADI**, Professeur à la faculté des Sciences de l'Université AbouBekr Belkaid de Tlemcen. Qu'il me soit permis de lui témoigner ma vive reconnaissance pour le suivi, le support et l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail. Ses compétences scientifiques ainsi que ses conseils m'ont été précieux pour mener à bien la réalisation de ce travail. Qu'elle trouve ici le témoignage sincère de ma haute considération. Ce fut un plaisir de travailler avec elle.*

*Je remercie vivement tous les membres de jury d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Monsieur **Abdelkader BERRAYAH**, Professeur à la faculté des sciences de l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, me fait l'honneur en président le jury de mon mémoire. A cet égard, je l'en remercie vivement et l'assure de mon profond respect.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **Abdelhak BOUSSAID**, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen pour avoir bien voulu accepter d'examiner ce travail.*

*Monsieur **Mohammed HAMOUNI**, Maître de Conférences à l'université de Tlemcen, a accepté d'examiner ce travail, je le remercie vivement.*

*Enfin, que toutes les personnes qui m'ont apporté aide et soutient au cours de la réalisation de ce présent mémoire soient sincèrement remerciées.*

**F. DJELTI**

# *Dédicaces*

*En premier lieu, au Dieu tout puissant de m'avoir accordé la puissance et la volonté pour terminer ce travail.*

*À mes parents les plus chères de ma vie, qui ont su m'apporter amour et sentiment tendre et qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui et je leur serai toujours redevable.*

*A mes sœurs, Latifa, Nassima*

*A mes frères, Farid et Halim*

*À tous ce qui me sont chers.*

***Fayssal***

# Liste des Indices et Abréviations

(Pour le chapitre I et le chapitre III)

## Lettres latines

$r$	<i>La distance entre les deux centres des deux sphères</i>
$W_{ij}^{hs}(r)$	<i>Le potentiel de sphère dure</i>
$W_{ij}^{vdw}(r)$	<i>Le potentiel de la force moyenne due à l'interaction attractive de van der Waal</i>
$B_{imj}$	<i>Le paramètre d'énergie attractive</i>
$m$	<i>Le milieu</i>
$W_{\alpha\beta}^{assoc}(r_{\alpha\beta})$	<i>Le potentiel d'association entre deux sites</i>
$r_{\alpha\beta}$	<i>La distance entre les deux sites</i>
$\delta_{\alpha\beta}$	<i>La largeur du puits carré</i>
$P'$	<i>La pression osmotique dans la phase ‘</i>
$P''$	<i>La pression osmotique dans la phase ‘‘</i>
$N_A$	<i>Le nombre de molécules d'asphaltènes</i>
$N_R$	<i>Le nombre de molécules de la chaîne de résine</i>
$V$	<i>Le volume total</i>
$T$	<i>La température</i>
$A$	<i>L'énergie de Helmholtz</i>
$A^{id}$	<i>Contribution du gaz idéal de toutes les particules avant l'association et la formation des chaînes</i>
$A^{hs}$	<i>Contribution de répulsion des sphères dures</i>

$A^{vdw}$	<i>La contribution des attractions de van der Waal</i>
$A^{assoc}$	<i>La contribution des associations <b>asphaltène-asphaltène</b> et <b>asphaltène-résine</b></i>
$A^{chain}$	<i>La contribution de former des chaines de résines à partir des sphères dures</i>
$N_i$	<i>Le nombre de particules <b>i</b>, c'est-à-dire, les molécules d'asphaltène ou les segments de résine</i>
$N_t$	<i>Le nombre total des particules avant n'importe qu'elle association</i>
$K$	<i>La constante de Boltzmann</i>
$C_{ij}(\mathbf{r})$	<i>La fonction de corrélation directe</i>
$W_{ij}(\mathbf{r})$	<i>Le potentiel de la perturbation de la force moyenne</i>
$U_{ij}$	<i>Similaire au paramètre <math>a_{ij}</math> dans l'Eq.de van der Waal</i>
$x_\alpha$	<i>La fraction de sites d'association <math>\alpha</math> (les molécules d'asphaltène qui ne sont pas liées)</i>
$x_\beta$	<i>La fraction de sites d'association <math>\beta</math> (les molécules de résine qui ne sont pas liées)</i>
$g_{ij}$	<i>La valeur de contact de fonction de corrélation des paires entre les segments d'asphaltènes et resines.</i>
$l_R$	<i>Le nombre de segments par chaine de résine</i>
$B_{ij}$	<i>Un paramètre d'énergie de dispersion</i>
$d_m$	<i>La densité de masse du milieu</i>
$N_{Av}$	<i>Le nombre d'Avogadro</i>
$I$	<i>Le premier potentiel d'ionisation</i>
$N_\alpha$	<i>Le nombre de sites d'association de chaque molécule d'asphaltène</i>
$H_m$	<i>La constante d'Hamaker du milieu</i>
$M_A$	<i>Le poids moléculaire moyen d'asphaltène</i>
$M_R$	<i>Le poids moléculaire moyen de résine</i>
$d_A$	<i>La densité en masse d'asphaltène</i>
$d_R$	<i>La densité en masse de résine</i>

$y_i$	<i>La fraction de packing d'un composé i</i>
$V', V''$	<i>Les volumes totaux dans les deux phases ' et ''</i>
$V^0$	<i>Le volume total avant la séparation de phase</i>
$v_a$	<i>Volume molaire d'asphaltène pure</i>
$v_m$	<i>Volume molaire du mélange</i>
$f_{ik}$	<i>La fugacité d'état standard du composant i dans la phase k</i>
$v_{ik}$	<i>Volume molaire partiel du composant i dans la phase k</i>
$y_{ik}$	<i>Fraction molaire du composant i dans la phase k</i>
$R$	<i>La constante des gas parfaits</i>
$\Delta U_v$	<i>L'énergie molaire interne de vaporisation</i>
$Q$	<i>Le vecteur d'onde</i>
$I$	<i>L'intensité diffusée</i>
$R_G$	<i>Rayon de giration</i>
$D_f$	<i>La dimension fractale</i>
$\Delta H_{if}$	<i>Enthalpie de fusion</i>
$\Delta C_{pi}$	<i>La variation de capacité de chaleur de fusion</i>
$G$	<i>L'énergie totale de Gibbs</i>
$N_{m,L_1}$	<i>Nombre de micelle dans la phase <math>L_1</math></i>
$\overline{\Delta H}$	<i>L'enthalpie molaire partielle</i>
$\overline{\Delta S}$	<i>L'entropie molaire partielle</i>
$z$	<i>Le nombre de coordination</i>
$\tilde{P}$	<i>Pression réduite</i>
$\tilde{T}$	<i>La température</i>
$m_i$	<i>La masse du compose i</i>
$p^*$	<i>Pression référence</i>

$p_c$	<i>Pression critique</i>
$T_c$	<i>Température critique</i>
$V_c$	<i>Volume critique</i>
$u_{ij}^{hs}(r_{ij}; \sigma_{ij})$	L'interaction répulsive de la sphère dure

## Lettres grecques

$\sigma$	<i>Le diamètre</i>
$\zeta_{\alpha\beta}$	<i>L'énergie d'association</i>
$\alpha$ e $\beta$	<i>Les sites d'association</i>
$\mu_A'$	<i>Potentiel chimique d'asphaltène dans la phase '</i>
$\mu_A''$	<i>Potentiel chimique d'asphaltène dans la phase ''</i>
$\mu_R'$	<i>Potentiel chimique de la chaine de résine dans la phase '</i>
$\mu_R''$	<i>Potentiel chimique de la chaine de résine dans la phase ''</i>
$\rho_i$	<i>La densité en nombre</i>
$\lambda_i$	<i>La longueur d'onde de Broglie</i>
$\kappa^{\alpha\alpha}$ $\kappa^{\alpha\beta}$	<i>Des paramètres reliés à la largeur carrée pour potentiels d'association</i>
$\rho_{CH_2}$	<i>La densité en nombre des groupes CH<sub>2</sub></i>
$\alpha_0$	<i>La polarisabilité</i>
$\epsilon_0$	<i>La permittivité diélectrique de l'espace libre</i>
$\zeta_{AA}$	<i>L'énergie d'association <b>asphaltène-asphaltène</b></i>
$\zeta_{AR}$	<i>L'énergie d'association <b>asphaltène-résine</b></i>
$\kappa$	<i>Le paramètre de volume dans l'équation d'état de SAFT</i>
$\eta_A$	<i>La fraction de packing des asphaltènes</i>

$\delta_i$	<i>Le paramètre de solubilité du composant i</i>
$\mu_{am}$	<i>Le potentiel chimique d'asphaltène dans le mélange</i>
$\Phi_a$	<i>La fraction en volume d'asphaltène</i>
$\gamma_{ik}$	<i>Coefficient d'activité du composant i dans la phase k</i>
$[\eta]$	<i>La viscosité intrinsèque</i>
$\eta$	<i>La viscosité de la solution</i>
$\eta_0$	<i>La viscosité du solvant</i>
$\eta_r$	<i>La viscosité relative</i>
$\lambda$	<i>La longueur d'onde</i>
$\theta$	<i>L'angle d'observation</i>
$\tilde{\rho}$	<i>La densité</i>
$\lambda_{ps}$	<i>Paramètre d'interaction polymère-solvant</i>
$\lambda_{ij}$	<i>L'intervalle du potentiel attractif</i>

# Indices

<i>i, j</i>	<i>Les deux sphères dures</i>
<i>A</i>	<i>Asphaltène</i>
<i>R</i>	<i>Résine</i>
<i>M</i>	<i>Milieu (mélange de la phase pétrole)</i>
<i>A</i>	<i>Le composant d'asphaltène</i>
<i>O</i>	<i>Le pétrole désasphalté</i>
<i>qua</i>	<i>Quaternaire</i>
<i>aro</i>	<i>Aromatique</i>
<i>cond</i>	<i>Condensé</i>
<i>tot</i>	<i>Totale</i>
<i>Sub</i>	<i>Substitué</i>
<i>G</i>	<i>Giration</i>
<i>F</i>	<i>Fractale</i>
<i>v</i>	<i>Vaporisation</i>
<i>(1)</i>	<i>L'asphaltène (a)</i>
<i>(2)</i>	<i>Le solvant</i>
<i>L</i>	<i>Liquide</i>
<i>c</i>	<i>Critique</i>
<i>S</i>	<i>Solvant</i>
<i>p</i>	<i>Polymère</i>

## ***Liste des figures***

***Figure I.1.*** Classification du brut pétrolier selon leur °API

***Figure I.2.*** Fractionnement par distillation

***Figure I.3.*** Fractionnement SARA

***Figure I.4.*** Le principe du fractionnement ABAN (acide, basique, amphotériques, neutre). Séparation d'une fraction lourde (Téb - 350 ° C +)

***Figure I.5.*** Schéma d'un dépôt sonde d'asphaltène

***Figure I.6.*** Composition élémentaire moyenne des asphaltènes

***Figure I.7.*** Microstructure des asphaltènes d'après le modèle de Yen (Feuillet)

***Figure I.8a.*** Une particule d'asphaltène

***Figure I.8b.*** Microstructure des asphaltènes

***Figure I.9.*** Structure des asphaltènes selon le modèle de Yen

***Figure I.10.*** Modèle bidimensionnel de particules d'asphaltènes Safaniya associées en solution

***Figure I.11.*** Modèle de la structure de pétrole proposé par Pfeiffer et Saal (1940)

***Figure I.12.*** Molécule d'asphaltène (modèle de Bunger et Li 1981)

***Figure I.13.*** Molécule d'asphaltène d'après Yarranton

***Figure I.14.a.*** Modèle continental

***Figure I.14.b.*** Modèle archipelago

***Figure I.15.*** Molécules d'asphaltènes, d'après Groezin et Mullins

***Figure I.16.*** Modèle de structure moléculaire pour asphaltène du pétrole mexicain de type Maya

***Figure I.17.*** Illustration des différents types de carbones aromatique

***Figure I.18.*** Etapes de la précipitation des asphaltènes dans les solvants organiques

**Figure I.19.** *Le test de la tache*

**Figure I.20.** *Evolution de la tension interfaciale eau/cyclohexane à trois concentrations Différentes en asphaltènes à 25 °C.*

**Figure II.1.** *L'échelle colloïdale*

**Figure II.2.** *Interactions moléculaires de type charge-charge*

**Figure II.3.** *Répartition des charges en « double couche » autour d'une particule colloïdale*

**Figure II.4.** *Distribution idéalisée du potentiel électrique ( $\psi$ ) au voisinage de la surface d'un oxyde hydraté*

**Figure II.5.** *Comment disperser un liquide dans un autre liquide?*

**Figure II.6.** *Schématisation de l'interaction entre deux objets Colloïdaux*

**Figure II.7.** *Stratégies de stabilisation colloïdale pour lutter contre l'attraction de Van der Waals*

**Figure II.8.** *L'agent surfactant (tensioactif)*

**Figure II.9.** *Différents types de stabilisation colloïdale*

**Figure II.10.** *Schéma de la variation de l'énergie libre avec la séparation des particules selon la théorie de DLVO.*

**Figure II.11.** *Représentation d'un Surfactant, le dodécyl sulfate de Sodium*

**Figure III.1.** *Deux différentes méthodes pour la précipitation d'asphaltène en ajoutant un diluant*

**Figure III.2.** *Les constantes d'Hamaker des alcanes normaux estimés à partir de leurs densités*

**Figure III.3.** *Corrélation entre le rendement d'asphaltène et la densité du solvant*

**Figure III.4.** *Les diagrammes de phases pour les fluides contenant les asphaltènes et les résines*

**Figure III.5.** *L'effet du changement du milieu sur la quantité de précipitation des asphaltènes et résines*

**Figure III.6.** *L'effet du rapport de dilution sur la précipitation des asphaltènes*

**Figure III.7.** *Différentes tendances de l'effet de la Température sur la quantité d'asphaltène Précipitée*

**Figure III.8.** *Diagramme de phase pour un système ternaire asphaltène, résine, n-heptane à des Températures différentes*

**Figure III.9.** *Représentation schématique de pétrole brut avec des micelles d'asphaltènes*

## ***Liste des tableaux***

***Tableau I.1.*** Exemples de poids moléculaire moyen des asphaltènes à partir différentes mesures de bruts par plusieurs techniques (à partir Speight et al., 1985)

***Tableau II.1.*** Classification de colloïdes selon la nature de phases

***Tableau II.2.*** Les différentes interactions entre colloïdes

***Tableau II.3.*** Les énergies d'interaction pour différentes géométries

***Tableau III.1.*** La constante de London  $B$ , la polarisabilité  $\alpha_0$ , et le premier potentiel d'ionisation pour les composants légers commun dans les pétroles bruts

## *Table des matières*

<i>Liste des indices et abréviations</i> .....	1
<i>Liste des figures</i> .....	7
<i>Liste des tableaux</i> .....	10
<i>Introduction générale</i> .....	11
<b><i>Chapitre I : Généralités sur les asphaltènes</i></b>	
I.1 Généralités.....	15
I.1.1 Le pétrole et l'industrie pétrolière .....	15
I.1.2 L'origine organique du pétrole.....	15
I.1.3 Le pétrole brut .....	15
I.1.4 Classification des bruts pétroliers .....	15
I.1.5 La formation du pétrole .....	16
I.1.6 La production du pétrole .....	16
I.1.7 La composition du pétrole brut .....	16
I.1.8 Le fractionnement (l'extraction des asphaltènes à partir du pétrole brut.....	18
I.1.9 Procédure standard pour séparer les asphaltènes du pétrole brut.....	21
I.2 Les asphaltènes.....	23
I.2.1 Définition .....	23
I.2.2 Les résines .....	24
I.2.3 Composition et poids moléculaire des asphaltènes .....	24
I.2.4 La Structure de la molécule d'asphaltène .....	27
I.2.4.1 Modèle de Yen .....	27
I.2.4.2 Modèle de Saal & Pfeiffer.....	30
I.2.4.3 Image de la molécule "Asphaltène" .....	32
I.2.5 Groupe moléculaire .....	35
I.2.6 Détermination de la masse molaire .....	36
I.2.7 Images des asphaltènes en solution.....	37
I.2.8 Caractérisation physico-chimique des fractions pétrolières.....	39
I.2.8.1 Caractérisation chimique.....	39
I.2.8.2 Caractérisation colloïdale.....	42
I.2.9 Mécanisme d'agrégation .....	44
I.2.9.1 Micellisation.....	44

I.2.9.2 Flocculation.....	45
I.2.9.3 Les techniques caractérisant la structure d'agrégation.....	48
I.2.9.4 Structure d'asphaltène pendant la flocculation .....	49
I.2.9.5 La stabilité du pétrole brut .....	50
I.3 L'adsorption des asphaltènes .....	50
 <b>Chapitre II : Généralités sur les colloïdes</b>	
II.1 Les colloïdes .....	58
II.1.1 Introduction .....	58
II.1.2 Définition .....	58
II.1.3 Origine et nature de l'état colloïdal .....	59
II.1.4 Les classifications possibles des colloïdes.....	60
II.1.5 Exemples de colloïdes .....	61
II.1.5.1 Les colloïdes alimentaires .....	61
II.1.5.2 Les colloïdes magnétiques .....	61
II.2 Propriétés des colloïdes .....	62
II.2.1 Propriétés physiques .....	62
II.2.2 Propriétés chimiques .....	65
II.2.3 Propriétés de surface des colloïdes .....	66
II.2.3.1 La double couche diffuse (DCD).....	66
II.2.3.2 Modèle à capacité constante (CCM).....	67
II.2.3.3 Modèle de la couche diffuse (DLM).....	67
II.2.3.4 Modèle de la triple couche (TLM).....	68
II.2.4 La stabilisation des systèmes colloïdaux .....	68
II.2.4.1 Bilan des interactions entre demi-espaces .....	69
II.2.4.2 Bilan des interactions pour d'autres géométries .....	70
II.2.5 Stabilisation d'une dispersion colloïdale (peptisation).....	71
II.2.5.1 La stabilisation électrostatique.....	71
II.2.5.2 La Stabilisation stérique.....	72
II.2.6 Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (théorie de DLVO).....	74
II.2.6.1 Les Systèmes surfactant.....	76
a) Les Surfactants .....	76
b) Les types de Surfactants.....	77
II.2.6.2 Déstabilisation d'une dispersion colloïdale (flocculation).....	77

**Chapitre III : Quelques Modèles Sur La précipitation d'asphaltènes**

III.1 Le modèle Thermodynamique Moléculaire de la précipitation des asphaltènes.....	82
III.1.1 Les potentiels d'interaction moléculaire .....	85
III.1.2 Les différentes contributions d'énergie de Helmholtz .....	86
III.1.3. Les paramètres moléculaires pour la précipitation d'asphaltène.....	92
III.1.4. Influence des différents paramètres sur la précipitation des asphaltènes .....	94
III.2 Modèles thermodynamiques basés sur l'activité .....	103
III.2.1 Modèles d'activité .....	104
III.2.2 Modèles de coefficient d'activité des multicomposants.....	105
III.2.3 Modèle de Flory-Huggins .....	106
III.2.4 Extension du modèle de Flory-Huggins.....	108
III.3 Modèle colloïdale Thermodynamique.....	110
III.4 Modèle de Micellisation Thermodynamique.....	111
III.5 Les modèles basés sur les équations d'états .....	112
III.6 La théorie du réseau basée sur l'équation d'état de Sanchez-Lacombe .....	113

*Introduction*

*Générale*

## *Introduction générale*

Le pétrole, qui est depuis plus d'une centaine d'années la principale matière première des combustibles liquides, reste compétitif sur le marché énergétique, même à son prix actuel. Il est aussi la matière première de l'industrie pétrochimique, dont sont issus des milliers de produits, tels que les lubrifiants, les engrais, les polymères, les plastiques, les textiles, et même les médicaments.

Le pétrole qui se trouve, naturellement piégé dans les micropores de formations rocheuses appelées réservoirs ou gisement, est produit par différentes méthodes selon la profondeur, les caractéristiques pétro-physiques, et la pression des fluides du gisement<sup>1</sup>.

Dans le cadre du développement constant des techniques d'exploitation et de raffinage du pétrole, il est important de connaître avec précision la structure et le comportement de ses divers constituants. En effet, un pétrole brut est composé de quatre familles: les hydrocarbures saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes (SARA). Cette répartition est très large; chaque partie du pétrole brut se compose également d'un éventail de molécules avec des structures et des propriétés variables.

Les asphaltènes et les résines représentent les deux constituants principaux de la fraction lourde et polaire des fluides pétroliers. Ils sont constitués par des poly-aromatiques condensées contenant des chaînes alkyls, des hétéroatomes (tels que S et N) et quelques métaux à l'état de traces. 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. Leur capacité à flocculer, à s'adsorber sur des surfaces et à former des dépôts solides, est à l'origine de nombreux problèmes aussi bien du point de vue exploitation des gisements que du raffinage. Les asphaltènes s'avèrent être responsables de la formation des précurseurs du coke, de la désactivation des réactions catalytiques et du défaut de fonctionnement de l'équipement de raffinage. Les dépôts d'asphaltènes causent également le colmatage des canalisations de transport et la perte de capacité du réservoir qui diminuent les débits et par conséquent une diminution de la production d'où une perte économique très importante.

Ces problèmes de dépôt, sont non seulement produits pendant l'exploitation d'huiles lourdes avec un taux élevé en asphaltènes, mais aussi dans le cas d'huiles pauvres en asphaltènes, le problème de dépôt d'asphaltènes affecte gravement les opérations de

production et génère une augmentation importante des coûts due à la prévention et l'élimination des dépôts. Cependant, bien que la déposition d'asphaltènes soit un problème mondial, les principales causes n'ont pas été totalement comprises jusqu'à présent. Parmi les différents facteurs qui influent sur la stabilité des huiles brutes, la composition des asphaltènes joue un rôle principal.

La recherche d'une solution aux problèmes liés à la présence des asphaltènes dans les bruts, demande une meilleure connaissance de leurs structures, une étude du comportement des asphaltènes et une bonne compréhension du processus agrégation/déposition pour l'établissement des programmes de production et le développement des inhibiteurs et des dispersants pour éviter et/ou réduire au minimum les pertes de production provoquées par ces dépôts d'asphaltènes<sup>2</sup>.

Dans ce travail, nous nous proposons de faire une revue bibliographique sur un des comportements des asphaltènes à savoir leur précipitation en solution. Le présent mémoire est organisé en trois chapitres en plus d'une introduction et d'une conclusion.

Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités concernant les bruts pétroliers, ainsi que les asphaltènes, leurs structures, leur composition chimique, leurs propriétés et les facteurs provoquant leur floculation.

Le second chapitre est consacré à une revue sur les notions de colloïdes puisque, la précipitation des asphaltènes peut être comparée à celle des solutions colloïdales. Nous présentons dans ce chapitre: la définition, l'origine, la classification et les exemples de colloïdes, ainsi que les propriétés de surfaces des colloïdes, la stabilité des systèmes colloïdaux et celui des dispersions colloïdales. La théorie DLVO est présentée.

Le troisième chapitre est à une revue bibliographique relative au problème de la précipitation des asphaltènes. C'est ainsi que nous présentons quelques modèles thermodynamique qui ont été recensés dans la littérature et qui traitent le problème de la précipitation des asphaltènes.

Il s'agit du modèle thermodynamique moléculaire qui a été testé avec les données expérimentales pour certains fluides pétroliers.

Une autre classes de modèles qui se basent sur le modèle de l'activité sont également présentés à savoir le modèle des coefficients d'activité des systèmes à plusieurs constituants, le modèle de Flory-Huggins et toutes ses extensions.

Par ailleurs, le modèle colloïdale thermodynamique, le modèle de la micellisation thermodynamique et les modèles basés sur les équations d'états sont également présentés.

Dans la conclusion générale, nous passons en revue des résultats des travaux présentés dans le chapitre 3 concernant les modèles thermodynamiques de la précipitation des asphaltènes.

Nous terminons ce travail avec quelques perspectives.

**Références de l'introduction :**

<sup>1</sup> Miguel Rondon, Influence de la formulation physico-chimique et des propriétés interfaciales sur la stabilité des émulsions asphaltènes-eau-huile. Application à la déshydratation du pétrole, thèse de doctorat, académie de bordeaux, **2006**

<sup>2</sup> Malika BOUKHERISSA, Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut Choix de dispersants et le mécanisme d'action, thèse de doctorat à l'Université Paul Verlaine – Metz, **2008**.

*CHAPITRE I :*

*Généralités sur les*

*asphaltènes*

## I.1 Généralités:

### 1.1 Le pétrole et l'industrie pétrolière:

Le pétrole est un mélange extrêmement complexe d'hydrocarbures dont la composition et les propriétés physicochimiques varient de manière continue de simples structures paraffiniques aux macromolécules contenant des centaines d'atomes de carbone, de l'hydrogène, des hétéroatomes et des métaux (Fer, Nickel, Vanadium)<sup>1</sup>.

### 1.2 L'origine organique du pétrole :

Le pétrole a pour origine la substance des êtres humains, animaux ou végétaux, vivants à la surface du globe et particulièrement en milieu aquatique. La matière organique ainsi produite se dépose au fond des mères et des lacs et est incorporée aux sédiments.

L'explication de l'origine du pétrole par l'évolution géologique de la matière organique a été formulée dès le XIXe siècle; mais elle était alors fortement concurrencée par des théories impliquant des mécanismes inorganiques, par exemple l'action de l'eau sur des carbures métalliques. De plus, des traces de l'origine organique des pétroles bruts peuvent être décelées; on y trouve des corps optiquement actifs, qui ne peuvent pas pratiquement être synthétisés que par les êtres vivants, tels: les porphyrines, les isoprénoides, des stéroïdes et des triterpenoides, composés caractéristiques de la matière vivante<sup>2</sup>.

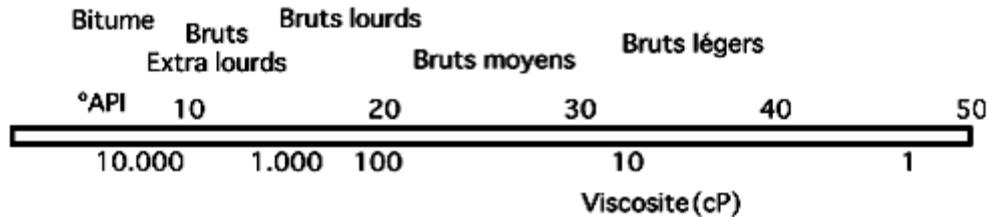
### 1.3 Le pétrole brut :

Le pétrole brut est un fluide constitué principalement d'hydrocarbures; il contient également des composés organiques soufrés, oxygénés et azotés. On le rencontre dans les bassins sédimentaires, où il occupe les vides de roches poreuses appelées réservoirs<sup>2</sup>. Il peut être extrait et raffiné pour produire des combustibles comme l'essence, le kérosène, le diesel, etc<sup>3</sup>.

### 1.4 Classification des bruts pétroliers :

Les bruts sont classés selon leur degré API (American Petroleum Institute) qui est une fonction de leur densité. Selon la valeur du °API on distingue: les bitumes (<8°API), les bruts extra lourds (8-10°API), les brut lourds (10-20°API), les brut moyens (20-30°API), les brut légers (30-40°API) et les condensés de pétrole (>40°API). L'équivalence entre la densité et le °API est exprimée par la formule:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{d(15^{\circ}C)} - 131.5 \quad (I.1)$$



*Figure 1.1. Classification du brut pétrolier selon leur °API.*

### 1.5 La formation du pétrole :

La formation du pétrole est le résultat de la dégradation progressive de la matière organique déposée dans les bassins sédimentaires. Cette dégradation se fait en trois étapes:

- 1) **La diagénèse:** produite à pression et à température modérées: elle correspond à un réarrangement chimique de la matière organique, qui aboutit à la formation du kérogène.
- 2) **La catagénèse:** est due à un enfouissement progressif du kérogène sur des échelles de temps géologiques sous pression et température plus élevées. Ceci entraîne la transformation des molécules de kérogène en pétrole par craquage thermique.
- 3) **La métagénèse:** cette étape n'intervient que dans certains bassins caractérisés par des températures très élevées à de plus grandes profondeurs. Elle consiste en une polycondensation de la structure du kérogène et parallèlement en la production de gaz<sup>3</sup>.

### 1.6 La production du pétrole :

Le pétrole est situé naturellement dans les micropores des formations rocheuses souterraines limitées par des pièges géologiques. Pour le produire, il faut construire un puits jusqu'au gisement. Dans la plupart des cas, le pétrole est produit avec de l'eau et du gaz. La production de plusieurs puits est regroupée dans des stations de traitement où l'on met en œuvre les procédés de séparation du pétrole, du gaz et de l'eau associés. Selon les spécifications éventuelles, le pétrole déshydraté est soumis à d'autres traitements avant le raffinage, principalement, pour la production et la commercialisation de l'essence et d'autres sous-produits.

### 1.7 La composition du pétrole brut :

Si la composition élémentaire globale des pétroles est relativement fixe, la structure chimique de leurs constituants varie plus largement, ce qui entraîne une grande diversité des propriétés physiques (densité, viscosité) ainsi que des teneurs très variables dans les différents types de produits obtenus par raffinage. En particulier, la présence de soufre dans certains pétroles pose des problèmes de corrosion et de pollution atmosphérique, tant au stade du raffinage qu'à celui de l'utilisation industrielle ou domestique de leurs dérivés<sup>2</sup>.

On peut caractériser la composition des pétroles bruts de deux façons:

✓ *par des méthodes globales fondées sur une distillation suivie des mesures de densité, de viscosité, etc..... Sur les diverses fractions. Ces méthodes fournissent des indications utiles pour le raffinage et la valorisation des pétroles.*

✓ *par des méthodes fondées sur des fractionnements par solubilité: chromatographie liquide, etc....., suivies de l'analyse des fractions par des méthodes physiques; de chromatographie en phase gazeuse, de spectrométrie de masse, etc.....*

La composition du pétrole n'est exprimée qu'à travers la définition de fractions regroupant un certain nombre de molécules qui présentent des similitudes. Il existe deux procédés principaux pour caractériser le pétrole: la distillation fractionnée et l'analyse SARA (Saturés, Aromatiques, Résines, Asphaltènes)<sup>3</sup>.

Les propriétés et la composition du pétrole dépendent du degré de transformation de la matière organique initiale. Par conséquent, le pétrole de différentes sources présente des caractéristiques différentes. Ainsi, le pétrole et les bitumes sont riches en composés inhabituels pour les systèmes biologiques tels que les composés polycycliques et hétéropolycycliques<sup>4,5</sup>. Le brut de pétrole n'est pas toujours un système homogène, les composés volatils du pétrole sont tous liquides et forment une solution homogène. Les composés non volatils sont maintenus en suspension et peuvent sédimenter sous forme solide. Dans cette catégorie, nous trouvons les cires (les paraffines lourdes), les asphaltènes (les macromolécules, dont la définition et les propriétés seront discutées plus tard), mais également des particules inorganiques en suspension telles que l'argile, etc. Ainsi, les pétroles bruts forment d'habitude un système colloïdal. La nature et la composition de la phase dispersée ainsi que la nature et la composition du milieu de la dispersion sont les principaux facteurs qui déterminent la stabilité relative des pétroles bruts<sup>6,7</sup>.

La précipitation de certains composants lors du refroidissement des produits pétroliers est à l'origine de la formation d'une partie de la phase dispersée. Le mécanisme de la cristallisation des paraffines est déterminé par la vitesse de formation des noyaux de cristallisation et par celle de la croissance des cristaux. Plus la température est basse, plus la formation des noyaux est rapide, alors que la croissance des cristaux est d'autant plus lente. C'est pourquoi, à des températures relativement élevées, il se forme un petit nombre de gros cristaux et à des températures plus basses, beaucoup de petits cristaux. La cristallisation est également influencée par la nature des substances qui cristallisent (leur température et chaleur de fusion), ainsi que par celle du milieu (sa viscosité). Il faut aussi tenir compte de la

solubilité des substances concernées dans une fraction pétrolière donnée, de la présence d'agents tensioactifs et de différents corps étrangers dans le produit; de la vitesse de refroidissement du produit pétrolier, du degré d'agitation et de la différence entre la température du produit et celle de la saturation. En général, la température de cristallisation des hydrocarbures croît parallèlement avec leur masse moléculaire et leur point d'ébullition.

Dans le présent mémoire, nous nous intéressons principalement à étudier la stabilité du pétrole par rapport à la floculation et la sédimentation des asphaltènes. Le milieu de la dispersion comporte plusieurs familles d'hydrocarbures telles que: les alcanes, les naphthènes et les aromatiques.

Les alcanes normaux (n-alcanes) qui correspondent à une chaîne carbonée terminée par un groupement méthyle à chaque extrémité représentent entre moins de 1% et 30% ou plus de la masse du pétrole. Les composés ramifiés sont plus rares et limités essentiellement aux structures monométhylées.

Les naphthènes (cycloalcanes ou cyclanes) sont composés d'un ou plusieurs cycles d'atomes de carbone unis par des liaisons simples. Les cyclopentanes et les cyclohexanes qui sont les plus stables représentent principalement cette classe d'hydrocarbures dans les pétroles.

La fraction aromatique est riche en dérivés du benzène mais dans la fraction la plus lourde, on trouve également les dérivés du naphthalène, du phénanthrène et d'autres structures polycycliques inhabituelles pour les systèmes biologiques. Ces produits de dégradation de la matière organique constituent la partie la plus polaire du pétrole qui contient la majorité d'hétéroatomes présents dans le brut. Dans cette catégorie de composés, nous distinguons les asphaltènes et les résines<sup>8</sup>.

### **1.8 Le fractionnement du pétrole (l'extraction des asphaltènes à partir du pétrole brut) :**

La connaissance exacte de l'ensemble des constituants d'un produit pétrolier est illusoire, ne serait-ce que parce qu'il est impossible expérimentalement de les séparer tous. La composition d'un produit pétrolier n'est approchée qu'à travers la définition de fractions génériques regroupant des molécules qui possèdent des propriétés définies. Les composés du pétrole sont d'habitude regroupés en fractions selon leurs températures d'ébullition. Ainsi, la fraction C<sub>11</sub> (undécane) correspond à tous les composés du pétrole brut dont la température d'ébullition se situe entre la température d'ébullition de n-undécane et n-dodécane. Les fractions de pétrole brut correspondant à cette définition peuvent être séparées par distillation

ou par fractionnement chromatographique<sup>9,10</sup>. Les séparations peuvent être également réalisées soit par adsorption sélective ou par dérivations chimiques, soit par une série d'extractions en utilisant les solvants de différentes polarités<sup>11</sup>. Ci-dessous nous présentons trois principales méthodes de fractionnement de pétroles bruts: par différence de volatilité (distillation), par la méthode SARA et la méthode ABAN (acides, basiques amphotères et neutres).

### 1.8.1 Fractionnement par distillation :

Grâce à la distillation (voir Figure I.2), on sépare le pétrole en différentes fractions suivant leur température d'ébullition ( $T_{eb}$ ) croissante. Par distillation à pression atmosphérique, on obtient d'abord trois coupes principales; les gaz et les essences en tête de la colonne de distillation ( $T_{eb} < 180^{\circ}\text{C}$ ), les distillats moyens (fuel-oil, gasoil et kérosène) ( $180 < T_{eb} < 350-370^{\circ}\text{C}$ ), et le résidu de distillation qui reste en fond de colonne. Ce dernier est soumis à une deuxième distillation à température de fond jamais plus élevée ( $380-390^{\circ}\text{C}$ ) mais sous une pression réduite. La fraction récupérée est appelée distillat sous vide alors que la fraction restante en fond de colonne constitue le résidu sous vide<sup>3</sup>.

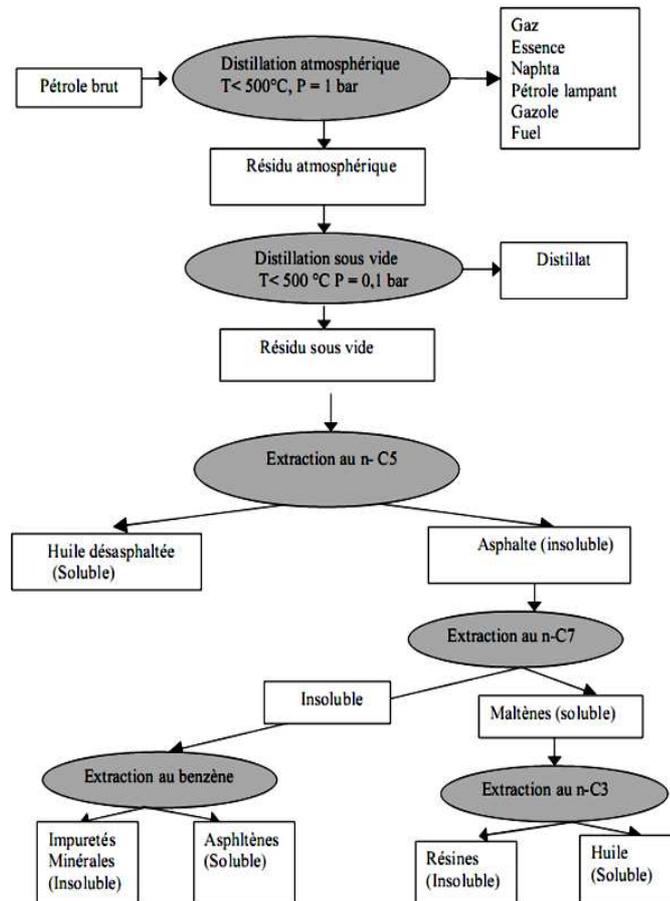


Figure I.2. Fractionnement par distillation

### 1.8.2 Le fractionnement SARA :

Le fractionnement SARA consiste à séparer les constituants d'un produit pétrolier en fonction de leurs affinités à différents solvants organiques. Le pétrole brut est habituellement décomposé en quatre familles d'hydrocarbures: Saturés, Aromatiques, Résines, et Asphaltènes (S.A.R.A). Les techniques utilisées sont généralement la préparation de chromatographie en phase liquide (chromatographie flash), de chromatographie analytique (HPLC) ou la chromatographie sur couche mince (TLC)<sup>11</sup>.

Dans une première étape, on ajoute au pétrole brut un excès d'alcane léger, typiquement du pentane ou de l'heptane. La fraction soluble contient les maltènes, alors que les produits insolubles sont appelés asphaltènes<sup>3</sup>. Le mode opératoire utilisé lors de la séparation ainsi que le choix des solvants est déterminé par des normes dont dépendent la quantité et la nature chimique de la fraction obtenue. L'analyse SARA suit plusieurs étapes comme présentée par la figure I.3<sup>11</sup>.

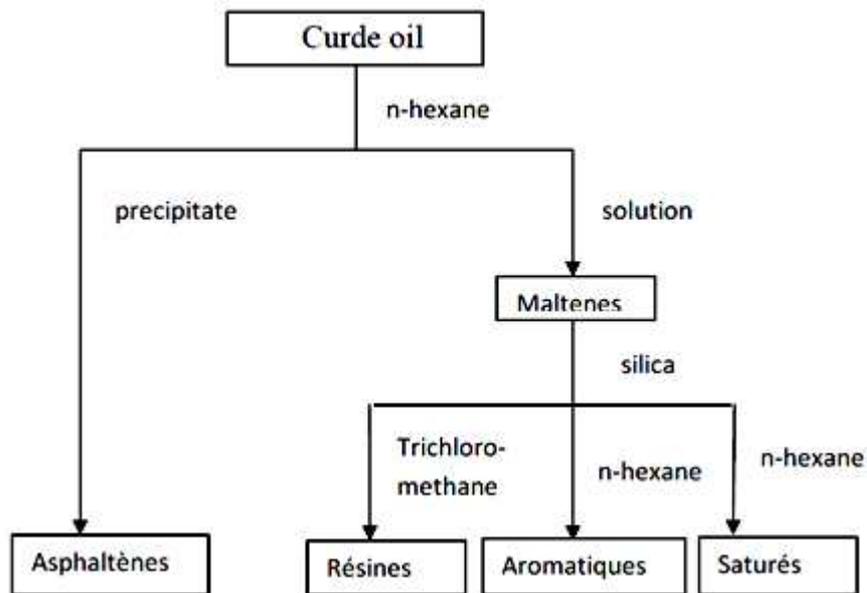


Figure I.3. Fractionnement SARA.

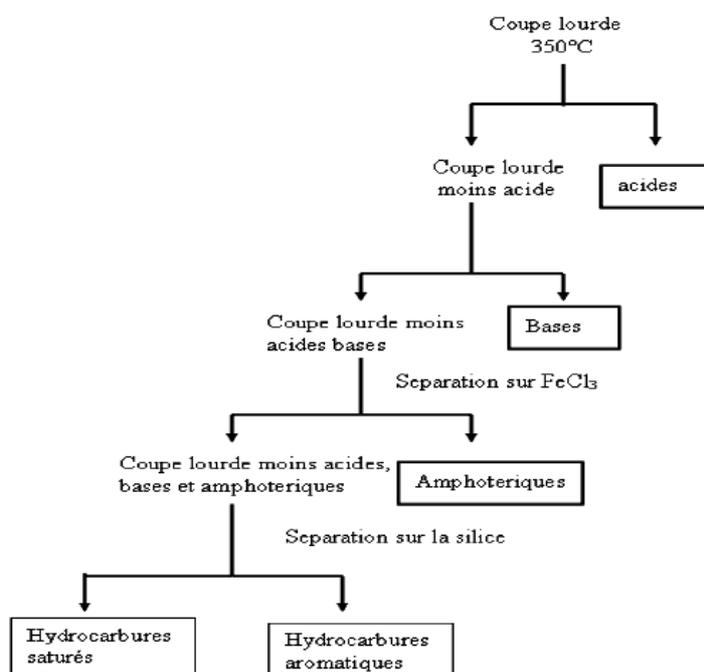
### 1.8.3 Fractionnement ABAN :

Cette méthode est utilisée pour séparer les produits pétroliers en fractions Acides, Basiques Amphotères et Neutres (ABAN). Les fractions neutres sont ensuite séparées en saturés et aromatiques. Plusieurs méthodes ont été développées<sup>12,13</sup> pour réaliser le fractionnement ABAN. Le principe du fractionnement ABAN<sup>14</sup> est montré sur la figure I.4.

Dans le cas du fractionnement ABAN, la séparation dépend des propriétés chimiques des matériaux adsorbants utilisés et en particulier, de leur capacité à former une liaison hydrogène (fractions acide et basique) ou complexes par transfert de charge  $\pi$ - donneur

(fraction amphotères). En conséquence, la méthode ABAN permet de concentrer trois fractions riches en composés polaires hétéroatomiques, capables de s'agréger par formation d'une liaison hydrogène.

La fraction acide peut contenir des phénols, pyrroles et des espèces avec le groupe carbonyle. Le composé de l'azote comme amides sont identifiés dans la fraction basique. Les espèces présentes dans la fraction amphotère sont des composés aromatiques polycondensés enrichis en hétéroatomes. Les asphaltènes sont distribués entre la fraction acide et la fraction basique <sup>14</sup>.



**Figure I.4.** Le principe du fractionnement ABAN (Acide, Basique, Amphotérique, Neutre). Séparation d'une fraction lourde (Téb - 350 ° C +).

### 1.9 Procédure standard pour séparer les asphaltènes du pétrole brut :

Nous avons utilisé la procédure standard (ASTM – D2007 -80). Nous avons suivi cette procédure en apportant quelques modifications. La procédure ASTM spécifie d'ajouter un volume de n-pentane qui est 40 fois le volume de pétrole brut. Notre principale modification est d'utiliser le n-heptane à la place de n-pentane comme précipitant standard. Étape par étape, la séparation des asphaltènes est fournie dans la procédure standard:

#### **Mélange du pétrole brut avec le précipitant :**

- 1) La mesure avec précision d'un volume du pétrole brut dans un flacon en verre.
- 2) L'ajout de 40 fois (l) volume de n-heptane dans le flacon où se trouve le volume du pétrole brut. Fermeture du flacon avec un papier aluminium et un bouchon, ensuite agitation afin d'éviter le contact direct du bouchon avec le solvant ou sa vapeur.

3) Le mélange repose pendant deux jours à température ambiante. Le flacon doit être agité deux fois longuement pendant la période de vieillissement.

**Filtrer pour séparer les asphaltènes solides du mélange précipitant/ pétrole :**

Après le vieillissement pendant deux jours, un filtre entonnoir assemblé peut être utilisé pour séparer les asphaltènes précipités du mélange pétrole/ précipitant:

4) Sélectionner et pré-peser un récipient et un papier filtre (filtre en membrane de cellulose et d'ester dont le diamètre des pores est de 0.2 µm).

5) Installer un papier filtre dans l'entonnoir. Utiliser un pré-filtre immédiatement au dessous pour prévenir le contact direct du papier filtre avec le métal de l'entonnoir.

6) Pour environ 100 ml de mélange pétrole/ précipitant dans le récipient de l'entonnoir et couvrir le récipient de l'entonnoir avec un papier aluminium pour réduire l'évaporation durant la filtration.

7) Connecter une pompe à vide à la branche latérale de la fiole de filtration pour commencer la filtration. Secouer le récipient de l'entonnoir légèrement de temps en temps pour prévenir la déposition des asphaltènes sur les parois de récipient.

**Redissoudre et reprécipiter les asphaltènes :**

8) Soigneusement, dissoudre tous les asphaltènes comprenant le matériel adhérent au filtre et à la surface dans le toluène. Ajouter plus de toluène et secouer vigoureusement la Solution pour diluer la solution à une concentration assez basse ou l'asphaltène n'est pas visible sous le microscope 400X.

9) Filtrer la solution de toluène à travers un filtre de 0.22 µm.

10) Concentrer le filtrat avec un évaporateur rotatif vers un volume minimum.

**Sécher et peser les asphaltènes :**

11) Sécher les asphaltènes filtrés et le papier filtre dans une hotte pendant plusieurs jours.

Pour éviter l'oxydation, les asphaltènes peuvent être séchés dans un jet lent d'azote, bien qu'il ne fait pas partie de la procédure standard. Vérifiez le poids total des asphaltènes toutes les heures. Si le changement de poids est inférieur à 0,0001 sur 12 périodes d'une heure, les asphaltènes sont secs.

**Déterminer la quantité des asphaltènes dans le pétrole :**

12) Le poids des asphaltènes peut être déterminé en soustrayant le poids La teneur en asphaltènes est calculé par :

$$\text{La teneur en asphaltènes (g/100ml)} = \frac{\text{poids des asphaltènes (g)}}{\text{volume de pétrole brut (ml)}} \times 100$$

Le travail courant dans l'industrie pétrolière consiste à séparer le pétrole brut en quatre fractions distinctes: *Les saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes*. Parmi ces fractions lourdes, on s'intéresse dans notre travail à la fraction très lourde qu'on appelle «les asphaltènes».

## **I.2 Les asphaltènes:**

### **2.1 Définition:**

Les asphaltènes sont des corps solides brun noir, durs et cassants (Voir figure I.5), le mot asphaltène est utilisé pour la première fois en 1837, lorsque le français Boussingault l'utilise pour caractériser les bitumes provenant de l'Est de la France. Lors de la séparation des constituants de l'asphalte par distillation, le terme «pétrolènes» désigne les constituants volatils et solubles dans l'éther et «asphaltènes» désigne les solides insolubles dans l'alcool mais solubles dans l'essence de térébenthine.



*Figure I.5. Schéma d'un dépôt sonde d'asphaltène*

Selon le concept moderne, les asphaltènes de pétrole sont des fractions à poids moléculaire élevé qui sont insolubles dans les paraffines à bas poids moléculaire (n-heptane, n-pentane) mais solubles dans certains solvants aromatiques comme le toluène, la pyridine ou le benzène<sup>15</sup>.

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

**-Norme française AFNOR T 60-150:** (équivalente à la norme britannique IP 143-57 et à la norme allemande DIN 51-595): Ce sont les constituants insolubles dans le n-heptane à sa température d'ébullition, mais solubles dans le toluène chaud.

**-Norme américaine ASTM D 893-69:** C'est la fraction insoluble dans le n-pentane et soluble dans le benzène. La quantité d'asphaltènes ainsi extraite est supérieure à celle issue de

l'application de la norme française du fait que selon cette dernière, une partie des résines est classée dans la fraction asphalténique de la norme américaine.

**-Norme soviétique GOST 11858-66** : Ce sont les constituants insolubles dans l'éther de pétrole à sa température d'ébullition, mais solubles dans le benzène chaud.

Non seulement les asphaltènes représentent la fraction la moins valorisée du pétrole, mais aussi ils sont considérés comme la cause de divers problèmes parmi lesquels on peut citer d'une part leur floculation qui forme des dépôts qui obstruent les tuyauteries de production et de transport, d'autre part leur aptitude à stabiliser les émulsions. Par ailleurs, de par leur tendance à former divers types d'agrégats fractaux qui s'enchevêtrent, les asphaltènes sont directement responsables de la viscosité élevée des bruts lourds<sup>3</sup>.

## 2.2 Les résines:

Les résines sont des substances solubles dans des solvants tels que le pentane ou l'heptane mais insolubles dans le propane. La molécule est constituée d'un noyau polycyclique condensé, composé de cycles aromatiques et cyclaniques et d'hétérocycles sulfurés ou azotés. Les résines sont considérées comme homologues des asphaltènes, avec un poids moléculaire inférieur et une structure moins condensée. Les résines sont solubles dans les alcanes qui font précipiter les asphaltènes, mais sont insolubles dans l'acétate d'éthyle<sup>16</sup>. De nombreux auteurs pensent que les résines peuvent solvater les asphaltènes et stabiliser leur suspensions en solution<sup>17</sup>. Murzakov et al.<sup>18</sup> ont étudié la stabilité micellaire de mélanges (asphaltènes/benzène) et ont constaté que l'ajout de résines (2-8 % en poids) diminue la quantité d'asphaltènes précipitée par le n-heptane. Lian et al.<sup>19</sup> ont étudié la floculation au n-pentane à partir du mélange (asphaltène/toluène) et leur résultats ont confirmé la conclusion de Murzakov. Cependant, Goual et Firoozabadi<sup>20</sup> ont constaté que l'addition de résines peut augmenter la quantité d'asphaltènes précipités. Enfin, Andersen et al.<sup>21</sup> ont démontré que l'ajout de résines à une solution d'asphaltènes participe à la formation d'agrégats asphalténiques.

## 2.3 Composition et poids moléculaire des asphaltènes :

Les méthodes d'analyse principales appliquées pour déterminer la composition élémentaire d'une fraction lourde du pétrole ont été décrites par Barbelet *et al.* (1979). Speight and Moschopedis (1981), indiquent que la composition élémentaire du **Carbone** et **Hydrogène** des asphaltènes de différentes origines géographiques reste constante (% carbone = 82% ± 3%, % hydrogène = 8.1% ± 0.7%)<sup>22</sup>.

- **Hydrocarbures aromatiques et saturés:**

Contrairement à des fractions plus légères, dans lesquelles les structures hydrocarbures sont principalement aliphatique (paraffine avec un certains mono et Di-naphtènes) ou monoaromatiques, les fractions lourdes incluent les structures naphténiques et aromatiques avec plus de six cycles alkyliques. Les composés aromatiques augmentent avec le point d'ébullition, aussi bien que le nombre de cycles dans les structures. La distribution aromatique des fractions du gas-oil du vide (VGO, 350-550C) est la plupart du temps portée sur des structures incluant de 1 à 3 cycles polyaromatiques. Par contre les structures des résidus contiennent principalement de 5-6 cycles polyaromatiques<sup>14</sup>.

- **Les composés du Soufre:**

Les composés du soufre contenus dans les résidus sont semblables aux espèces du soufre dans les fractions plus légères, mais à des différentes proportions. Elles peuvent être divisées en cinq classes chimiques: **thiols, sulfures, disulfides, sulfoxyde et thiophènes**. Les quarts premiers peuvent être subdivisé en structures cycliques et acycliques, aussi bien que dans les alkyls, les aryls et les espèces dérivées par les alkyl aryl. Les thiophènes sont des structures polyaromatiques condensées avec benzo-, dibenzo-, naphtobenzo-thiophènes et d'autres structures dérivées. Dans les fractions lourdes, la majorité des espèces de soufre sont les thiophéniques suivi par des dérivés du sulfure (cyclique et acyclique). Seulement quelques types de sulfoxyde sont détectés<sup>14</sup>.

- **Les composés d'azote:**

Bien que l'azote contenu dans les bruts lourds semble être beaucoup inférieur à d'autres hétéroéléments, il y a une grande influence dans les processus d'hydrotraitement comme il induit l'empoisonnement de catalyseur. Deux classes de composés d'azote sont distinguées: **les bases et les neutres**, avec un rapport généralement inférieur à l'unité des composés basiques par rapport aux composés neutres<sup>14</sup>.

La majorité des familles basiques d'azote caractérisée dans les fractions 350°C<sup>+</sup> sont des structures quinoléines contenant 2 à 4 cycles aromatiques avec différentes configurations (péri ou catacondensée avec différents degrés d'alkylation). Parmi eux, la présence des **benzo-, dibenzo-, tetrahydro-quinoléines, et les azapyrènes** a été identifiée<sup>23</sup>.

Concernant Les structures neutres, une majorité des familles (**carbazole, benzo, dibenzo- carbazoles...**) avec différents degrés d'alkylation ont été détectées<sup>24</sup>.

La répartition des différentes familles neutre et basique est fortement liée au type géochimique d'où le pétrole est émis. La présence des structures de porphyrines est aussi

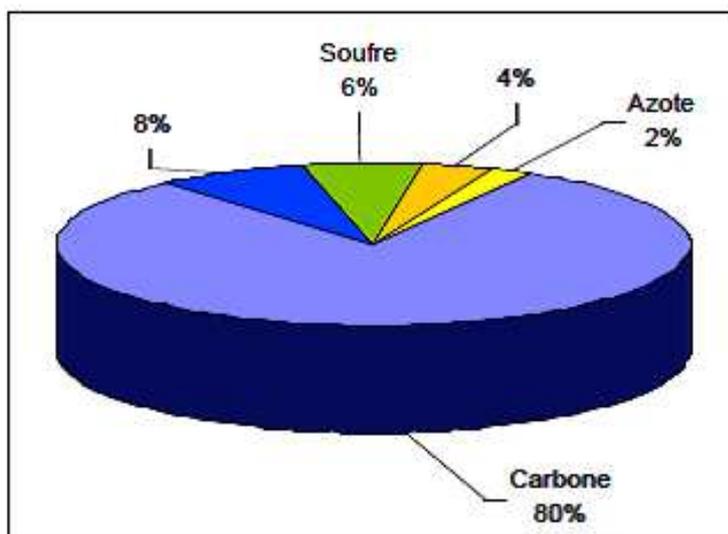
détectée dans les fractions lourdes du pétrole, dépendant du type de la matière organique. Elles sont généralement complexés par les ions du Nickel ou du Vanadium  $V=O^{25}$ .

- **Oxygène:**

Les structures oxygénées sont également présentées dans des fractions du pétrole mais en faible quantités. Principalement concentrés dans les fractions en  $350^{\circ}C^{+}$ , différentes familles ont été identifiées telles que les composés phénoliques et les fonctions carboxyles (**ester, acides carboxyliques, cétones, amides et sulfoxyde**)<sup>26</sup>.

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

à partir de cette composition moyenne, et en normalisant par rapport au composant le moins abondant, nous proposons de dire qu'une molécule d'asphaltène typique contient 1 atome d'azote, entre 1 et 2 atomes d'oxygène et de soufre, 50-75 atomes de carbone et 60-90 atomes d'hydrogène. La structure de base d'une molécule d'asphaltène a donc une masse molaire comprise entre 700 et 1100 g/mol.



**Figure I.6.** Composition élémentaire moyenne des asphaltènes.

Toutefois, il faut noter qu'on trouve dans la littérature des valeurs très variables de la masse molaire des asphaltènes, allant de 350 à 300000 g/mol. Tout d'abord parce qu'il existe, en fait une distribution des molécules contenues dans le pétrole, de taille et structure différentes, qui font partie de la définition des asphaltènes et puis à cause de l'influence à la fois de la

technique de mesure et de l'état d'association dans lequel les molécules se trouvent, qui dépend, entre autres choses, de leur concentration, de la nature du solvant et de la température<sup>27,28</sup>.

## 2.4 La Structure de la molécule d'Asphaltène :

La structure détaillée des asphaltènes est encore mal connue. Les modèles moléculaires proposés par Pfeiffer et Saal<sup>29</sup> et par Yen<sup>30</sup> concernent des structures moyennes qui sont élaborées à partir des mesures effectuées soit sur des asphaltènes solides isolés soit sur des solutions dans de bons solvants et donc dans des conditions éloignées des conditions naturelles des asphaltènes en milieu pétrolier.

### 2.4.1 Modèle de Yen :

Le modèle qui est le plus souvent utilisé, car il permet de rendre compte des facteurs structuraux déterminés par une variété de méthodes physico-chimiques, est le modèle de Yen. En 1967, Yen<sup>30</sup> a proposé un modèle de micro et de macrostructures asphalténiques qui permet de tenir compte de la capacité des asphaltènes à former des agrégats au sein d'un brut.

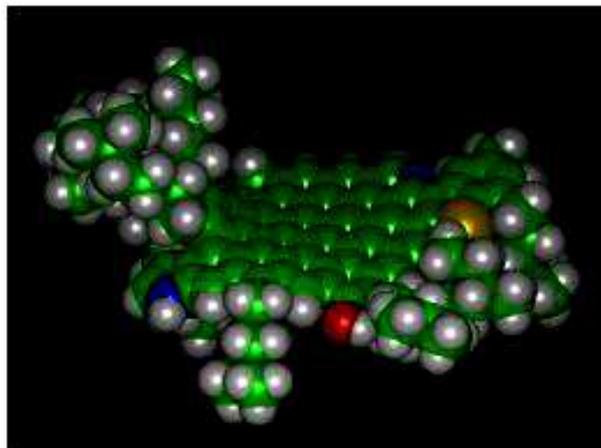
#### 2.4.1.1 Microstructure :

L'élément de base de la microstructure (motif élémentaire ou molécule) des asphaltènes est un feuillet constitué de cycles aromatiques condensés portant des chaînes aliphatiques, des cycles naphthéniques ou encore des hétéroatomes. Le nombre moyen de cycles varie de 4, dans les systèmes les plus simples, à 20 dans les systèmes les plus complexes<sup>31</sup>. Les chaînes aliphatiques attachées aux cycles aromatiques sont constituées en moyenne de 4 à 6 atomes de carbone. La masse molaire est de l'ordre de 500 à 1000g/mol et sa taille est de l'ordre du nanomètre comme schématisé sur la figure I.7<sup>32</sup>.

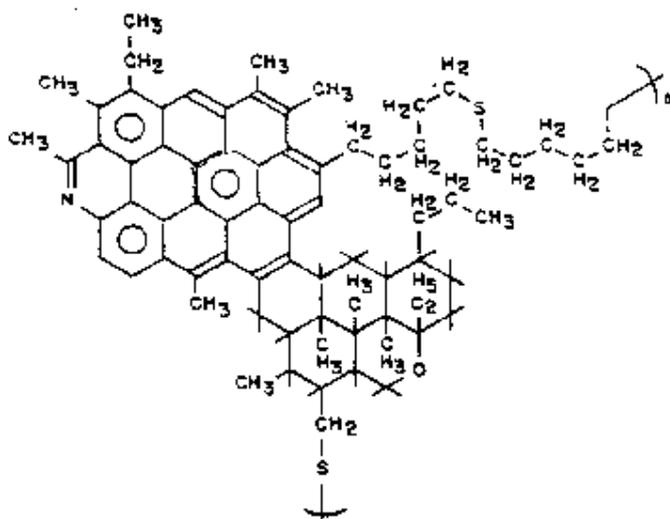
L'empilement de quelques feuillets constitue **une particule** élémentaire (figure I.8(a)) qui par auto-association conduit à la formation de micelles (figure I.9(c)). L'analyse par diffraction des rayons X a permis de déterminer la distance interfeuillet ainsi que la hauteur totale d'une particule et d'en déduire que chacune contient de 3 à 5 feuillets et que sa taille est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres comme indiqué sur la figure I.8(b).

Reerink<sup>33</sup>, en associant des mesures de viscosité à l'ultracentrifugation, et en utilisant un modèle de particule ellipsoïdale, propose une épaisseur de 1nm, et un diamètre compris entre 7 et 11 nm pour les particules d'asphaltènes. Ces résultats ont été confirmés par microscopie électronique<sup>34</sup>. D'autres auteurs<sup>35</sup> sont parvenus à définir la forme des particules d'asphaltènes du brut Safaniya par (**D**iffusion de **N**eutrons au **P**etit **A**ngle, **DNPA**) et trouvent

qu'elles ont la forme de disque mince, de diamètre compris entre 8 et 20 nm, et d'épaisseur à peu près constante et inférieure à 1 nm.



a) feuillet de particule d'asphaltènes<sup>36</sup>



b) Feuillet aromatique<sup>37</sup>

Figure I.7. Microstructure des asphaltènes d'après le modèle de Yen (Feuillet)

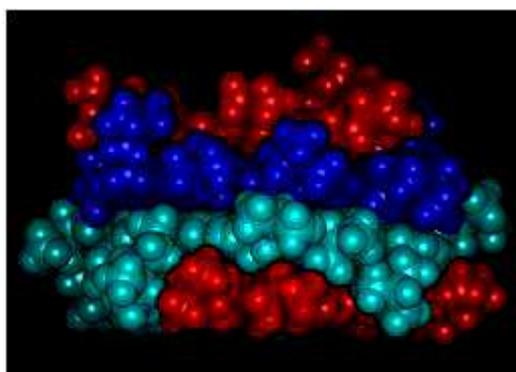


Figure I.8a. Une particule d'asphaltène<sup>36</sup>.

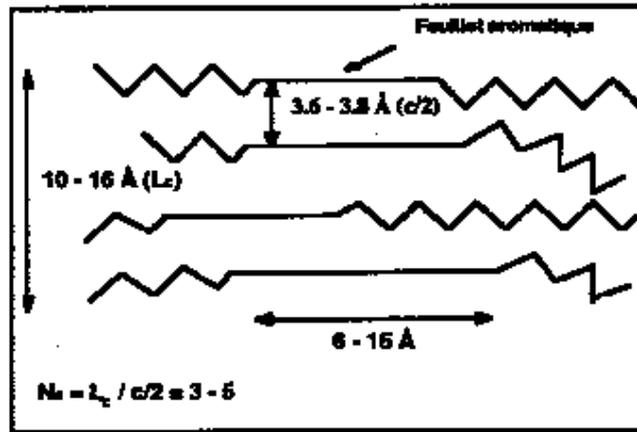


Figure I.8b. Microstructure des asphaltènes<sup>37,14</sup>.

2.4.1.2 Macrostructure :

L'agrégation de micelles d'asphaltènes conduit à la formation de structures supramoléculaires qui contiennent plus d'une centaine de monomères et dont la masse est de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  u.m.a (figure I.9(d)). En dehors des forces de Van der Waals, différentes interactions vont assurer la cohésion entre les structures et sont de type :

- $\pi$  donneur/ $\pi$  accepteur.
- liaison d'hydrogène.
- aliphatique entre chaînes latérales.
- liaison dative entre métaux et groupements aromatiques.

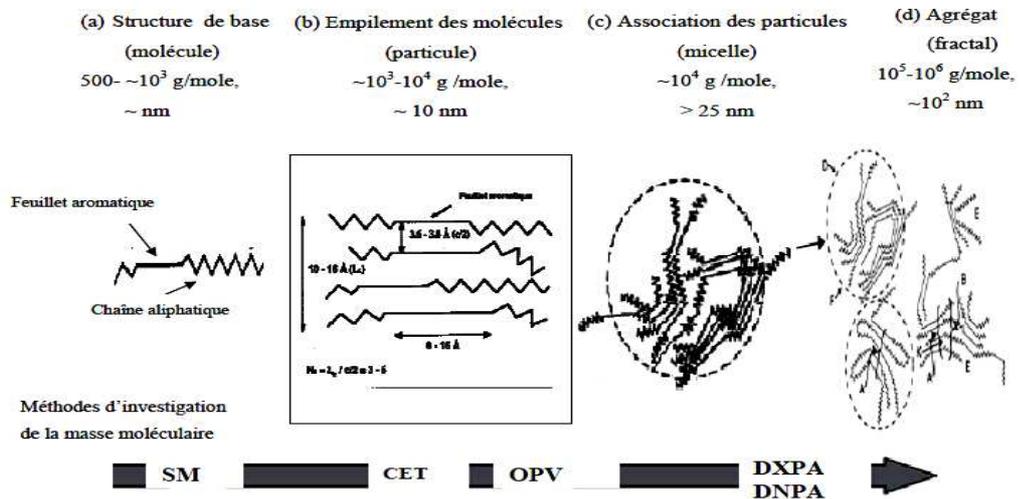
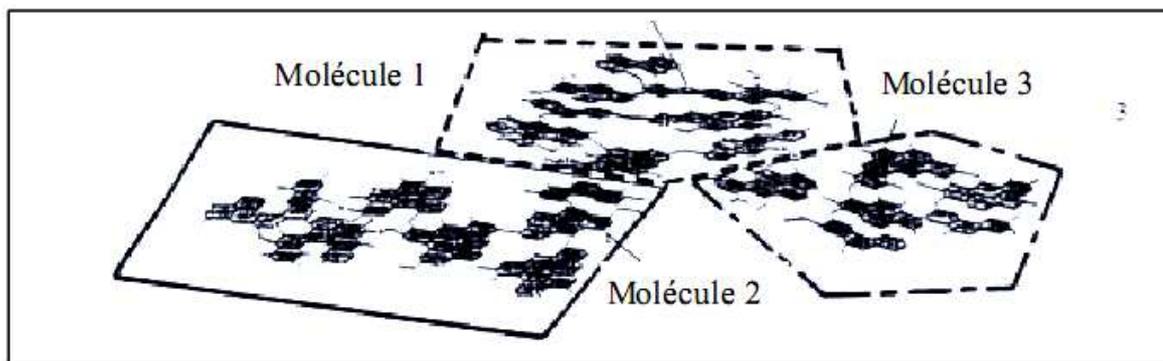


Figure I.9. Structure des asphaltènes selon le modèle de Yen: (a), (b) et (c) microstructure; (d) macrostructure. Les domaines des masses molaires mesurées par différentes techniques en fonction de l'état d'agrégation sont indiqués<sup>14,37</sup>.

Des travaux récents<sup>33,35,37,38</sup> ont apporté certains raffinements à ce modèle sans pour autant le changer de façon significative en considérant que la structure tridimensionnelle décrite par

Yen est formée par des molécules d'asphaltènes de forme plane (lamelles) qui ont tendance à se replier sur elles-mêmes. Une représentation d'une association entre trois lamelles d'asphaltènes Safaniya est donnée sur la figure I.10, ce processus d'agrégation des asphaltènes s'apparente à un modèle fractal bidimensionnel<sup>37</sup>.



**Figure I.10.** Modèle bidimensionnel de particules d'asphaltènes Safaniya associées en solution<sup>35</sup>

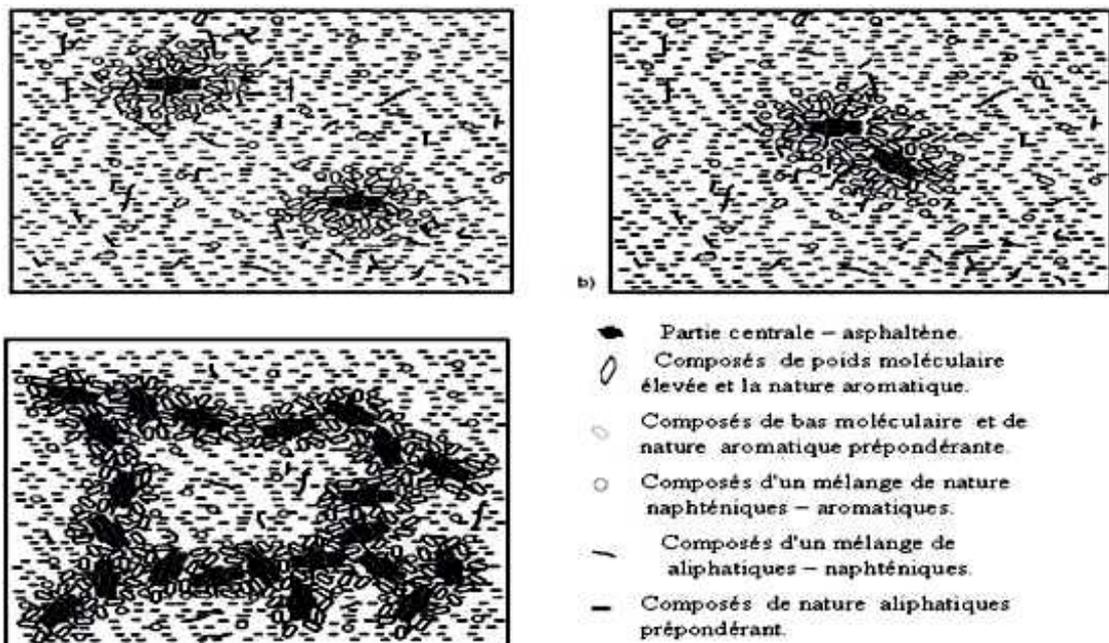
Il faut noter que les critiques adressées au modèle de Yen, tiennent au fait que les mesures physico-chimiques sur lesquelles il se fonde, ont été réalisées sur des asphaltènes séparés et à l'état solide, alors que les propriétés physico-chimiques sont susceptibles d'être d'une autre nature dans le milieu hydrocarboné complexe qui les solubilise et qui nous intéresse.

#### 2.4.2 Modèle de Saal & Pfeiffer :

En 1940, Pfeiffer et Saal ont proposé un modèle d'organisation des asphaltènes dans le pétrole schématisé sur la figure I.11.(b). Selon ces auteurs, les asphaltènes forment des entités micellaires entourées par les résines qui les stabilisent, et par certains autres constituants du brut comme les aromatiques et les naphthéno-aliphatiques. Ils ont suggéré qu'il existe une variation continue (ou gradient) entre les entités les plus polaires (les asphaltènes) et les entités les moins polaires (les aliphatiques). Lorsque la quantité de résines diminue, les forces attractives deviennent prépondérantes, ce qui entraîne une association des micelles entre elles et confère au milieu une structure de type gel. Leontaritis<sup>39</sup>, tout en restant dans l'esprit du modèle de Pfeiffer, a justifié la stabilité des agrégats asphalténiques en solution à l'aide des arguments empruntés à la théorie de la stabilité des solutions colloïdales. Ainsi, il a expliqué la formation d'un continuum asphaltène-résine-huile, par un équilibre entre les forces attractives et répulsives dues aux effets stériques et aux charges électriques. Dans ce modèle, un rôle prépondérant dans la stabilisation des asphaltènes en solution est attribué aux résines. En effet, l'évolution de la structure asphalténiques

dépendrait du rapport entre les quantités d'asphaltènes et de résines<sup>29,40</sup>. Si la proportion en résines est suffisamment importante pour entourer toutes les particules d'asphaltènes, ces dernières sont stabilisées. Si cette proportion est trop faible, le système est instable et les micelles s'associent pour former de gros agrégats qui peuvent flocculer et précipiter, éventuellement. L'explication généralement admise est que le degré d'aromaticité et la proportion en hétéroatomes dans les résines jouent un rôle important dans la capacité de ces substances à favoriser la solubilisation des asphaltènes dans une huile. Ainsi, si les résines ajoutées sont moins aromatiques que les résines originales, les asphaltènes ne se dispersent pas.

Par contre, les résines d'égale aromaticité et pourvues d'une haute teneur en hétéroatomes ont des propriétés dispersantes supérieures. Les résines sont supposées s'associer aux asphaltènes par l'intermédiaire d'interactions de type donneur-accepteur. Les sites d'interactions pourraient être les sites structuraux similaires dans les résines et les asphaltènes d'un même brut. Ceci explique pourquoi souvent on ne peut pas disperser les asphaltènes d'un brut donné par des résines récupérées d'un autre brut<sup>41,42</sup>. Ce modèle est toutefois partiellement remis en cause du fait que dans nombre de cas les asphaltènes peuvent être stabilisés dans le pétrole en absence de résines.



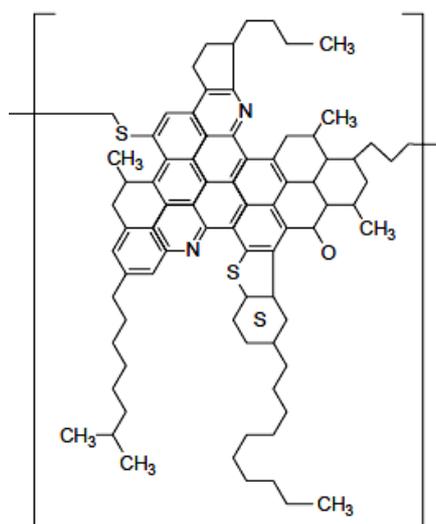
**Figure I.11.** Modèle de la structure de pétrole proposé par Pfeiffer et Saal (1940) des molécules d'asphaltènes dans leur milieu naturel (bitume) :

a) asphaltènes peptisés      b) agrégats      c) formation du gel.

### 2.4.3 Image de la molécule 'Asphaltène' :

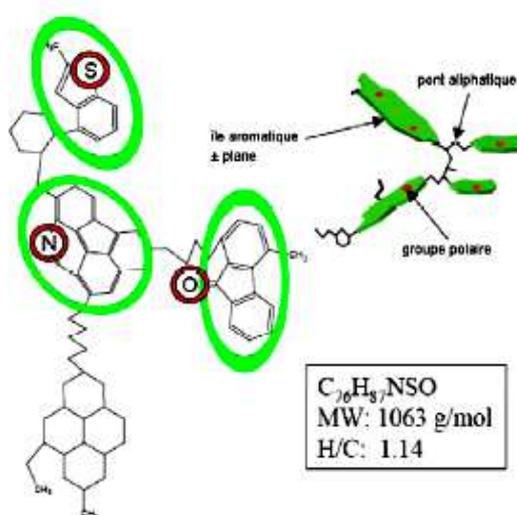
#### 2.4.3.1 D'après Bunger et Li 1981 :

Plusieurs auteurs ont proposé l'image d'une molécule d'asphaltène par différentes techniques de caractérisation. Ces dernières peuvent être utilisées pour décrire globalement les asphaltènes comme des molécules formées à partir des anneaux aromatiques condensés contenant la plupart des hétéroatomes et portant des chaînes alkyls. Ce modèle a été proposé par *Bunger et Li 1981* à partir du pétrole brut vénézuélien. D'autres auteurs proposent quatre molécules d'asphaltènes: Deux correspondant à des bruts stables et les deux autres à des bruts instables.



**Figure I.12.** Molécule d'asphaltène (modèle de Bunger et Li 1981)<sup>14</sup>.

#### 2.4.3.2 D'après Yarranton :



**Figure I.13.** Molécule d'asphaltène d'après Yarranton<sup>3</sup>

On constate à partir de ceci que l'instabilité du pétrole brut ne peut pas être prévu seulement par la composition chimique de ses fractions mais à partir des dépôts. C'est une initiation pour l'étude de la caractérisation des asphaltènes en solution. Les paramètres utilisés sont: la masse molaire, la polydispersité (par masse ou taille) et l'état d'agrégation<sup>43</sup>.

#### 2.4.3.3 D'après Murgich, 2003 :

Pour la caractérisation des produits chimiques déduit de différentes techniques analytiques, ces dernières peuvent être utilisées pour proposer des modèles structuraux des molécules moyennes (résines, asphaltènes). Des logiciels donnant trois représentations dimensionnelle ont été développée. Il était démontré que chaque structure ne peut pas représenter seulement par un seul modèle moléculaire. Autrement montrent que, pour une représentation moléculaire il s'agit de six modèles moléculaires. À partir de toutes les études, on peut décrire les asphaltènes par deux modèles moyens :

➤ **Modèle continental** : la structure moléculaire illustrée sur la figure I.14.a se compose d'un large noyau aromatique condensé entouré de chaînes aliphatiques, comme cela a été montré à travers des mesures de diffractions des rayons X et de la fluorescence dépolarisée. Les interactions entre les monomères « continentaux » peuvent conduire à un paquet dense supramoléculaire à travers l'empilement des noyaux aromatiques.

➤ **Modèle archipelago** : propose une structure en clusters de groupes polyaromatique condensés comportant de 2 à 5 noyaux liés par des chaînes latérales aliphatiques courtes et contenant probablement des ponts d'hétéroatomes polaires, ainsi qu'on peut le voir sur la figure I.14.b

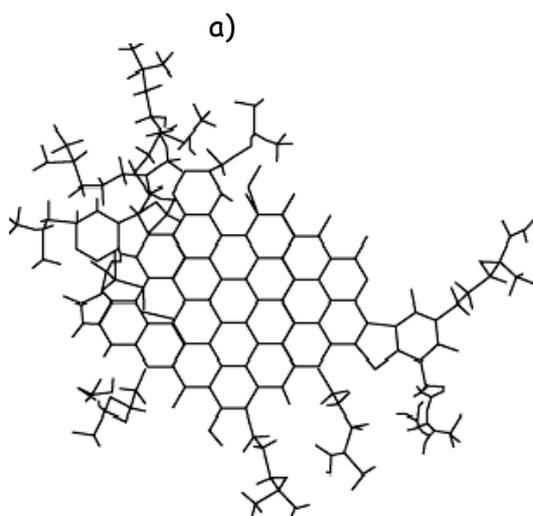
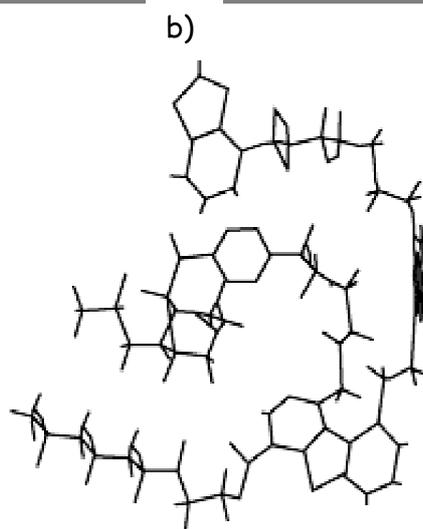


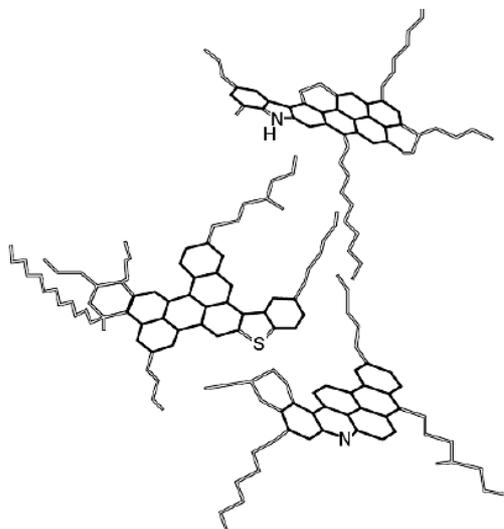
Figure I.14.a. Modèle continental<sup>44</sup>



**Figure I.14.b.** Modèle archipelago<sup>44</sup>

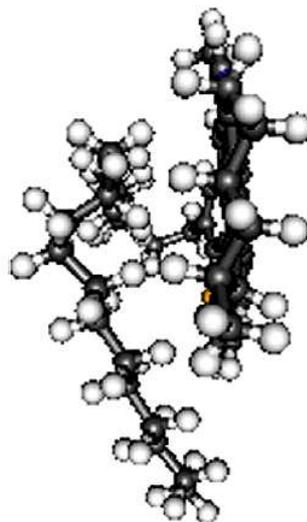
#### 2.4.3.4 Autres structures :

Récemment, Groezin et Mullins<sup>45</sup> ont suggéré des structures correspondant à un poids moléculaire moyen de 750 g/mol (molécules plus petites que celles de Strausz et al.), qui possèdent en moyenne 7 noyaux aromatiques condensés et des chaînes hydrocarbonées aux périphéries, non interconnectées, avec un diamètre qui varie entre 10-20 Angströms<sup>46</sup>. La Figure I.15 montre trois molécules de ce type.



**Figure I.15.** Molécules d'asphaltènes, d'après Groezin et Mullins

Une autre structure moléculaire d'asphaltène d'un pétrole brut mexicain de type Maya obtenue par une méthode s'appelle "Mécanique Moléculaire"<sup>47</sup>



*Figure I.16. Modèle de structure moléculaire pour asphaltène du pétrole mexicain de type Maya*

## 2.5 Groupe Moléculaire:

Plusieurs études ont été faites à l'institut français du pétrole (IFP) sur la structure des asphaltènes par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ( $H^1$ ) et du carbone ( $C^{13}$ )<sup>48,49</sup>.

La Résonance Magnétique Nucléaire du  $C^{13}$  peut être utilisée pour caractériser les groupes moléculaires  $CH_3$ ,  $CH_2$ , et  $CH$  appartenant aux chaînes aliphatiques et groupes moléculaires  $CH$ ,  $CH$  substitué,  $C$  condensé appartenant aux anneaux aromatiques. Grâce à ces groupes, il est possible de produire une image de la structure des asphaltènes<sup>50</sup> et estimer les quantités thermodynamiques des fractions<sup>51</sup> en utilisant les corrélations basées sur le concept de la contribution du groupe.

D'autres méthodes ont été faites pour caractériser la structure des asphaltènes par:

- Méthodes chimiques.
- Méthodes de diffusion telle que la diffraction du rayon X<sup>52</sup>.
- Méthodes de décomposition thermique.

## 2.6 Détermination de la masse molaire :

Pour confirmer l'idée de la masse molaire des asphaltènes, selon la littérature, les méthodes de mesure qui permettent de travailler en milieu très dilué, et donc qui évitent la formation d'agrégats, tendent à montrer que la molécule d'asphaltène « élémentaire » possède une masse molaire comprise entre 500 et 1000 g/mol<sup>3</sup>.

Vellut *et al.* (1998) ont publié une revue bibliographique de différentes techniques pour mesurer les masses molaires des macromolécules. Ils distinguent entre **les méthodes**

**thermodynamiques colligatives.** (La propriété étudiée dépend de la concentration du soluté pour les solutions diluées) tel que: l'osmométrie de pression vapeur (tonométrie), la cryométrie, l'ébulliométrie, l'osmométrie (pression osmotique), et Viscosimétrie, les méthodes de séparation (la chromatographie d'exclusion par taille (SEC)), l'ultracentrifugation, l'ultrafiltration) et **les méthodes spectroscopiques.**

Plusieurs équipes dans l'Institut Français du Pétrole (IFP) ont développé des techniques expérimentales pour déterminer les masses molaires des fractions pétrolières lourdes. Plusieurs méthodes de mesures thermodynamiques ont été développées. En 1995, Blondel Telouk *et al* ont développé un appareil basé sur la baisse dans la pression vapeur, quand on ajoute un soluté à un solvant. C'est le principe de **Tonométrie.**

Vellut *et al.* (1998) ont développée un autre appareil basé sur une méthode d'ébulliométrie différentielle; dans le cadre de la thèse de Vellut, les masses molaires moyennes d'environ trente fluides pétroliers ont été mesurées dans le toluène (les huiles du réservoir, les résidus de distillation atmosphériques, les fractions pétrolières telles que: les saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes). (Le pourcentage du poids de soluté de 0.1 à 1 %, à une préparation de 48 heures avant). Les incertitudes expérimentales obtenues sont estimées à  $\pm 2$  %. Les intervalles de la masse molaire déterminée sont les suivants :

- ❖ Pour les huiles du réservoir  $\Rightarrow$  600 - 700 g /mol.
- ❖ Pour les saturés  $\Rightarrow$  450 - 550 g /mol.
- ❖ Pour les aromatiques  $\Rightarrow$  500 - 600 g /mol.
- ❖ Pour les résines  $\Rightarrow$  550 - 650 g /mol.
- ❖ Pour les asphaltènes  $\Rightarrow$  700 - 3000 g /mol.

Il y a une autre technique pour déterminer les masses molaires des asphaltènes, des résidus et influence des processus d'hydro-conversion tel que la chromatographie d'exclusion par taille. Merdrignac *et al.* 2004 ont démontré que cette technique, aussi bien que convenable pour la détermination absolue des masses molaires de ces composés. Elle peut être utilisée pour comparer les distributions de masses molaires sous des conditions analytiques données.

### 2.7 Image des asphaltènes en solution:

L'hypothèse de la structure de type micellaire qui a été proposée pour la première fois par Pfeiffer et Saal en 1940, Ils ont suggéré que les asphaltènes forment le centre d'une micelle péptisée par les maltènes. Par l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales. Yen en 1981, a proposé une image plus précise des asphaltènes en solution, dans ce cas, les asphaltènes se combinent pour former les particules élémentaires qui combinent à leur tour

pour former une micelle. Ce modèle a été confirmé dans plusieurs publications: Sheu et Storm (1995); Espinat *et al.* (1998), Savvidis *et al.* (2001). La structure colloïdale est l'une des images souvent utilisées pour représenter les asphaltènes dans les solutions colloïdales, elles sont définies comme étant des particules de taille entre la balance moléculaire et le micron, dispersées dans un solvant par un mouvement brownien. Les colloïdes peuvent être représentés par des entités statistiques avec plusieurs paramètres macroscopiques. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour caractériser le comportement colloïdal des solutions d'asphaltènes. On peut décrire trois parmi ces techniques qui ont été utilisé récemment à l'IFP<sup>43</sup> :

- **Diffusion aux petits angles :**

C'est une technique puissante qui peut être utilisée pour déterminer la structure des colloïdes d'une échelle nanométrique à une autre submicronique. Les sources de radiations utilisées sont: les rayons X (**D**iffusion de rayon **X** au **P**etit **A**ngle, DXPA), les neutrons (**D**iffusion de **N**eutrons au **P**etit **A**ngle, DNPA) et la lumière visible. Puisque les asphaltènes sont des matériaux absorbants, ces techniques sont limitées pour diluer les solutions d'asphaltènes. Le principe utilisé dans ces techniques consiste à mesurer l'intensité des radiations diffusées en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  et l'angle d'observation  $\theta$  qui définit le vecteur d'onde  $Q$  selon :

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (\text{I.2})$$

Barré et al 1997 ont démontré que les spectres expérimentaux de diffusion pourraient être reproduits en utilisant différentes distributions colloïdales (**sphère, disque, ellipse...**).

- **Microscopie électronique :**

C'est une technique excellente pour étudier la structure des échantillons. Puisque l'échantillon doit être maintenu à très faible pression ( $10^{-5}$  torr) quand on utilise des faisceaux d'électrons, cette technique est limitée aux solides. Avec des suspensions, l'évaporation du liquide a mené à un changement dans la structure de l'échantillon. Cette approche a été utilisée par Espinat où il indique la structure fractale des résidus asphalténiques dans le mélange (n-C<sub>7+</sub> toluène).

- **Viscosimétrie :**

C'est la troisième méthode pour caractériser les colloïdes. La viscosité intrinsèque est une propriété typiquement colloïdale. Elle reflète l'effet des particules submicroniques présentées dans un solvant homogène et newtonien. Les résultats expérimentaux obtenus par la

viscosimétrie indiquent que la viscosité est une fonction linéaire de la fraction du volume d'asphaltène, à condition qu'il reste au-dessous 2-3 %, et qu'il augmente beaucoup plus rapidement dès que la fraction de volume d'asphaltène dépasse 7-8 %. Donc, Dans l'état dilué, il existe une région où la viscosité relative  $\eta_r = \eta/\eta_0$  le rapport entre la viscosité de solution et la viscosité du solvant est linéaire dépendante de la fraction particulaire de volume. La viscosité intrinsèque s'écrit sous la forme suivante :

$$[\eta] = \lim_{\varphi \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_r - 1}{\varphi} \right) \quad (I.3)$$

Plusieurs interprétations ont été proposées pour expliquer les valeurs obtenues (Reerink, 1973). Ils donnent une image géométrique des particules d'asphaltènes (des sphères solvatées, des ellipses, etc.).

En ce qui concerne la modélisation de ces structures colloïdales, on peut trouver dans la littérature plusieurs modèles déterminant la cinétique d'agrégation d'asphaltène par exemple; **RLCA**; modèle qui suppose qu'une limitation existe par l'intermédiaire d'une barrière potentielle et **DLCA**; modèle qui suppose que l'agrégation est contrôlée par la diffusion de particules.

Les micelles, exemples des colloïdes agrégés, de taille finie, forment un cas spécial des systèmes colloïdaux. La formation de la micelle dépend des conditions extérieures (température-concentration ou nature chimique du solvant), quand les molécules montrent la dissymétrie chimique avec une partie lyophile et une autre lypophile.

Aux faibles concentrations, ces molécules sont séparées les unes des autres, considérant qu'à fortes concentrations, elles forment des structures complexes connues par le nom « **micelles** ». La transition entre ces deux régimes est définie par la concentration micellaire critique (CMC).

Pour cela, Leon *et al.*(1999) ont mesuré les concentrations critiques de micelles des solutions d'asphaltènes dans différents solvants (cyclohexane, tétrahydrofurane, tétrachlorure de carbone) de 1 à 18.6 g/l. Ils prouvent que les concentrations de micelles les plus élevées sont trouvées dans les asphaltènes extraits à partir des bruts stables, indépendamment du solvant utilisé. Andersen et Birdi (1991) démontrent que les résines ajoutées au milieu asphaltène/solvant participent à la formation des micelles et ne sont pas impliquées comme Co-solvant<sup>43</sup>.

## 2.8 Caractérisation physico-chimique des fractions pétrolière :

Les asphaltènes étant la fraction lourde d'un brut après l'ajout d'un grand excès de n-alcane (au moins 40 volumes par volume du fluide, Speight and Moschopedis 1981. Ancheyta *et al.* (2002) ont montré que la quantité d'asphaltènes précipitée varie avec le solvant ajouté, elle devient constante après que le rapport solvant/pétrole atteint 40 ml/g. Elle peut aussi varier avec la longueur des chaînes alkylées utilisées. (Hotier et Robin, 1983; Corbett et Petrossi, 1978; Mitchell et Speight, 1973) ont démontré que la quantité d'asphaltènes précipités change très peu pour les *n*-alcane plus lourds que *n* - heptane et augmente de manière significative pour les alcanes les plus courts. Le pétrole désasphalté est connue sous le nom de « **maltènes** » et contient des résines, considérées d'être les agents peptisés des asphaltènes<sup>7,53</sup>. Les résines peuvent également être séparées à partir des maltènes par l'adsorption<sup>54</sup>. Dans tous les cas, les asphaltènes peuvent être caractérisés par la détermination :

- Des fractions de masses des composés C, H, O, N, (Szewczyk *et al.*, 1996) et les différents hétéroatomes par l'analyse élémentaire.
- Leurs groupes moléculaires par méthode de **RMN** de carbone 13 (C<sup>13</sup>).
- Leurs masses molaires par différentes méthodes<sup>46</sup>.

### 2.8.1 Caractérisation chimique :

L'information sur la composition chimique et les groupes fonctionnels principaux contenus dans les fractions lourdes du pétrole peuvent être obtenus par l'utilisation des techniques de la caractérisation chimique, les méthodes les plus généralement utilisées sont :

#### ❖ **PY/GC-MS (Pyrolyse/Chromatographie de Gaz-Spectrométrie de Masse):**

Elle est connue comme une technique qualitative ou semi quantitative selon le calibrage sélectionné utilisé. On peut obtenir une information sur la composition générale des asphaltènes (Nali *et al.*, 1994), des produits hydrocraqué, et les résidus<sup>55</sup>.

Les produits de pyrolyse sont directement analysés par GC/MS et/ou FID (détecteur d'ionisation du champ). Le seul inconvénient de cette technique est la difficulté de relier les fragments de pyrolysate à la structure originale des composés. Les résultats obtenus montrent que la maturité thermique serait inversement proportionnelle à la masse moléculaire des pyrolysates et des asphaltènes originaux<sup>56</sup>. Ceci confirmerait que les asphaltènes sont préparés à partir d'un mélange complexe polydispersé des molécules polyaromatiques et naphthéniques liées avec les ponts aliphatiques et substitués par les chaînes aliphatiques courtes<sup>57,58</sup>.

❖ **HPLC (la chromatographie liquide à haut performance) :**

L'utilisation de cette méthode à laquelle la plupart des détecteurs peuvent être couplé comme (**IR,UV,MS.....**), ce qui est intéressant pour l'analyse des hydrocarbures polyaromatiques des produits lourds. Cependant, pour la plupart il doit être utilisé dans une phase normale, à cause de la solubilité du composé et la compatibilité avec les solvants. Les appuis dérivés sont classiquement utilisés couplé avec le détecteur **UV**, les longueurs d'onde choisies sont :

Pour 1-3 cycles aromatiques  $\Rightarrow \lambda < 300 \text{ nm}$

Pour 4-7 cycles aromatiques  $\Rightarrow \lambda > 300 \text{ nm}$ <sup>59,60</sup>.

❖ **RMN (Résonance Magnétique Nucléaire de  $C^{13}$  et  $^1H$ ):**

Les deux techniques ont été utilisées pour obtenir l'information structurale sur les échantillons<sup>61,62</sup>. Trois types de proton peuvent être distingués:

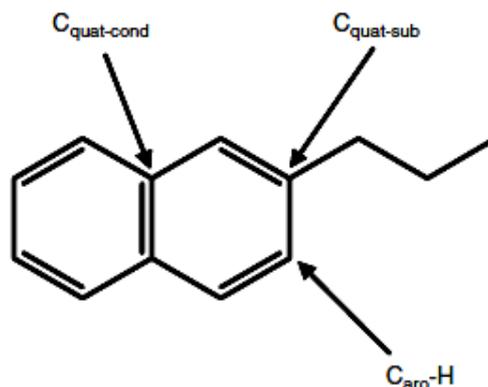
- Les protons aromatiques ( $H_{aro}$ ).
- Les protons localisé en  $\alpha$  d'un cycle aromatique ( $H_{\alpha}$ )
- Les protons placé en  $\beta$  et  $\gamma$  d'un cycle aromatique ( $H_{\beta}$  et  $H_{\gamma}$ ).

Avec RMN de  $C^{13}$  (carbone 13), deux types majeur de carbone comme les aromatiques et les aliphatiques doivent être distinguées. Néanmoins, à partir des spectres RMN on peut obtenir ce qu'on appelle le facteur d'aromaticité (le rapport entre le nombre des aromatiques et le nombre total de carbone), aussi bien que la quantitation des carbones aromatiques et aliphatiques, plusieurs paramètres structuraux peuvent être calculés comme:

- Quantification des carbones aliphatiques:  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ , et  $C_{quat}$  (carbone quaternaire)
- Quantification des carbones aromatiques:  $C_{aro-tot}$ ,  $C_{quat}$  (quaternaire condensé+carbones substitué) ( $C_{quat} = C_{quat-cond} + C_{qua-sub}$ ) et  $C_{aro-H}$  (Figure I.17)
- Les rapports aromatique ( $C/H$ ) et aliphatiques ( $C/H$ ).

- Indice de substitution  $SI = \frac{C_{quat-sub}}{C_{aro-tot} - C_{quat-cond}}$

- Indice de condensation  $CI = \frac{C_{aro-tot} - C_{quat-cond}}{C_{aro-tot}}$



*Figure I.17. Illustration des différents types de carbones aromatique.*

Certains paramètres sont utilisés pour déterminer la structure des fractions étudiées en tenant compte des caractères aliphatiques, aromatiques alkylés ou aromatiques polycondensés, le nombre de cycles aromatiques aussi bien que la longueur des chaînes alkylées.

❖ **FTIR (Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier) :**

En comparant avec d'autres techniques, cette technique quantitative (équation de Beer Lambert) est utilisée pour obtenir l'information détaillée sur les distributions des groupes fonctionnels des produits lourds ( $\text{CH}_n$ , OH, NH, et différentes fonctions de CO)<sup>63,64</sup>. Ces derniers peuvent être caractérisés en termes d'oxydation, d'aromaticité, d'aliphaticité, ramification, de la longueur des chaînes alkylées et substitution<sup>65</sup>. Plusieurs exemples ont été traités comme: La caractérisation des résidus, des fractions d'asphaltènes et de résines de différentes polarités<sup>66,67</sup>.

Le choix du solvant utilisé pour les expériences est important, puisque l'état d'agrégation des molécules pourrait être réduit au minimum ou maximum. La quantification des groupes absorbants dans des parties plus étroites peut être alors plus précise<sup>68</sup>.

❖ **XPS (Spectroscopie de Photoélectron de Rayon X), EXAFS (Structure prolongée de Rayon X), XANES (Absorption de Rayon X Près de la Spectroscopie De Bord):**

Ces techniques sont utilisées pour obtenir l'information sur l'environnement et les fonctionnalités chimiques du soufre, de l'azote et des métaux.

Les données sur la structure électronique de l'élément chimique S ou N sont mesurées par l'analyse XANES. Ceci donne une information sur le degré d'oxydation des éléments étudiés, ou sur la présence des groupes fonctionnels qui peuvent modifier leur structure électronique. L'analyse d'EXAFS est la plus consacrée à la mesure de la structure atomique locale dans la limite des distances interatomique, nature et nombre de voisins. XPS est une

analyse globale donnant l'accès au degré d'oxydation aussi bien que la fonctionnalisation des éléments.

Les études décrites dans la littérature ont montré que lorsqu'on applique XANES aux asphaltènes, cette technique convient pour différencier différentes formes chimiques à partir du soufre (alkyl, disulfure) et les espèces oxydés (sulfoxide, sulfone, sulfonate and sulfate)<sup>69,70</sup>. Le même travail a été effectué sur des composés azotés où les structures pyridinique et pyrrolique ont été différenciées<sup>71</sup>. Les composés de nickel et vanadium ont été également étudié par les techniques d'EXAFS et XANES<sup>25</sup>.

### 2.8.2 Caractérisation colloïdale :

Cette caractérisation est utilisée pour étudier la dispersion des entités de fractions lourdes, telles que les asphaltènes par exemple, Comme les macromolécules dans un bon solvant ou dans leur milieu naturel, comme il a été montré par quelques auteurs (Tissot, 1981; Speight *et al.*, 1985), des variations significatives dans la mesure du poids moléculaire sont observées dans la littérature, dépendant de la technique qui a été utilisée (Tableau I.1). Ces résultats peuvent être expliqués selon plusieurs raisons:

- **La polydispersité des asphaltènes:** les asphaltènes forment un mélange hétérogène de molécules de polydispersité élevée en termes de la taille et de la composition chimique<sup>72</sup>. Pour les systèmes polydispersés, plusieurs poids moléculaires moyens peuvent être définis:

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad M_{z+n} = \frac{\sum N_i M_i^{3+n}}{\sum N_i M_i^{2+n}}$$

$N_i$ : nombre de molécules de  $M_i$  poids moléculaire;

$M_i$ : poids moléculaire en g/mol;

$M_n$  et  $M_w$  sont respectivement le poids moléculaire moyen en nombre et en poids

$M_z$  et  $M_{z+n}$  sont les poids moléculaire moyen d'un ordre élevé.

Technique	Poids moléculaire (g/mol)
Ultracentrifugation	300 000
Pression osmotique	80 000
Ultrafiltration	80 000-140 000
Élévation du point d'ébullition	2500-4000
Dépression du point de congélation	600-6000
Osmométrie de pression vapeur	1000-8000
Viscosité	900-50 000
Diffusion de la lumière	1000-4000

*Tableau I.1. Exemples de poids moléculaire moyen des asphaltènes à partir différentes mesures de bruts par plusieurs techniques (à partir Speight et al., 1985)*

- **Les associations moléculaires:**

Dans une solution, ces entités d'asphaltènes peuvent s'associer pour former des agrégats. Les conditions de fonctionnement telles que la concentration d'asphaltène, la température et l'influence du solvant sur cette formation des agrégats. Pour des concentrations (très faibles), une dissociation plus au moins complète des agrégats donnant une augmentation des molécules élémentaires d'asphaltènes, a été suggéré. Quelques auteurs ont comparé ce comportement aux formations des micelles sous une certaine concentration micellaire critique (CMC) comme connu pour les molécules surfactants dans la solution<sup>21,73,74</sup>.

Basons sur les titrations calorimétriques, d'autres collaborateurs ont montré que l'auto-association des asphaltènes peut se produire étape par étape indépendamment de CMC. Il n'ya pas de formation de micelles, mais il ya une formation d'agrégats de molécule de taille colloïdale<sup>75,76,77</sup>. Différentes techniques sont utilisées pour la recherche macrostructurale des asphaltènes en solution tel que:

- **PFG-RMN de H1 (Pulsed Field Gradient Spin-Echo 1H NMR):**

Le coefficient d'autodiffusion **D** est un paramètre important donnant une information sur l'état d'agrégation et du poids moléculaire des espèces étudiées dans une solution<sup>78,79</sup>. Cette technique peut être appliquée pour des systèmes complexes comme les composés asphalténiques<sup>80</sup>. PFG-<sup>1</sup>H NMR est utilisée pour obtenir une information sur la géométrie des particules d'asphaltènes en mesurant la densité des asphaltènes ou du solvant<sup>81,82</sup>. Des résultats montrent que le coefficient de diffusion moyen **D** tend à diminuer quand la concentration des asphaltènes en solution augmente<sup>83,84</sup>, ceci dû aux effets d'obstruction qui

sont rationalisés par la structure non sphérique. Il est proposé que les particules d'asphaltènes aient la forme d'un disque<sup>85</sup>.

## 2.9 Mécanisme d'agrégation :

Il est généralement admis que le mécanisme d'agrégation des asphaltènes est principalement gouverné par les forces de Van der Waals, les interactions électrostatiques entre les charges moléculaires, les liaisons hydrogène entre les entités polaires et les interactions stériques répulsives<sup>75</sup>. Des études récentes<sup>86,87</sup> suggèrent cependant, comme mentionné, auparavant, que l'agrégation des asphaltènes est plutôt dirigée par des forces plus fortes telles que les interactions entre les hétéroatomes polaires et les liaisons  $\pi$  des entités aromatiques. Par contre, les interactions faibles comme celles de Van der Waals sont responsables de la précipitation des asphaltènes<sup>86</sup>. Bien que l'existence d'interactions intermoléculaires conduisant à l'agrégation des asphaltènes soit généralement acceptée, la controverse demeure à propos de l'orientation des hétéroatomes, des chaînes alkyles, et des cycles aromatiques dans la molécule<sup>88</sup>.

### 2.9.1 Micellisation :

La description de l'agrégation des asphaltènes à partir de l'association des feuillets en micelles proposée par Yen est acceptée majoritairement. De nombreuses études portant sur la détermination de la concentration micellaire critique (CMC) des asphaltènes dans divers solvants organiques sont rapportées dans la littérature<sup>89,90</sup>. Les CMC sont généralement obtenues par des mesures de la tension superficielle ou interfaciale<sup>89,91</sup> ou par microcalorimétrie<sup>21,90</sup>. La plupart des valeurs de la CMC ont été trouvées dans une gamme de concentrations de 0,1 à 10 g / l, toutefois Rogel et al.<sup>92</sup> ont rapporté des valeurs allant jusqu'à 30 g / l. Cependant, ce concept de micellisation des asphaltènes n'est pas entièrement accepté. L'utilisation de l'OPV a permis à Yarranton et al.<sup>93</sup> de trouver que 2 à 6 molécules s'associent à des concentrations variant entre 10 et 20 g / l d'asphaltènes d'Athabasca dans le toluène, mais ils n'ont observé aucune évidence de micellisation à travers des mesures de la tension superficielle. Ce résultat a été expliqué par le fait que les analyses tensiométriques ont été effectuées avec des asphaltènes heptaniques qui ne contenaient pas assez de résines pour former les micelles. Dans tous les cas, l'auto-association des asphaltènes est fondamentalement différente de la micellisation traditionnelle des agents tensioactifs<sup>94</sup> en raison de la non uniformité des molécules d'asphaltène et par conséquent des micelles.

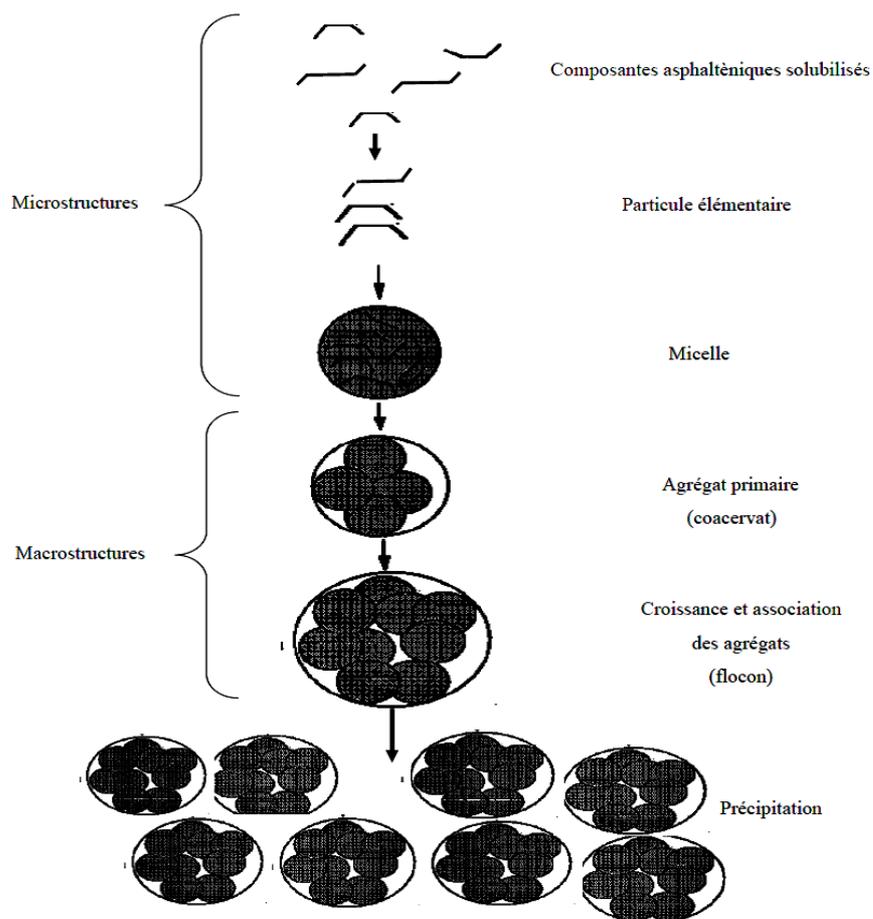
D'autres recherches se sont attachées à mettre en évidence le mécanisme de l'association des asphaltènes à l'échelle moléculaire. Acevedo et al.<sup>95</sup> ont observé une valeur

minimum de la diffusivité thermo-optique à une concentration d'asphaltènes vénézuéliens de 50 mg/l qu'ils ont attribués à l'association moléculaire. Groenzin et Mullins<sup>46</sup> ont mesuré les masses moléculaires d'asphaltènes de Venezuela à l'aide d'expériences de dépolarisation de fluorescence et ont trouvé des valeurs comprises entre 500 et 1000 g / mole et ils ont proposé que la formation de dimères a lieu à une concentration dans le toluène de 60 m / l. Evdokimov et al.<sup>96</sup> ont considéré que l'association des asphaltènes d'un pétrole de Tatarstan (Russie) s'effectue par étapes en commençant par des dimères aux faibles concentrations en dessous de 1 ou 2 g/l. Ils ont suggéré que des nano-clusters moléculaires d'asphaltène (des tétramères ou des paires de dimères) se forment à environ 100 mg/l. D'autres travaux<sup>97,98</sup> expliquent l'association à faible concentration (1-60 mg/l) et la mise en évidence d'une CMC apparente à forte concentration (0,1-10 g/l) comme étant deux mécanismes de transition distincts. Ainsi, Priyanto et al.<sup>97</sup> ont observé deux étapes différentes d'agrégation dans une gamme de concentrations d'asphaltènes allant de 0,1 à 10g/l, dans le 1-méthylnaphtalène. Leur premier point de transition à faible concentration à été lié au phénomène d'association moléculaire, tandis que le second correspondrait à l'agrégation des micelles formant des coacervats et nommé le point de coacervation des micelles (pcm). Pietraru et Cramb<sup>98</sup> ont observé à travers la spectroscopie de fluorescence des déplacements spectraux à des concentrations plus élevées (0,2-1,5 g / l) que celles observées par Groenzin et Mullins<sup>46</sup>. Ils ont associé ce déplacement à la concentration d'agrégation critique (CAC) correspondant à un changement du mécanisme d'agrégation des espèces asphalténiques, c.à.d. l'association de petites entités en dessous de CAC et d'édifices plus grands au dessus. Il faut toutefois noter que les valeurs de CAC rapportées par Pietaru et Cramb sont du même ordre de grandeur que les valeurs de pcm mesurées par Priyanto et al.

### 2.9.2 Flocculation :

L'une des principales motivations concernant les travaux sur les asphaltènes est la compréhension de leur capacité à flocculer afin de contrôler ce phénomène. En général, la flocculation 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 figure I.18. Mais la connaissance de la structure et de l'organisation des molécules au sein des agrégats reste limitée comme nous l'avons vu précédemment. Le processus de flocculation peut être amorcé lorsqu'un composant flocculant (mauvais solvant) est ajouté au milieu. La détermination du seuil de flocculation 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 des conditions extérieures (température, pression et composition chimique du solvant) est largement documenté<sup>99,100</sup>. La détermination et la prévision du seuil de floculation en fonction de divers paramètres sont une préoccupation majeure de l'industrie pétrolière<sup>100</sup>. Différents modèles sont utilisés pour prédire le seuil de floculation dans différentes conditions. L'approche dite « colloïdale »<sup>101,102</sup> développée par Leontaritis attribue aux résines le rôle de stabilisateur stérique des solutions d'asphaltènes. Cependant, l'expérience montre que les résines tout en étant un facteur important de stabilité de bruts ne sont pas pour autant ni les seules ni toujours nécessaires à assurer cette stabilité. En effet, les résines se comportent de manière similaire aux asphaltènes et en particulier elles portent les mêmes sites d'interaction spécifiques à la périphérie des molécules. Ainsi, elles participent à la formation des agrégats asphalténiques au même titre que les asphaltènes. Ce qui différencie essentiellement ces deux familles de molécules sont la masse molaire et le paramètre de solubilité qui ont des valeurs plus faibles dans le cas des résines.



**Figure I.18.** Etapes de la précipitation des asphaltènes dans les solvants organiques. Adapté de la référence<sup>32</sup>

Des modèles thermodynamiques considèrent la floculation des asphaltènes comme une transition de phase de type liquide-solide ou liquide-liquide en attribuant à la phase asphalténique le caractère d'un corps pur libre de solvant. Dans cette approche, les asphaltènes sont représentés soit comme un pseudo-constituant<sup>103</sup> soit comme une distribution de pseudo-constituants de tailles différentes mais de structures chimiques identiques. Cette approche est issue de la thermodynamique continue<sup>104</sup>. Prausnitz et Wu (1998)<sup>105</sup> supposent que les asphaltènes floculés subissent une lente transformation qui conduit à la formation d'agrégats larges et compacts qui ne peuvent être redissous facilement. Behar<sup>106</sup> a proposé de représenter la floculation comme une démixtion liquide-liquide. Dans cette approche, la floculation est considérée comme une transition essentiellement thermodynamique induisant la formation d'une nouvelle phase liquide riche en asphaltènes, mais qui contient également d'autres constituants du brut. Quand le seuil de précipitation est atteint, la fraction d'asphaltènes est séparée en deux parties: « mauvais asphaltènes » (avec une valeur de paramètre de solubilité élevée) qui sont concentrés dans la phase précipitée et les « bons asphaltènes » qui restent préférentiellement en solution. Plus récemment, Porte et al.<sup>86</sup> ont proposé un modèle selon lequel la floculation et la précipitation sont considérées comme deux étapes distinctes complètement réversibles.

Dans la première étape, les agrégats formés grâce aux sites d'interactions spécifiques (liaisons hydrogène par exemple) situés à la périphérie du corps polyaromatique des molécules d'asphaltène sont bidimensionnels. Cette agrégation réversible conduirait à la formation de structures fermées d'une taille finie et appelées vésicules. La précipitation des asphaltènes correspondrait à la coalescence de ces vésicules. Aussi longtemps que la qualité de solvant est suffisamment bonne, les vésicules restent dispersées. L'addition progressive de composés aliphatiques légers diminue la constante diélectrique du milieu et donc le pouvoir solubilisant du solvant<sup>107</sup>, jusqu'à ce que les vésicules s'attirent entre elles et que la précipitation se produise. En effet, les précipités d'asphaltènes ont une structure multicouche formée à partir des feuillettes aromatiques bidimensionnels. Ainsi les sites spécifiques à la périphérie des molécules seraient dans le même état de liaison dans le précipité que dans les vésicules initialement dispersées. Cependant, bien que fournissant la force nécessaire à l'agrégation, les sites spécifiques dans ce cas ne joueraient aucun rôle dans la précipitation.

### 2.9.3 Les techniques caractérisant la structure d'agrégation :

#### ✓ *Diffusion statique des rayons X :*

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permet d'accéder à des vecteurs de diffusion allant de  $10^{-2}$  à  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Le rayonnement polychromatique, produit par une anode tournante en cuivre (RU 200), est filtré par un filtre en nickel. La longueur d'onde du faisceau sortant est celle de la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre. Les échantillons sont placés dans des capillaires cylindriques de 2 mm de diamètre, en verre.

Le montage aux très petits angles (USAXS, *Ultra Small Angle X-ray Scattering*) se trouve au laboratoire de chimie moléculaire CEA-Saclay, c'est une caméra « Bonze-Hart », constituée de deux cristaux à gorge, qui permet de mesurer des vecteurs de diffusion allant de  $5 \cdot 10^{-4}$  à  $5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Le rayonnement est produit selon le même principe que pour le montage SAXS. La déconvolution des spectres USAXS se fait à l'aide de la méthode de Lake<sup>108</sup>.

#### ✓ *Diffusion statique des neutrons :*

Les expériences de diffusion des neutrons SANS (Small Angle Neutron Scattering) sont réalisées au laboratoire Léon-Brillouin. La gamme de vecteurs de diffusion accessible qui s'étend de  $3 \cdot 10^{-3}$  à  $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ . Les échantillons sont placés dans des cellules *Hellma* parallélépipédiques d'épaisseur égale à 2 mm. Les longueurs d'onde entre 4 et 20  $\text{\AA}$  sont sélectionnées avec une résolution de 10 %. Les spectres de diffusion des neutrons et des rayons X sont exprimés en échelle absolue.

#### ✓ *Diffusion dynamique de la lumière :*

Dans cette technique, Le faisceau lumineux est produit par un laser He-Ne dont la puissance maximale atteint 25 mW. Le domaine de taille accessible s'étend de quelques centaines d'angströms à quelques microns. Le détecteur enregistre l'intensité du rayonnement rétrodiffusé par l'échantillon. Ce dispositif permet au faisceau de ne traverser qu'une faible épaisseur de l'échantillon (sans diffusion multiple), de n'être que peu absorbé (sans augmentation locale de la température) et d'enregistrer le signal diffusé par une solution concentrée en asphaltènes.

#### ✓ *Ultracentrifugation :*

Le montage d'ultracentrifugation est constitué d'un rotor métallique au sein d'une chambre sous vide qui permet de limiter les frictions. La distance à l'axe et la taille de la cellule sont telles que  $r_{\min} = 5,7 \text{ cm}$  et  $r_{\max} = 12,7 \text{ cm}$ . Par exemple une solution diluée (facteur volumique  $\Phi \approx 0,03$ ) d'asphaltènes Safaniya dans le toluène peut être séparé par ultracentrifugation. La vitesse de rotation appliquée,  $\omega \approx 40\,000 \text{ tr/min}$  pendant 10 heures, correspond à une accélération d'environ  $10^5 \text{ g}$ . Six fractions sont extraites, pesées, leurs

masses volumiques mesurées puis analysées par diffusion des rayons X (SAXS) en solution diluée de toluène.

#### 2.9.4 Structure d'asphaltène pendant la floculation :

##### a) structure et polydispersité avant le seuil de floculation :

La forme des spectres de diffusion se décompose en un régime de Guinier aux petits angles, suivi d'un domaine de  $q$  d'autant plus étendu que les asphaltènes sont fortement agrégés, sur lequel l'intensité diffusée décroît selon une loi de puissance de  $q$  :

$$I \approx q^d \quad (\text{I.4})$$

L'exposant  $d$  est égal à 2,06. De même, en utilisant la formule de Zimm<sup>109</sup> sur le régime de Guinier<sup>110</sup> des spectres :

$$\frac{\Delta\rho^2\phi}{I(q)} = \frac{N_A m_v}{M_m} \left( 1 + \frac{q^2 R_G^2}{3} \right) \quad (\text{I.5})$$

où  $\Delta\rho^2$  est le contraste et  $N_A$  le nombre d'Avogadro. La masse molaire  $M_m$  et le rayon de giration  $R_G$  des asphaltènes sont reliés par la loi de puissance :

$$M_m \propto R_G^D \quad (\text{I.6})$$

Dont l'exposant est  $D = 1,99$ . Il est possible de déterminer la distribution en masse des agrégats d'asphaltènes dans le toluène. Sur l'intervalle de masse que nous avons étudié, le nombre  $N$  d'agrégats d'asphaltènes de masse  $M_m$  suit une loi de puissance :

$$N(M_m) \propto M_m^{-\tau} \quad (\text{I.7})$$

Avec  $\tau = 1,66$  assez proche de 1,5. Cette forme de polydispersité permet de relier les exposants  $D$  et  $d$  à la dimension fractale  $D_f$  des asphaltènes :  $D = d = D_f \approx 2$ . Les asphaltènes en solution dans un bon solvant sont des agrégats fractals. Leur structure ouverte et solvatée occupe un important volume. Elle est compatible avec un modèle d'agrégation RLCA (Reaction Limited Cluster Aggregation).

##### b) structure au delà de seuil :

Le seuil de floculation est défini comme étant la quantité minimale d'heptane nécessaire à la précipitation des premiers asphaltènes. Il Permet de caractériser la stabilité du pétrole brut.

Au passage du seuil, la forme du spectre SANS change brutalement, un signal très intense apparaît désigne la formation rapide de structures compactes des agrégats de très grandes tailles. Cette phase est appelée généralement floculée ou insoluble.

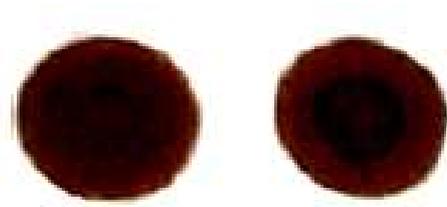
Dans un excès d'heptane, tous les asphaltènes précipitent, leur structure peut être observé dans la poudre d'asphaltène, dont le spectre de diffusion des rayons x aux petits angles est caractéristique d'une structure dense<sup>111</sup>.

### 2.9.5 La stabilité du pétrole brut :

La stabilité du pétrole est mesurée par son seuil de floculation, qui est définie comme étant la quantité minimale de flocculant qui précipite les asphaltènes dans le pétrole brut. On trouve dans la littérature de nombreuses techniques de détermination du seuil de floculation.

La méthode la plus simple et plus ancienne est le test de la tache: Une goutte de mélange flocculant-brut-solvant est prélevée et placée sur un papier filtre. Au bout de quelques minutes de séchage, la tache observée se stabilise par évaporation et diffusion à travers le papier. La méthode de propagation de la goutte sur le papier filtre est basée sur le fait que les particules floculées diffusent plus lentement que le liquide homogène.

Une tache uniforme indique une absence de particules en suspension, une zone noire au centre de la tache indique la présence d'asphaltènes floculés.



*Figure I.19. Le test de la tache*

La microscopie optique ainsi que la spectroscopie UV-visible et la fluorescence permettent de détecter directement la formation des particules au sein de la solution. La diffusion de lumière permet également de détecter le seuil de floculation.

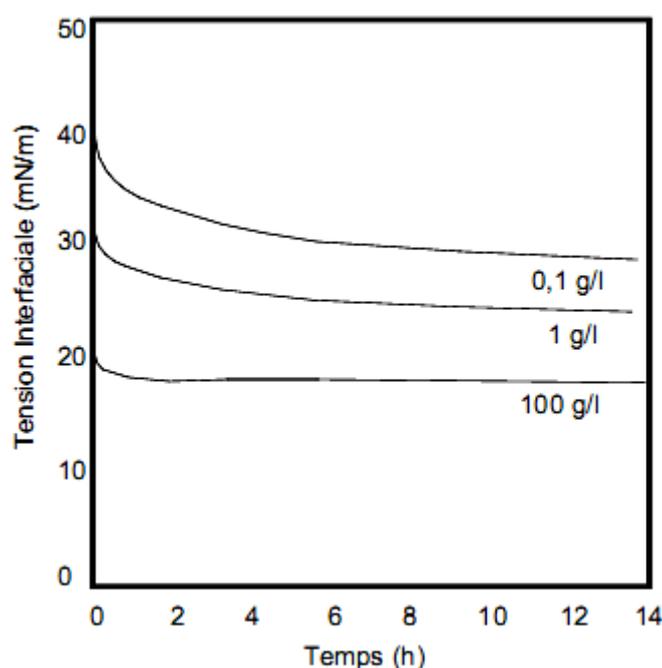
Dans un réservoir, les asphaltènes floculés sont susceptibles de se déposer dans les pores de la matrice poreuse réduisant ainsi sa perméabilité. Il est à noter que la floculation d'asphaltènes peut se produire sans perturber la production de pétrole. Dans ce cas, les particules d'asphaltènes restent en suspension sans former le dépôt. Une bonne compréhension des aspects thermodynamiques et cinétiques du processus de floculation est à la base de toutes les méthodes permettant de prévenir la formation de dépôt.

### 3. L'adsorption des asphaltènes :

L'attraction de Van de Waals entre les groupes polaires des asphaltènes et l'eau les rend susceptibles de s'adsorber à l'interface eau-huile comme les surfactants conventionnels. Etant donné que leur structure est plus complexe que celle d'un surfactant simple, on s'attend

à ce que le mécanisme d'adsorption soit différent dans les détails, mais pas dans le principe. Lors de la production du brut, l'abaissement de température et de pression, la séparation de gaz peuvent réduire l'affinité des asphaltènes pour le brut et donc favoriser leur adsorption. Il en est de même si on change la nature du solvant, par exemple en réduisant l'aromaticité du brut par dilution avec une huile aliphatique.

La figure 20 indique la variation de la tension interfaciale entre l'eau et une solution d'asphaltènes dans du cyclohexane en fonction du temps. On observe que dans un premier temps, l'adsorption des asphaltènes provoque une rapide diminution de la tension interfaciale. Une tendance asymptotique est ensuite observée, et le plateau atteint correspond certainement à la saturation de l'interface (pour les fortes teneurs en asphaltènes) ou bien à l'adsorption à l'interface de la totalité des asphaltènes présents (dans le cas des faibles concentrations)<sup>3</sup>.



**Figure I.20.** Evolution de la tension interfaciale eau/cyclohexane à trois concentrations différentes en asphaltènes à 25 °C.

Sur cette figure, on remarque que la cinétique d'adsorption initiale (mesurée par la variation de tension près de l'origine) est d'autant plus rapide que la concentration en asphaltènes est élevée dans la phase huileuse.

Par ailleurs, dans tous les cas, on constate que ces cinétiques sont très lentes comparées à celles des tensioactifs conventionnels hydrosolubles. En étudiant l'adsorption des molécules d'asphaltènes à l'interface eau/toluène, Acevedo et al. Attribuent la lenteur de l'adsorption des asphaltènes à leur poids moléculaire élevé qui réduit leur coefficient de diffusion.

Pour leur part, Jebri et al. considèrent que cette lenteur est surtout due au fait que la conformation géométrique des asphaltènes ne leur permet pas de s'adsorber «n'importe comment» et qu'il faut donc un certain temps pour qu'ils s'organisent à l'interface<sup>3</sup>.

**Références du Chapitre 1 :**

- <sup>1</sup> P.Wuithier, "Le pétrole-Raffinage et génie chimique ", tome 1, Ed.Technip, **1972**.
- <sup>2</sup> encyclopédie universalis version **10**.
- <sup>3</sup> Miguel Rondon, Influence de la formulation physico-chimique et des propriétés interfaciales sur la stabilité des émulsions asphaltènes-eau-huile. Application à la déshydratation du pétrole, thèse de doctorat, académie de bordeaux, **2006**.
- <sup>4</sup> A. Wiehe, Liang K.S., *Fluide Phase Equilibria*, 117, 201, **1996**.
- <sup>5</sup> E.Y. Sheu And O.C. Mullins, *Asphaltenes, Fundamentals and Applications*; Eds. Plenum Press, N.Y. and London, **1995**.
- <sup>6</sup> S.E. Moschopedis, J.F.Fryer, Speight J.G., *Fuel*, 55, 227, **1976**.
- <sup>7</sup> A Koots., J.G Speight., relation of petroleum resins to asphaltenes, *Fuel*, 54, 179, **1975**.
- <sup>8</sup> J.D. Mclean, P.K.Kilpatrick, *Energy & Fuels*, 11, 570, **1997**.
- <sup>9</sup> J. S. Buckley, *Fuel Sci. Technol. Int*, 14, 55, **1996**.
- <sup>10</sup> L. Carbognani; J.Espidel; A. Izquierdo, In *Asphaltènes and Asphalts: Developments in Petroleum Science*, 40; G.V.(Eds). Elsevier: Amsterdam,335, **2000**.
- <sup>11</sup> Driss DAFRI, Étude de la floculation des asphaltènes du Pétrole brut, THESE de DOCTORAT, UNIVERSITÉ PAUL VERLAINE – METZ, **2009**.
- <sup>12</sup> J.B. Green; R.J. Hoff; P.W. Woodward; L.L. Stevens. *Fuel*, , 63, 1290,**1984**.
- <sup>13</sup> K. Al-Zaid; Z.H. Khan; A. Hauser; H. Al-Rabiah. *Fuel*, 77 (5), 453, **1998**
- <sup>14</sup> I. Merdrignac and D. Espinat; *Oil Gas Sci. Technol.*, , 62 (1), 7, **2007**.
- <sup>15</sup> Herzogp, « Macrostructure des asphaltènes de pétrole brut en milieu naturel et en solution » .E. Technip, Paris, France, **1999**
- <sup>16</sup> A. Ortega-Rodríguez, S. A. Cruz, A. Gil-Villegas, F. Guevara-Rodríguez, and C. Lira-Galeana. *Energy & Fuels*, 17, 1100, **2003**.
- <sup>17</sup> C. Pierre, L. Barré, A. Pina and M. Moan, *Oil Gas Sci. Technol.*, 59 (5), 489, **2004**.
- <sup>18</sup> R.M. Murzakov, Z.I. Sabanenkov and Z. I. Syunyaev, *Khim. Tekhnol.T opl. Masel.*,10, 40, **1981**.
- <sup>19</sup> H. R Lian and T. F. Yen, *Fuel*, 73 (3), 423, **1994**.
- <sup>20</sup> L. Goual and A. Firoozabadi, *AIChE journal*, 50(2), 470, **2004**.
- <sup>21</sup> S.Andersen, K. Birdi; *Journal of Colloid Interface Sci.*, ,142 (2), 497, **1991**.
- <sup>22</sup> Speight J. G., Moschopedis S.E. On the Molecular Structure of Petroleum Asphaltenes, in *Chemistry of Asphaltenes*, Eds Bunger J. W., Li N.C., American Chemical Society, *Advances in Chemistry Series*, 195, 1-15, **1981**

- <sup>23</sup> Ignatiadis I; Schmitter JM; Arpino P. *J. Chromatogr.*, 324, 87, **1985**.
- <sup>24</sup> Dorbon M; Schmitter JM; Arpino P; Guiochon G. *J. Chromatogr.*, 246, 255, **1982**.
- <sup>25</sup> Goulon J.; Retournard A.; Friant P.; Goulon-Ginet C.; Berthe C.; Muller J.F.; Poncet J.L.; Guillard R.; Escalier J.C.; Neff B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1095, **1984**.
- <sup>26</sup> Moschopedis SE; Speight JG. *Fuel*, 55, 334, **1976**.
- <sup>27</sup> Sheu E. Y. Petroleum Asphaltenes—Properties, characterization, and issues. *Energy & Fuels*, 16: 74-82, **2002**
- <sup>28</sup> Alboudwaej H., Beck J., Svrcek W. Y., Yarranton H. W., Akbarzadeh K. Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques. *Energy & Fuels* **2002**, 16: 462-469.
- <sup>29</sup> J.P. Pfeiffer and R.N. J. Saal, *J. Phys. Chem.*, 44, 139, **1940**.
- <sup>30</sup> J. P Dickie and T. F Yen, *Anal. Chem.*, 39, 1847, **1967**.
- <sup>31</sup> T.F Yen, *Amer. chem. soc. Div. Pétrol. chem. Preprints*, 17, 10, **1972**.
- <sup>32</sup> E. N. Gédeon, “ Etude des phénomènes d’agrégation moléculaire dans les bruts pétroliers”, thèse de doctorat, Université de Metz, **2005**.
- <sup>33</sup> H. Reerink, *A.C.S., Div. Petrol. Chem.*, 16(1), D18, **1971**.
- <sup>34</sup> H. Reerink, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 12(1), 82, **1973**
- <sup>35</sup> G. Ducouret thèse de Doctorat, Université Paris VI, **1987**
- <sup>36</sup> DN. Madge, W. N. Garner., *Minerals Engineering* 20. 387-394, **2007**
- <sup>37</sup> Yen T.F *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints*, 24, 901, **1979**
- <sup>38</sup> A.S. Janardhan and G.A. Mansoori, *J. Petrol. Sci. and Tech.*, 9, 17, **1993**
- <sup>39</sup> K.J. Leontaritis, *SPE* 18892, 599, **1989**.
- <sup>40</sup> J. G. Speight, and S.E. Moshopedis., *A.C. S, Div. Petrol. Chem.*, 24, 910, **1979**.
- <sup>41</sup> E. Papirer, J. Kuczinski and B. Siffert, *Fuel*, 64, 283, **1985**.
- <sup>42</sup> T. F Yen, *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints*, 35, 314, **1990**
- <sup>43</sup> A. Pina1, P. Mougin1 and E. Béhar, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 61, No. 3, pp. 319-343, **2006**
- <sup>44</sup> J. Murgich, *Molec. Simul.* 29, 451, **2003**
- <sup>45</sup> Groenzin, H.; Mullins, O. C. *Asphaltene Molecular Size and Structure*. *J. Phys. Chem. A*, 103, 11237–11245, **1999**
- <sup>46</sup> Groenzin, H. and O.C. Mullins. *Molecular size and structure of asphaltenes from various sources*. *Energy & Fuels*, 14, pp: 677–684 , **2000**
- <sup>47</sup> G.W. Zajac, N.K. Sethi, J.T. Joseph, *Scan. Microscop.* 463 8, **1994**

- <sup>48</sup> Bouquet M., Roussel J.C., Neff B. Round Robin Test for Aromaticity Measurement of Heavy ends of Petroleum by Carbon-13 and Proton Nuclear Resonance, Symposium on Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues, June 25-27, Ed. Technip, Paris, 322-328, **1984**.
- <sup>49</sup> Dereppe J.M., Moreaux C., Castex H., Analysis of asphaltenes by carbon and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Fuel*, 57, 435-441, **1975**
- <sup>50</sup> Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G., Garcia J. A, Tenorio E., Torres A. Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents, *Energy and Fuels*, 16, 1121-1127, **2002**.
- <sup>51</sup> Szewczyk V. Modélisation thermodynamique compositionnelle de la floculation des bruts asphalténiques, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, **1997**.
- <sup>52</sup> Pedersen C. Andersen S.I., Jensen J.O., Speight J. X-Ray diffraction of asphaltenes: What can it tell, Proceeding of 3rd International conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling, 13-19, **2002**.
- <sup>53</sup> Swanson J.W. A contribution to the physical chemistry of the asphalts, *J. Phys. Chem.*, 56, 141-150. **1942**.
- <sup>54</sup> Andersen S., Speight J. Petroleum resins separation, character, and role in petroleum, *Petroleum Science and Technology*, 19, 1-34, **2001**.
- <sup>55</sup> Srinivasan NS. *Fuel Process. Technol.*, 43, 2, 129, **1995**.
- <sup>56</sup> Wilhems A; Larter SR; Schulten HR. *Org. Geochem.*, 20, 7, 1049, **1993**.
- <sup>57</sup> Calemma V; Rausa R; D'Antona P; Montanari L. *Energy & Fuels*, 12, 2, 422, **1998**.
- <sup>58</sup> Artok K; Su Y; Hirose Y; Murata S; Nomura M. *Sekiyu Gakkaishi*, 42, 4, 206, **1999**.
- <sup>59</sup> Hatik S; Lehotay J. *J. Liq. Chromatogr.* 17, 13, 2733, **1994**.
- <sup>60</sup> Yan X; Wu Y; Sun Y. *J. Chromatogr. A* 17, 1-2, 337, **1996**.
- <sup>61</sup> Brown JK; Ladner WR; Sheppard N. *Fuel*, 39, 79, **1960**.
- <sup>62</sup> Clutter DR; Petrakis L; Stenger RL; Jensen RK. *Anal. Chem.*, 44,8, 1395, **1972**.
- <sup>63</sup> Lin-Vien D; Colthup NB; Fateley WG; Grasseli JG. In *Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. Academic Press, San Diego, **1991**.
- <sup>64</sup> Altgelt KH; Boduszynski M. In *Composition and analysis of heavy petroleum fractions*. Ed Dekker, New York, **1994**.
- <sup>65</sup> Boukir A; Guiliano M; Doumènq P; El Hallaoui A; Mille G. *Comptes rendus de l'académie des sciences*, série II, fascicule Chimie 1, 10, 597, **1998**.

- <sup>66</sup> Nalwaya V; Tangtayakom V; Piumsomboon P; Fogler S. *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 38, 3, 964, **1999**.
- <sup>67</sup> Buenrostro-Gonzales E; Espinosa-Pena M; Andersen SI; Lira- Galeana C. *Pet. Sci. Technol.* 19, 3-4, 299, **2001**.
- <sup>68</sup> Mc Kay JF; Weber JM; Latham DR. *Anal. Chem.* 48, 891, **1976**.
- <sup>69</sup> Sarret G; Connan J; Kasrai M; Bancroft GM; Charie-Duhaut A; Lemoine S; Adam P; Albrecht P; Eybert-Berard L. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 63, 22, 3767, **1999**.
- <sup>70</sup> Gorbaty ML; Kelemen SR. *Fuel Process. Technol.* 71, 71, **2001**.
- <sup>71</sup> Mitra-Kirtley S; Mullins OC; Van Elp J; George SJ; Chen J; Cramer SP. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 252, **1993**.
- <sup>72</sup> Szewczyk V; Behar F; Behar E; Scarsella M. *Rev. Inst. Fra. Petr.*, 51, 4, 575, **1996**.
- <sup>73</sup> Sheu EY; Storm DA; De Tar MM. *J. Non-Crystalline Solids.* 347, 131, **1991**.
- <sup>74</sup> Sheu EY; De Tar MM; Storm DA. DeCanio J. *Fuel*, 71, 299, **1992**.
- <sup>75</sup> Murgich J; Merino-Garcia D; Andersen SI.; del Rio JM; Lira Galeana C. *Langmuir*, 18, 9080, **2002**.
- <sup>76</sup> Merino-Garcia D.; Andersen SI. *Pet. Sci. Techn.*, 21, 507, **2003**.
- <sup>77</sup> Merino-Garcia D.; Andersen SI. *Langmuir*, 20, 1473, **2004a**.
- <sup>78</sup> Callaghan PT. *Aust J. Phys.*, 37, 359, **1984**.
- <sup>79</sup> Stilbs P. *Prog NMR Spectrosc.* 19, 1, **1987**.
- <sup>80</sup> Canet D; Boubel JC; Canet-Soulas E. In *La RMN, Concepts, méthodes et applications*, 2nd edn., Dunod, Paris, **2002**.
- <sup>81</sup> Östlund JA; Löfroth JE; Holmberg K; Nyden M. *J of Coll and Interface Sci*, 253, 150, **2002**.
- <sup>82</sup> Östlund JA; Nyden M; Auflem IH; Sjöblom J. *Energy & Fuels*, 17, 113, **2003**.
- <sup>83</sup> Johannesson H; Halle B. *J Chem. Phys.*, 104, 17, 6807, **1996**.
- <sup>84</sup> Norinaga K; Wargardalam VJ; Takasugi S; Iino M; Matsukawa S. *Energy & Fuels*, 18, 531, **2004**.
- <sup>85</sup> Östlund JA; Andersson SI; Nyden M. *Fuel*, 80, 1529, **2001**.
- <sup>86</sup> G.Porte, H.Zhou and V. Lazzeri, *Langmuir*, 19, 40, **2003**.
- <sup>87</sup> C. Stachowiak, J. P. Viguie, J.-P. E. Grolier and M. Rogalski, *Langmuir*, 21, 4824, **2005**.
- <sup>88</sup> R. Mahmoud, P. Gierycz, R. Solimando and M. Rogalski, *Energy & Fuels*, 19, 2474, **2005**.
- <sup>89</sup> O.V. Rogacheva, D.N. Rimaev, V.Z. Gubaidullin and D.K. Khakimov, *Coll. J. USSR*, 490, **1980**.

- 
- <sup>90</sup> S.I. Andersen and S.D. Christensen, *Energy & Fuels*, 14, 38, **2000**.
- <sup>91</sup> R.S. Mohamed, A.C.S. Ramos and W. Loh, *Energy & Fuels*, 13, 323, **1999**.
- <sup>92</sup> E. Rogel, O. León, G. Torres, J. Espidel, *Fuel*, 79, 1389, **2000**.
- <sup>93</sup> H.W. Yarranton, H. Alboudwarej and R. Jakher, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2916, **2000**.
- <sup>94</sup> E.Y. Sheu, in: O.C. Mullins and E.Y. Sheu (Eds.), *Structures and Dynamics of Asphaltenes*, Plenum, New York, 115, **1998**.
- <sup>95</sup> S. Acevedo, M.A. Ranaudo, J.C. Pereira, J. Castillo, A. Fernández, P. Pérez and M. Caetano, *Fuel*, 78, 997, **1999**.
- <sup>96</sup> I.N. Evdokimov, N.Y. Eliseev and B.R. Akhmetov, *Fuel*, 82, 817, **2003**.
- <sup>97</sup> S. Priyanto, G.A. Mansoori and A. Suwono, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 6933, **2001**.
- <sup>98</sup> G.-M. Pietraru and D.T. Cramb, *Langmuir*, 19 (4), 1026, **2003**.
- <sup>99</sup> S. Gharfeh, A. Yen, S. Asomaning and D. Blurner, *Pet. Sci. Tech.*, 22 (7&8), 1055, **2004**.
- <sup>100</sup> G. Hotier and M. Robin, *Rev. I FP*, 38 (1), 101, **1983**.
- <sup>101</sup> K. J. Leontaritis and G. A. Mansouri, SPE international symposium on oilfield chemistry, San Antonio, Texas, Feb. 4-6 paper n°16258, **1987**.
- <sup>102</sup> S.J. Park and G. A. Mansoori, *Int. J. Eng. Sources*, 10, 109, **1988**.
- <sup>103</sup> L. N. J. Hirschberg, B. A. Dejong, J.G. Schipper and J. G. Meijer, *Soc. Pet. Eng. J.*, 283, SPE paper n°11202, **1984**.
- <sup>104</sup> Mansoori G. A. and T. S. Jiang, 3rd European conference on Enhanced oil recovery, Rome, April, **1985**.
- <sup>105</sup> J. Wu and J. M. Prausnitz, *AICHE J.*, 44 (5), 118, **1998**.
- <sup>106</sup> F. Behar, "Compositionnal model for predicting asphaltenes flocculation", Eight international Conference on properties and phase equilibria for product and process design, Noorwijkerhout, pays-bas, April 26-May1, **1998**.
- <sup>107</sup> C. M. Hansen « Hansen solubility parameters », a user's hand book, CRC press **2000**.
- <sup>108</sup> Lake, J.A. *Acta Cryst.*, 23, 191-194, **1967**.
- <sup>109</sup> Zimm, B.H. *J. Chem. Physics*, 16, 1093-1116, **1948**.
- <sup>110</sup> Guinier, A. et Fournet, G. *Small-Angle Scattering of X-rays*, John Wiley, **1955**.
- <sup>111</sup> L. Barré, D. Frot, *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 55, No. 1, pp. 123-128, **2000**.

# *CHAPITRE II :*

*Généralités sur les*

*colloïdes*

## II. Les Colloïdes:

### 1.1 Introduction:

D'après notre étude sur les asphaltènes, on a distingué qu'un mélange de ce type de polymère avec un solvant (exemple; eau) la solution obtenue est de la forme d'une colle ce qu'on appelle colloïde et par conséquent la solution est appelé solution colloïdale. Cette solution contient des particules de l'ordre d'un micron nommées des colloïdes.

Les colloïdes doivent leur nom à Thomas Graham qui désigna ainsi un état liquide de la matière qui diffusait difficilement au travers des membranes semi-perméables au contraire des **crystalloïdes** (constitués par exemple d'une solution saline) qui dialysaient quant à eux rapidement, dans un fluide le mélange forme une dispersion homogène de particules dont les dimensions vont de 2 à 200 nanomètres. Ces particules ont donc la taille d'une nanoparticule, même si elles ne sont pas spécifiquement considérées en tant que telles.

### 1.2 Définition :

Le mot colloïde a été construit à partir du grec (**Kolla:** colle, gomme; **eidos :** apparence)<sup>1</sup>. Les colloïdes, ou « solutions » colloïdales, sont des mélanges (liquide, gel) qui contiennent, en suspension, des particules. Ces particules, ou objets colloïdaux ont une taille supérieure aux molécules qui les constituent (taille supramoléculaire) mais suffisamment petite pour que le mélange demeure homogène. D'après la définition officielle, leur taille est comprise entre un nanomètre ( $10^{-9} m$ ) et une dizaine de micromètres (soit  $10^{-5} m$ ). Ce sont des particules qui dégagent une charge électrique très puissante appelée potentiel zêta<sup>2</sup>.

### Les colloïdes : entre solution et suspension

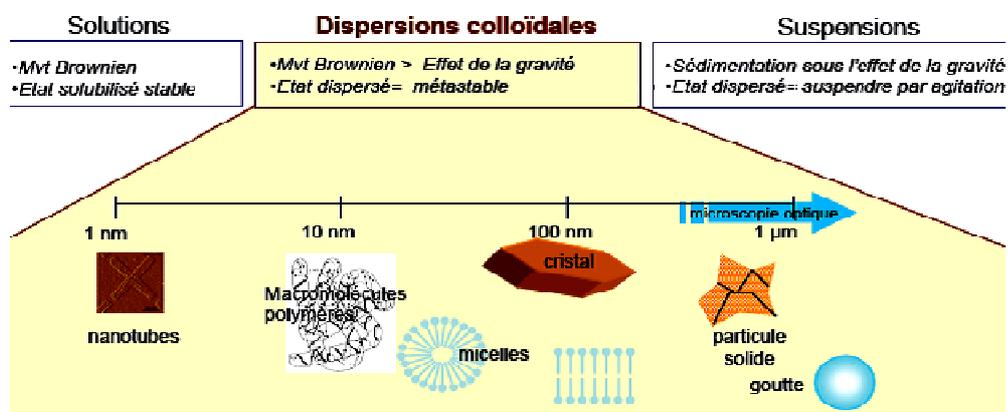


Figure II.1. L'échelle colloïdale<sup>3</sup>.

Des produits industriels tels qu'un parfum sans alcool, une peinture à l'eau ou encore une sauce vinaigrette, ainsi que des produits naturels tels que le lait, sont des exemples de solutions colloïdales. Dans tous les cas, ces mélanges doivent posséder une stabilité suffisante pour être fonctionnels: une peinture qui décante, le lait qui « tourne » ou un vin qui dépose de façon trop importante ne répondent plus à leurs fonctions. Autrement défini les colloïdes comme étant des billes solides, électriquement chargées, en suspension dans un liquide. À cause de leurs charges de surface, ces sphères se repoussent, ce qui confère une remarquable stabilité à la suspension. Cependant, lorsqu'on introduit des ions de charge opposée dans la solution, ceux-ci viennent se regrouper autour des colloïdes<sup>2</sup>.

Finalement On peut poser la question suivante:

**Qu'y a-t-il de commun entre la bière, le lait, une crème à raser et une peinture ?**

Ce sont des colloïdes, tous ces produits sont constitués de petites particules (de quelques nanomètres à quelques micromètres) en suspension plus ou moins uniforme dans un milieu dispersant de nature différente.

Les colloïdes sont soit des macromolécules (protéines par exemple) soit des agrégats de petites molécules (micelles de savon ou particules d'or par exemple). Dans un système colloïdal, les particules dispersées sont de taille très grande par rapport à la taille des molécules du solvant ou plus généralement de la phase dispersante.

Le "milieu dispersant" est *une phase continue* alors que les "particules" dispersées constituent *la phase discontinue*. La phase continue peut être un gaz, un liquide ou un solide. La phase discontinue peut être un gaz, un solide ou un liquide<sup>4</sup>.

### **1.3 Origine et Nature de l'état colloïdal:**

Plusieurs mécanismes contribuent à la génération de colloïdes dans les solutions de sol. Ces mécanismes sont les suivants: (i) l'altération de la roche mère, (ii) la dissolution de la matrice du fait de changements physico-chimiques du milieu tels que la dissolution de carbonates sous l'effet d'une acidification, (iii) la précipitation en milieu sursaturé de nouvelles phases colloïdales tels que les oxyhydroxydes de fer, (iv) la dispersion et la libération des particules du sol dans la solution, (v) la mobilisation ou l'introduction de biocolloïdes (bactéries), (vi) la mobilisation ou l'introduction de colloïdes exogènes au sol ayant pour origine des apports anthropiques (épandages de déchets)<sup>5</sup>.

En conséquence, étant donné les différentes sources qui contribuent à la génération de colloïdes dans l'environnement, la nature des colloïdes est très variée et dépend avant tout de leur mécanisme de mobilisation. Les colloïdes les plus abondants dans les solutions de sol sont des colloïdes hérités du sol et on trouve surtout des oxyhydroxydes de Fe et/ou d'Al ainsi que des aluminosilicates tels que les smectites et les illites qui sont des phases réactives vis-à-vis des métaux. Les matières organiques de haut poids moléculaire possèdent également des propriétés colloïdales et peuvent jouer aussi un rôle important dans la complexation des métaux. Buffle (1988) a donné comme définition des colloïdes organiques, tous les composés organiques dont le poids moléculaire est supérieur à 1000 Da, soit:

- i) Les substances humiques, chimiquement complexes, parmi lesquelles on distingue de manière opérationnelle les acides fulviques et humiques. Les acides fulviques sont solubles à la fois en milieu acide et basique et leur taille est comprise entre 1000 et 5000 Da. Les acides humiques sont solubles en milieu basique et insolubles en milieu acide et leur taille est comprise entre 50 000 et 100 000 Da. Les acides fulviques sont plus labiles et contiennent moins de groupes fonctionnels que les acides humiques.
- ii) les polysaccharides de composition chimique bien définie qui se présentent sous la forme de polymères fibrillaires, rigides (Wilkinson *et al.* 1999).
- iii) les biocolloïdes telles que les bactéries<sup>6</sup>.

#### 1.4 Les classifications possibles des colloïdes:

Les systèmes colloïdaux peuvent être classés selon différents paramètres: l'état physique des phases (solide, liquide, gaz), leur "affinité" respective ou la taille des particules dispersées.

##### 1.4.1 Suivant l'affinité des phases l'une pour l'autre:

Les colloïdes peuvent également être classés par rapport à leur **comportement vis à vis du solvant**. Sur cette base de classification, on distingue :

- Les colloïdes **lyophiles** "qui aiment le solvant" appelés aussi **colloïdes macromoléculaires** (exemples: gélatine, albumine). Les propriétés des colloïdes macromoléculaires varient peu avec la température ou la dilution. Lorsque la phase dispersante est l'eau, on parle de colloïdes hydrophiles.
- Les colloïdes **lyophobes** "qui n'aiment pas le solvant" appelés aussi **colloïdes micellaires** (exemples : savons, détergents, lécithines). Ils sont constitués d'agrégats de

petites molécules. Les caractéristiques de ces colloïdes sont très sensibles à la température et à la dilution. Lorsque la phase dispersante est l'eau, on parle de colloïdes hydrophobes<sup>4</sup>.

#### 1.4.2 Suivant la nature des phases:

On peut classer les colloïdes suivant la nature des phases comme suit :

PHASE DISPERSANTE	PHASE DISPERSÉE			
		SOLIDE	LIQUIDE	GAZ
SOLIDE		<b>Suspension solide</b> Chocolat, verres colorés (vitraux), alliages	<b>Gel</b> Crème glacée, flans, gélatine	<b>Mousse solide</b> Pierre ponce, mousse d'isolation
LIQUIDE		<b>Sol ou Sol colloïdal</b> Solutions de protéines, Lait, Peinture	<b>Emulsion</b> Mayonnaise, Beurre, Crème	<b>Mousse</b> Crème fouettée, Mousse de bière, Mousse de savon
GAZ		<b>Aérosol</b> Fumée, Produits phytosanitaires, Poussières volcaniques, Vent de sable	<b>Aérosol</b> Spray (parfums), Brouillard	Tous les gaz sont miscibles

*Tableau II.1. Classification de colloïdes selon la nature de phases<sup>4</sup>*

#### 1.4.3 Suivant la forme des particules dispersées :

- Les sphérocolloïdes ont une morphologie compacte et globulaire (exemple: albumine).
- Les colloïdes linéaires ont la forme de fibres (exemples: collagène, cellulose)<sup>4</sup>.

#### 1.5 Exemples de colloïdes:

Certaines peintures, ce qu'on appelle couramment *aérosols* comme la laque ou les déodorants, mais aussi certains aliments sont des colloïdes.

##### 1.5.1 Les colloïdes alimentaires:

On rencontre couramment de nombreux colloïdes parmi nos aliments. Quelques exemples:

- la mousse, qui est une catégorie de colloïdes à part entière (gaz dans liquide);

La crème glacée, qui est un mélange d'air et de crème;

- les yaourts.
- certains boissons anisées alcoolisées, lorsque mélangées à l'eau (pastis)<sup>8</sup>.

##### 1.5.2 Les colloïdes magnétiques:

On fabrique aussi, pour des besoins industriels<sup>7</sup>, de petites billes de polymères qui sont destinées à être diffusées dans des liquides, notamment de l'eau, et qui auront alors un comportement de colloïde. Souvent en polystyrène, ces petites billes peuvent subir un traitement particulier: l'intégration de poudre de fer lors de la synthèse du polymère permet de rendre ces objets sensibles aux phénomènes électromagnétiques. Dès lors, les billes répandues

dans un liquide seront sensibles aux champs électriques. En particulier, elles vont s'organiser de façon ordonnée en fonction de ce champ, en se comportant comme des dipôles électriques induits.

Les colloïdes magnétiques ont des applications notamment dans la biochimie, en tant qu'éléments constitutifs d'une méthode de séparation<sup>8</sup> permettant d'obtenir des résultats similaires à l'électrophorèse ou à la chromatographie.

## 2 Propriétés des colloïdes:

### 2.1 Propriétés physiques:

Les forces suivantes jouent un rôle important dans l'interaction entre particules colloïdales :

#### Quelles interactions peut-il exister entre particules?

##### a) Les forces intermoléculaires :

On distingue des interactions moléculaires fortes et faibles suivant leur dépendance avec la distance entre les deux espèces interagissant. Ces espèces peuvent être:

*Des charges (ions, molécules chargées etc.....)*

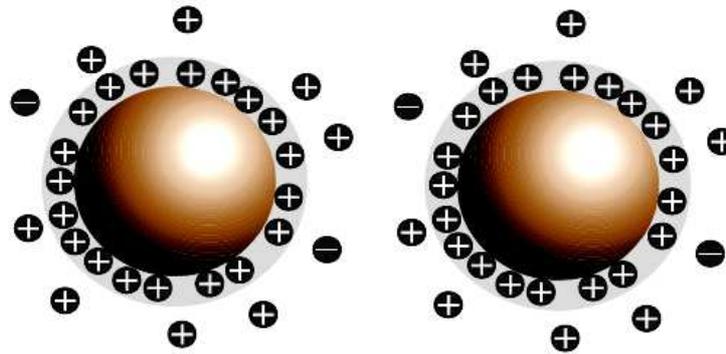
*Des dipôles (molécules ou des entités possédant un dipôle)*

*Des espèces polarisables (molécules non polaires)<sup>2</sup>.*

	charge	dipôle	Dipôle induit
charge	Charge-charge $F \sim 1/r^2$	Charge-Dipôle $F \sim 1/r^4$	Charge-Dipôle induit $F \sim 1/r^6$
dipôle	Charge-Dipôle $F \sim 1/r^4$	Dipôle-dipôle $F \sim 1/r^6$	Dipôle-Dipôle induit $F \sim 1/r^6$
Dipôle induit	Dipôle induit-charge $F \sim 1/r^6$	Dipôle induit-dipôle $F \sim 1/r^6$	Dipôle induit-dipôle induit $F \sim 1/r^{12}$

+ forte + faible

Tableau II.2. Les différentes interactions entre colloïdes



Interactions moléculaires de type Charge-charge  
 $F \sim 1/r^2$   
 longue portée

**Figure II.2.** Interactions moléculaires de type charge-charge

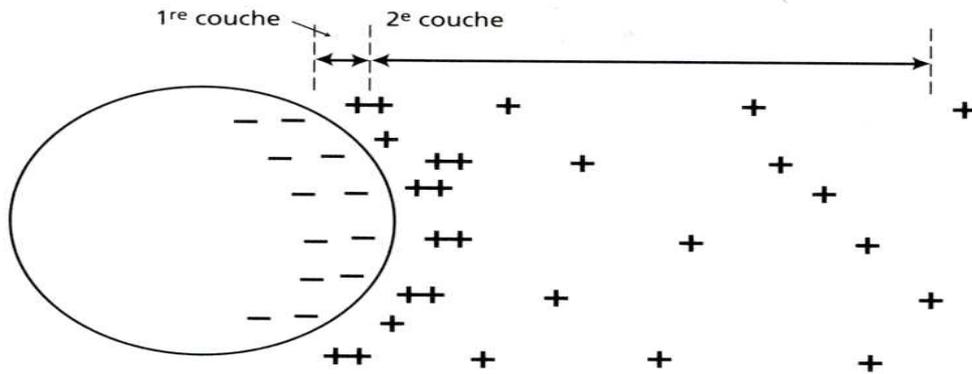
Les principales forces s'exerçant sur les colloïdes de quelque nature qu'ils soient sont (BACCHIN P. 1994) :

**b) Le mouvement brownien (énergie thermique):**

Le mouvement brownien est moins marqué pour les solutions colloïdales que pour les solutions moléculaires mais concerne toutes les particules. Il tend à leur faire occuper un maximum d'espace donc à les empêcher de se regrouper et de précipiter. Mais il peut aussi favoriser le rapprochement entre particules s'attirant naturellement (particules de charges opposées)<sup>9</sup>.

**c) Interactions électrostatiques :**

Les colloïdes présentent une caractéristique majeure: ils présentent une charge liée soit à l'ionisation de certains groupements soit à une fixation d'ions du milieu à la surface du colloïde. Dans ce dernier cas, il se développe deux couches électriques au voisinage de la particule: la 1<sup>ère</sup> dite couche de Stern est adhérente à la paroi et équilibre la charge propre du colloïde, la 2<sup>ème</sup> dite couche de Gouy-Chapman est plus diffuse et s'étend au-delà de la particule (figure II.3).



**Figure II.3.** Répartition des charges en « double couche » autour d'une particule colloïdale<sup>7</sup>

L'état électrique d'une particule peut être caractérisé par la mesure du potentiel zêta. Ce potentiel peut dépendre du pH. Par exemple, les protéines du vin portent une charge négative si  $\text{pH} > \text{p}_i$  (point isoélectrique de la protéine), positive si  $\text{pH} < \text{p}_i$  et neutre si  $\text{pH} = \text{p}_i$ . Au pH du vin, elles sont généralement chargées positivement. Les micro-organismes sont eux chargés négativement. Le calcul de l'énergie d'interaction électrostatique entre 2 particules fait intervenir le potentiel zêta selon la formule:

$$V_E = 64 \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \pi \varepsilon \left( \frac{kT}{z_1 e} \right)^2 \gamma_1 \gamma_2 \exp(-Kx) \quad (\text{II.1})$$

où :

$a_i$  : est le rayon de la particule  $i$  (m),  $\zeta_i$  est le potentiel zêta de la particule  $i$ ,

$\gamma_i = \tanh(z_i e \zeta_i / 4 kT)$ ,  $k$  : constante de Boltzmann,  $\varepsilon$  : Constante diélectrique du milieu

(78,2 pour eau à 25°C)

$T$  : est la température absolue,  $e = 1,6 \times 10^{-19}$  C,  $z_i$  : force ionique (mol/L),  $K^{-1}$  : est l'épaisseur de la double-couche ionique.

Les forces électrostatiques sont attractives entre 2 particules de signes opposés. Elles sont répulsives entre 2 particules de même signe et contribuent à maintenir séparées les particules colloïdales. Cependant, elles sont très dépendantes de la nature du solvant, de la nature de la surface des particules et des ions présents. La portée des forces électrostatiques diminue avec la concentration en sels (force ionique  $z_i$  élevée). Pour un milieu saturée en sels, les forces électrostatiques deviennent négligeables devant celles de Van der Waals et cela

favorise la précipitation (ex: la précipitation des protéines en solution aqueuse saturée de sulfate d'ammonium).

**d) Interactions moléculaires électrodynamiques ou de Van der Waals :**

Ces interactions sont des interactions d'origine électromagnétique entre atomes et molécules. Ce sont des forces attractives qui participent à la constitution des colloïdes micellaires. Ce sont les interactions entre dipôles permanents (forces de Keesom), entre dipôles induits (forces de London) et entre dipôles induit/dipôle permanent (forces de Debye). Pour une distance entre particules inférieure à 10% du rayon, l'énergie d'interaction  $V_A$  s'exprime par (Hamaker 1937) :

$$V_A = -\frac{A_{12}}{6x} \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \quad (\text{II.2})$$

$A_{12}$ : constante de Hamaker

( $A_{12}$ : dépend de la nature des particules 1 et 2 mais on peut utiliser la valeur moyenne  $5 \times 10^{-20}$  J),  $x$ : distance entre les particules,  $a_i$ : rayon de la particule  $i$ .

Dans le cas de 2 particules identiques, l'énergie d'interaction est proportionnelle au diamètre des particules et inversement proportionnelle à la distance entre particules :

$$V_A = -\frac{A_{12}a}{12x} \quad (\text{II.3})$$

**e) Autres interactions :**

Pour les particules hydrophiles, il y a attraction entre l'eau et la surface. Ce qui rend l'approche entre 2 particules plus difficiles car il faut préalablement «expulser» l'eau. Pour les particules hydrophobes, il y a des forces qui favorisent le rapprochement des particules de manière à réduire le contact avec l'eau<sup>7</sup>.

**2.2 Propriétés chimiques:**

La stabilité d'une solution colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. Ces interactions dépendent notamment de la température, du pH et des électrolytes dissous: les argiles et limons forment des solutions colloïdales qui flocculent en présence de métaux ou de sels, ce qui explique l'envasement des estuaires. Néanmoins, cette stabilité est plus cinétique que réellement thermodynamique<sup>10</sup>. En effet, la sédimentation de la phase diffusée et donc la

séparation des deux phases est l'état final de tout colloïde. C'est la vitesse de ce phénomène de floculation/sédimentation, très lente, qui donne cette apparence de stabilité.

### 2.3 Propriétés de surface des colloïdes:

La stabilité des particules colloïdales ainsi que leurs interactions avec les métaux traces vont dépendre du potentiel électrique dans la double couche diffuse mais également de la densité de charge de surface des particules colloïdales. En particulier, ces deux paramètres vont jouer un rôle prédominant dans le contrôle de la nature des interactions entre les métaux et les surfaces colloïdales<sup>11</sup>. Ils seront donc importants à connaître et à quantifier. Ces interactions vont dépendre avant tout de la nature des particules colloïdales ainsi que de la composition de la solution du sol.

#### 2.3.1 DCD (La double couche diffuse) :

La double couche diffuse résulte de l'arrangement spatial des ions dissociés à partir de la surface chargée. Ces ions sont sujet à deux forces opposées: une force d'adsorption résultant du champ électrique généré par la surface chargée et une force diffusive résultant des gradients de concentrations dans la solution. Les ions dans la solution, à l'extérieur de la double couche, ne sont pas influencés par la charge de surface des colloïdes. Selon la théorie de DVLO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek), la stabilité d'une suspension colloïdale est déterminée par des forces de Van der Waals attractives qui provoquent l'agrégation et par des forces répulsives qui conduisent à la dispersion des particules. Quand les répulsions électrostatiques dominent, les particules restent à l'état dispersé. Les particules colloïdales sont stabilisées quand l'épaisseur de la double couche est importante (en présence d'une force ionique faible, donc d'une faible concentration en électrolyte) et quand la charge de surface de la particule n'est pas nulle. L'inverse provoque la coagulation. La valence des contre-ions contrôle aussi l'épaisseur de la double couche. Les ions divalents vont beaucoup plus favoriser la coagulation des colloïdes, même à faible concentration, que les ions monovalents (règle de Schulze-Hardy).

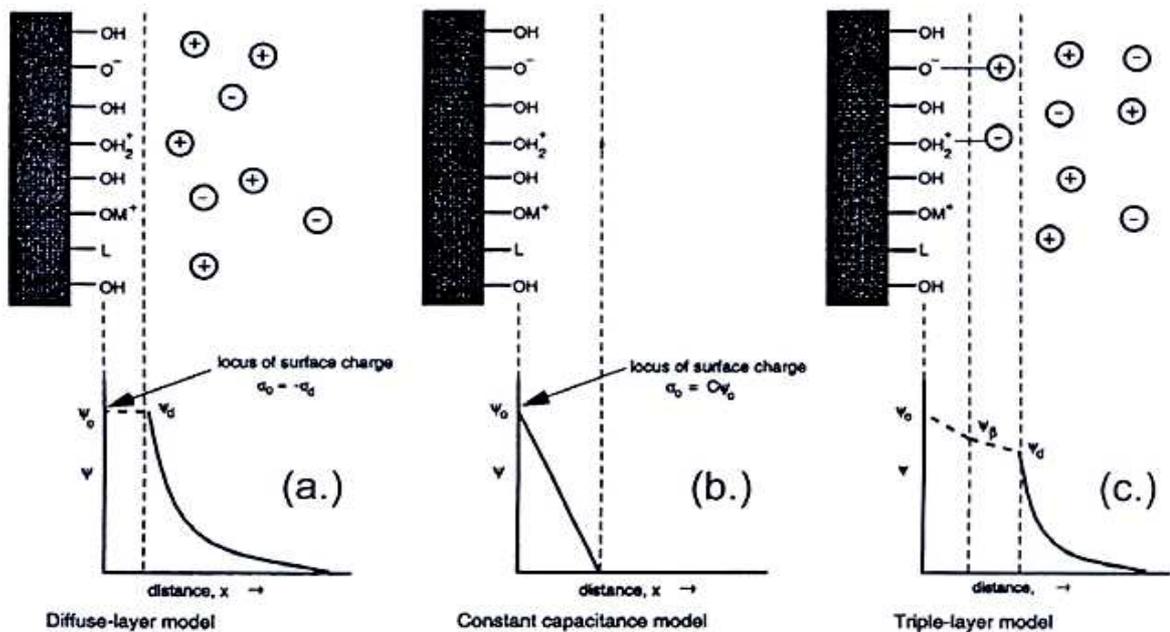
Différents modèles ont été développés pour prendre en compte les interactions électrostatiques dans l'adsorption des ions à la surface des particules colloïdales<sup>12,13</sup>. Ils se distinguent surtout par le nombre de couches subdivisant l'interface solide-solution (Figure II.4) ainsi que le nombre de variables et de paramètres à introduire dans ces modèles pour pouvoir décrire l'interface solide-solution, tels que le potentiel électrique et la capacité<sup>14</sup>.

### 2.3.2 CCM (Modèle à capacité constante) :

Théoriquement, dans ce modèle, une seule couche est considérée dans l'interface solide-solution. Tous les ions adsorbés de manière spécifique à la surface des particules se situent dans cette couche, créant une densité de charge  $\sigma_0$  et sont soumises à un potentiel électrique  $\psi_0$ . Dans ce modèle, la région interfaciale peut être décrite par un seul paramètre qui est la capacité constante, caractérisée par une relation linéaire entre la charge de surface et le potentiel :

$$C = \sigma_0 / \psi_0 \quad (\text{II.4})$$

Les ions qui ne sont pas adsorbés à la surface ne sont pas pris en compte et par conséquent le potentiel électrique ne dépend pas de la force ionique de la solution.



**Figure II.4.** Distribution idéalisée du potentiel électrique ( $\psi$ ) au voisinage de la surface d'un oxyde hydraté selon (a) le modèle de la couche diffuse, (b) le modèle à capacité constante et (c) le modèle de la triple couche <sup>15</sup>

### 2.3.3 DLM (Modèle de la couche diffuse) :

Ce modèle prend en compte la présence de deux couches dans la région interfaciale : une couche de surface pour l'adsorption de  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et de toutes les espèces adsorbées spécifiquement, et une couche diffuse externe dans laquelle se trouvent les contre-ions. Les

distributions des ions, de la charge et du potentiel sont décrites par l'équation de Poisson-Boltzmann. La relation entre la charge de surface et le potentiel est donnée par l'équation de Gouy-Chapman :

$$\sigma_0 = -\sigma_d = (8\varepsilon\varepsilon_0RTI)^2 \sinh(\psi_d F / 2RT) \quad (\text{II.5})$$

Avec  $I$  : la force ionique,  $\varepsilon$  : la constante diélectrique et,  $\varepsilon_0$  : la permittivité du vide,  $F$  : la constante de Faraday,  $R$  : la constante des gaz parfaits et  $T$  : la température (K). On fait l'hypothèse dans ce modèle que  $\psi_d$ , le potentiel au plan externe, est identique à  $\psi_0$  et  $\sigma_d$  qui est la densité de charge sur l'épaisseur de la couche diffuse, est équivalente à  $\sigma_0$ . Contrairement à la capacité  $C$  du CCM, les paramètres du second membre de l'équation (5) ne sont pas ajustables bien que la constante diélectrique  $\varepsilon$  est en général imparfaitement connue<sup>14</sup>.

### 2.3.4 TLM (Modèle de la triple couche) :

Dans ce modèle, on a une succession de trois couches dans la région interfaciale : la couche de surface pour l'adsorption de  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et les ions fortement adsorbés (complexes de sphère interne); une couche intermédiaire (la couche  $\beta$ ) pour les ions faiblement adsorbés (complexes de sphère externe), et la couche la plus externe qui est appelée couche diffuse et qui contient les contre-ions. L'avantage de ce modèle est qu'il prend en compte l'influence des ions de l'électrolyte dans les calculs. Ainsi, les constantes d'affinité sont indépendantes de la concentration en électrolyte de la solution. Les deux couches les plus proches de la surface sont des couches de capacité constante ( $C_1$ ,  $C_2$ ). Les différentes densités de charge composant la région interfaciale sont données par les relations suivantes<sup>16</sup> :

$$\sigma_0 = C_1 \cdot (\psi_0 - \psi_\beta) \quad (\text{II.6})$$

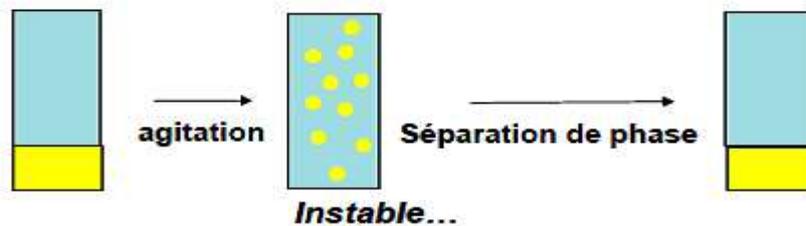
$$\sigma_d = C_2 \cdot (\psi_d - \psi_\beta) \quad (\text{II.7})$$

$$\sigma_\beta = -(\sigma_0 - \sigma_d) \quad (\text{II.8})$$

## 2.4 La stabilisation des systèmes colloïdaux :

Le problème de la stabilité est discuté dans les ouvrages classiques de physico-chimie des colloïdes. La stabilité colloïdale à long terme d'une dispersion sera de grande importance dans un grand nombre d'industries comme l'industrie pharmaceutique, les céramiques, les

peintures et les pigments. Le terme « stabilité » peut avoir différentes connotations selon les applications. Quand il est appliqué aux colloïdes, un système colloïdal stable se définit par des particules résistant à la floculation ou à l'agrégation et qu'il montre des signes de longue durée de vie. Cela dépendra de l'équilibre entre les forces attractives et répulsives qui existent entre les particules lorsqu'elles s'approchent les unes des autres. Si toutes les particules ont une répulsion mutuelle alors la dispersion restera stable. Cependant, si les particules ont peu ou pas de forces répulsives alors un mécanisme instable pourrait se mettre en place comme la floculation ou l'agrégation<sup>17</sup>.



**Figure II.5.** Comment disperser un liquide

*Dans un autre liquide?*

Quelques exemples de mélanges instables:

Eau+ huile: liquides non miscibles

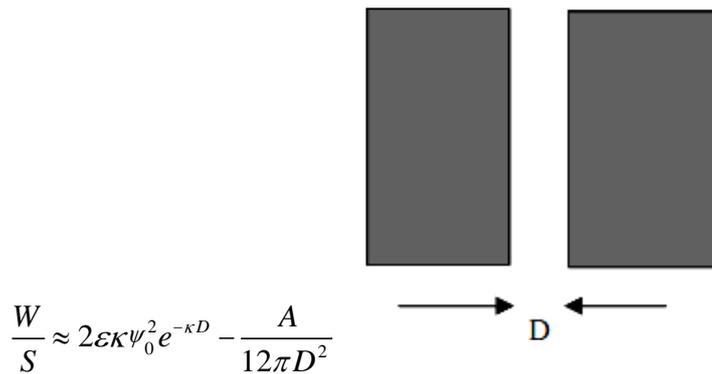
Eau + sable: sédimentation des particules de sable.

### Comment les stabiliser?

La stabilité des systèmes colloïdaux dépend des forces entre les particules mises en jeu à l'interface. La chimie et la physique de surface, la nature des phases (solide ou liquide), la solubilité conditionnent la nature des forces qui s'exercent au niveau des interfaces.

#### 2.4.1 Bilan des interactions entre demi-espaces :

Le Potentiel d'interaction entre surfaces planes identiques (demi-espaces infinis) est donné par :



$$\frac{W}{S} \approx 2\varepsilon\kappa\psi_0^2 e^{-\kappa D} - \frac{A}{12\pi D^2}$$

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\varepsilon kT} \sum \rho_{\alpha\infty} z_{\alpha}^2$$

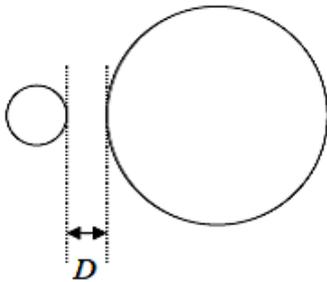
tel que:  $W/S$  une énergie d'interaction par unité de surface entre deux demi-espaces constitués du même matériau que les sphères,  $\kappa$  est la longueur de Debye,  $A$ : la constante d'Hamaker.

$\rho$  : la densité en nombre des molécules dans la surface  $\alpha$ .

$\varepsilon$  : est la constante diélectrique

#### 2.4.2 Bilan des interactions pour d'autres géométries :

##### Force entre sphères dans l'approximation de Derjaguin



$$F(D) \approx 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \frac{W_{12}(D)}{S}$$

$$F(D) \approx 2\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \left[ \frac{W}{S} \right]_{plans}$$

$W(D)$  s'en déduit par intégration. Cependant,  $F(D)$  est une force entre sphères,  $W(D)$  est une énergie d'interaction entre sphères, et  $W/S$  une énergie d'interaction par unité de surface entre deux demi-espaces constitués du même matériau que les sphères. C'est en général  $W(D)$  qui est indiqué dans le tableau 3<sup>18</sup>.

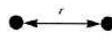
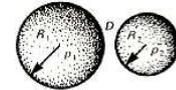
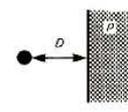
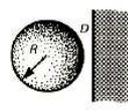
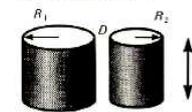
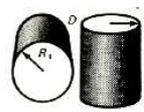
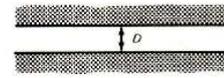
<p>Interaction à longue portée entre deux atomes (exact)</p>  <p><math>w = -C/r^6</math></p>	<p>2 sphères</p>  <p><math>w = \frac{-A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}</math></p>
<p>Atome-surface (exact)</p>  <p><math>w = -\pi C_p / 6D^3</math></p>	<p>Sphère-surface</p>  <p><math>w = -AR/6D</math></p>
	<p>Cylindres parallèles</p>  <p><math>w = -\frac{AL}{12\sqrt{2}} \frac{R_1 R_2}{D^{3/2} (R_1 + R_2)^{1/2}}</math></p>
<p>Cylindres croisés</p>  <p><math>w = -A\sqrt{R_1 R_2} / 6D</math></p>	<p>Demi-espaces (exact) Par unité de surface</p>  <p><math>w = -A/12\pi D^2</math></p>

Tableau II.3. Les énergies d'interaction pour différentes géométries.

## 2.5 Stabilisation d'une dispersion colloïdale (peptisation) :

On cherche à stabiliser une dispersion colloïdale en empêchant l'agrégation des particules de la phase dispersée. Les deux principaux mécanismes sont la stabilisation stérique et la stabilisation électrostatique<sup>2</sup>.

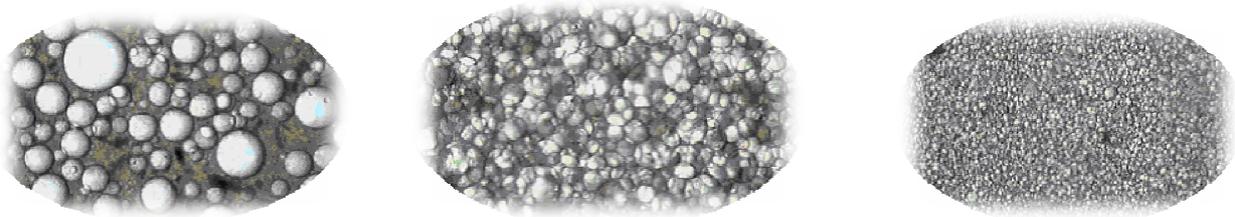
### 2.5.1 La stabilisation électrostatique :

La stabilisation électrostatique est basée sur la répulsion des charges de même signe. Des phases différentes ont souvent des affinités électrostatiques différentes ce qui provoque la formation d'une double couche électrique à l'interface. Dans un milieu dispersé, l'aire de l'interface est d'autant plus importante que les particules sont petites. Dans une dispersion colloïdale stable, la masse de la phase dispersée est trop faible pour que la gravité vainque la répulsion électrostatique. La charge portée par les particules peut être observée en appliquant un champ électrique: toutes les particules migrent alors vers la même électrode ce qui indique qu'elles portent des charges du même signe<sup>2</sup>.

Des charges portées *naturellement* ou bien apportées (*via* l'adsorption de molécules chargées par exemple) ajoutent une composante répulsive électrostatique (**figure II.7a**). Cependant, le potentiel ainsi créé n'est pas un simple potentiel d'interaction coulombien: il faut tenir compte de la présence d'ions en solution qui vont *écranter* ce potentiel et limiter la portée de la répulsion à une longueur  $\kappa^{-1}$  appelée longueur de Debye et qui varie comme l'inverse de la racine carrée de la concentration en électrolyte. La stabilité de telles dispersions est décrite en première approximation (pour de faibles charges et pour des distances d'interaction grandes devant les tailles ioniques) par la théorie DLVO (*Deryagin - Landau-Verwey-Overbeek*)<sup>1</sup>.

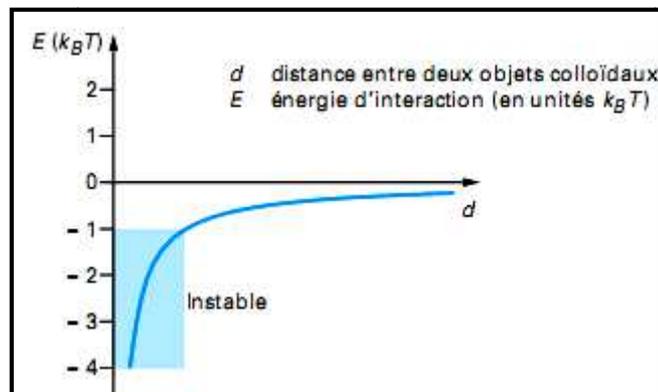
### Un exemple de stabilisation électrostatique: la mayonnaise...

La mayonnaise: Emulsion de type huile dans l'eau. L'eau provient de l'œuf et de la moutarde, tandis que les protéines contenues dans le jaune d'œuf jouent le rôle de molécules tensioactives. C'est **une microémulsion**....



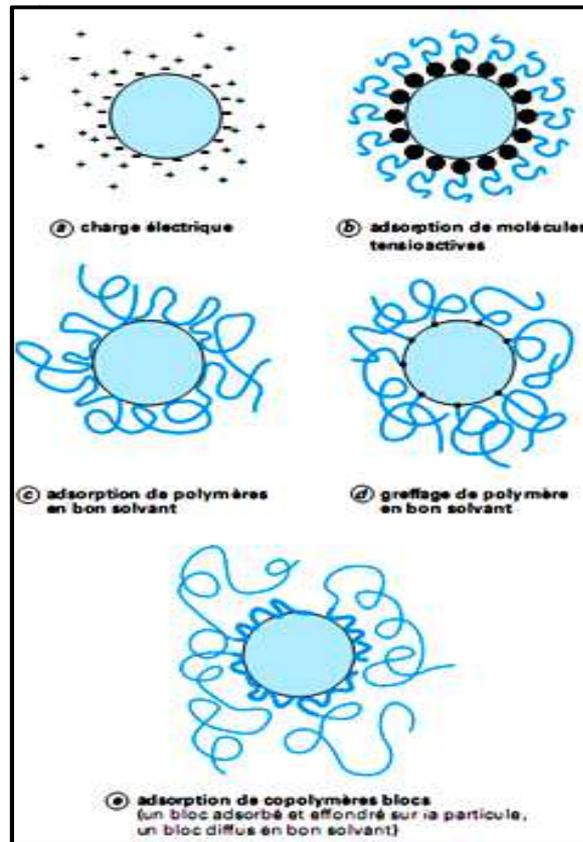
### 2.5.2 La Stabilisation stérique :

On peut aussi tenir les particules à distance grâce à des couches diffuses de longues molécules en bon solvant: il suffit (toujours de manière qualitative) que l'épaisseur des couches  $d$  soit telle que l'interaction (figure II.6)  $|E(d)| < k_B T$  pour éviter la coagulation.



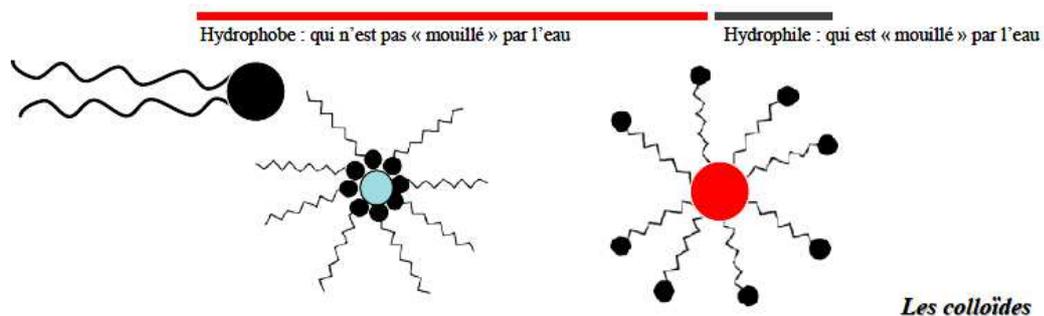
**Figure II.6.** Schématisation de l'interaction entre deux objets Colloïdaux

Il existe toujours une interaction attractive (Van der Waals)  $E(d)$ . Quand celle-ci devient trop importante (supérieure à  $k_B T$  en valeur absolue), les particules viennent s'agréger de manière irréversible (zone bleue)<sup>1</sup>.



**Figure II.7.** Stratégies de stabilisation colloïdale pour lutter contre l'attraction de Van der Waals

Les *molécules amphiphiles* (surfactants, tensioactif...) possèdent à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Les tensioactifs, sous leur forme la plus simple, comprennent une tête polaire et une queue hydrophobe.



**Figure II.8.** L'agent surfactant (tensioactif)

### 1.9.4 Un exemple de stabilisation stérique: l'encre de Chine

L'encre de Chine que les anglais appellent en fait *Indian Ink*, vient en fait des Egyptiens, découverte voici 4000 ans. Différentes méthodes de protection colloïdale sont représentées sur la figure II.7. La méthode c) est celle utilisée pour la formulation classique de l'encre de Chine (*Indian ink* !): des particules de noir de carbone dispersées dans de l'eau et recouvertes d'un polymère hydrosoluble, la gomme arabique (un polysaccharide acide ramifié)<sup>1</sup>.

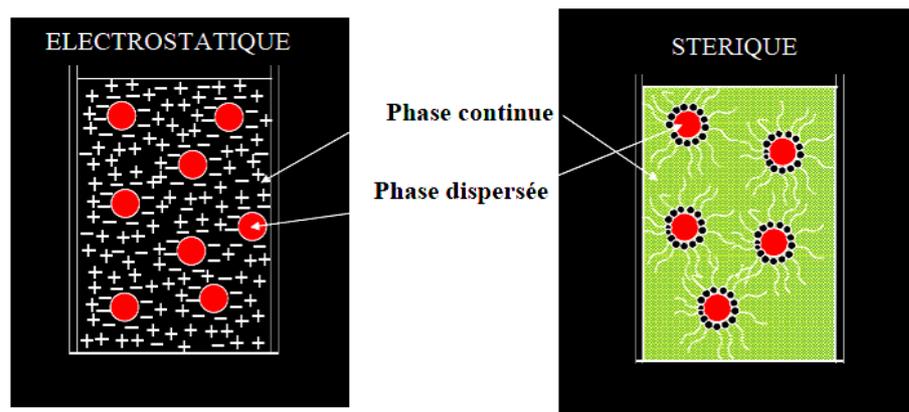


Figure II.9. Différents types de stabilisation colloïdale

Il est important que la concentration en volume des molécules adsorbées reste faible, pour que les couches restent diffuses; en effet, si les couches étaient compactes, si le polymère s'effondrait sur lui-même, les interactions de Van der Waals reprendraient l'avantage et feraient flocculer la dispersion.

Chaque mécanisme a des bénéfices sur des systèmes particuliers. La stabilisation stérique est simple, et demande juste l'ajout d'un polymère adéquat. Cependant, il peut être difficile par la suite de faire flocculer le système si cela est nécessaire, le polymère peut être couteux et dans certains cas, le polymère utilisé est indésirable: par exemple le cas quand une céramique coulée et agglomérée est défectueuse, le polymère doit être brûlé. Cela cause la rétractation du produit et peut conduire à des défauts.

## 2. Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (théorie de DLVO):

La théorie DLVO suggère que la stabilité d'une particule dans une solution dépend de l'énergie d'interaction totale  $V_t$ . Cette théorie reconnaît que  $V_t$  est l'équilibre de plusieurs contributions antagonistes.

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (\text{II.9})$$

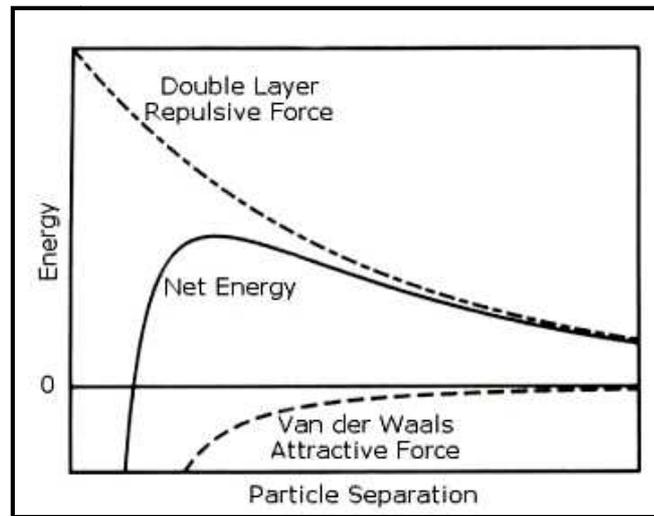
Où  $V_s$ : est l'énergie potentielle due au solvant, cela ne constitue généralement qu'une contribution marginale à l'énergie d'interaction totale sur les quelques nanomètres de séparation. L'équilibre entre  $V_a$  et  $V_r$  est beaucoup plus important, ce sont les contributions d'attractions et de répulsions. Elles sont potentiellement plus grandes et agissent sur une plus grande distance.

$$V_A = -A / (12\pi D^2) \quad (\text{II.10})$$

Où  $A$ : est la constante d'Hamaker et  $D$  la distance interparticulaire. Le potentiel de répulsion  $V_r$  est une fonction beaucoup plus complexe.

$$V_R = 2\pi\epsilon a\xi^2 \exp(-\kappa D) \quad (\text{II.11})$$

Où  $a$ : est le rayon de la particule,  $\pi$  est la permittivité du solvant,  $K$  est fonction de la composition ionique et  $\xi$  le potentiel zêta. La théorie de DLVO suggère que la stabilité d'un système colloïdal est déterminée par la somme des forces de l'attraction de Van der Waals ( $V_a$ ) et la double couche électrique de répulsion ( $V_r$ ), qui existent entre les particules lorsqu'elles s'approchent les unes des autres en raison du mouvement Brownien qu'elles subissent. Cette théorie énonce qu'une barrière énergétique résultant des forces répulsives empêchent deux particules de s'approcher l'une de l'autre et d'adhérer l'une à l'autre (Figure II.10). Mais, si les particules entre en collision avec une énergie suffisante pour passer la dite barrière énergétique, la force d'attraction les tirera jusqu'à les mettre en contact et les coller très fortement l'une à l'autre et de manière irréversible. Donc, si les particules ont une répulsion suffisamment importante, la dispersion résistera à la floculation et le système colloïdal sera stable. Cependant si un mécanisme de répulsion n'existe pas, des phénomènes de floculation ou de coagulation pourront alors apparaître<sup>17</sup>.



**Figure II.10.** Schéma de la variation de l'énergie libre avec la séparation des particules selon la théorie de DLVO.

L'énergie nette est donnée par la somme de la double couche de répulsion et par les forces d'attractives de Van der Waals que les particules subissent lorsqu'elles s'approchent l'une de l'autre.

## 2.1 Les Systèmes surfactant :

Dans ce qui suit, on présente les éléments nécessaires à la compréhension des phénomènes étudiés dans le cadre des recherches mises en œuvre.

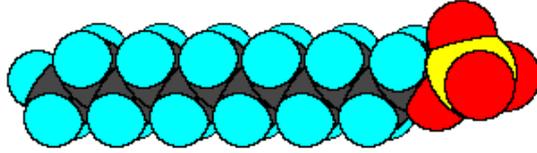
### 2.1.1 Les surfactants :

Les surfactants sont des substances organiques qui possèdent un groupe fonctionnel de caractère polaire comme substituant dans une molécule lipophile apolaire. Sa caractéristique amphiphile lui confère la capacité d'altérer le comportement interfacial entre deux phases immiscibles en contact, même à très faible concentration.

- La partie apolaire des surfactants est généralement constituée par des chaînes hydrocarbonées linéaires ou ramifiées, normalement comprises entre 8 et 18 atomes de carbone, parfois associées à des cycles aromatiques. Cette chaîne hydrocarbonée est souvent représentée par le symbole CX, où X est le nombre d'atomes de carbone.

- La partie polaire est constituée par des groupes fonctionnels, soit ioniques comme les carboxylates ( $-\text{COO}^-$ ) et les ammoniums primaires ( $-\text{NH}_3^+$ ), soit non ioniques contenant des

chaînes de polycondensation d'oxyde d'éthylène  $[-O-(CH_2CH_2O)_n-H]$ . La structure moléculaire d'un surfactant peut être représentée de la façon indiquée dans la figure II.11 La « tête » de la molécule est constituée par le groupe polaire, tandis que la « queue » est formée par le groupe apolaire.



*Figure II.11. Représentation d'un Surfactant, le dodécyl sulfate de Sodium.*

### 2.1.2 Les types de surfactants :

Les surfactants sont classés suivant leur structure moléculaire et surtout selon leur façon de se dissocier dans l'eau<sup>19</sup>.

- **Surfactants anioniques:** Ce sont ceux qui se dissocient en un anion amphiphile et un cation, généralement un métal alcalin ou un ion ammonium. On peut citer à titre d'exemple les alkyl sulfates ( $R-OSO_3^- M^+$ ), les alkyl benzène sulfonates linéaires ( $R-C_6H_4-SO_3^- M^+$ ) et les alkyl carboxylates, ou savons ( $R-COO^- M^+$ ).
- **Surfactants non ioniques:** Ce sont ceux qui ne se dissocient pas dans l'eau, parce qu'ils possèdent des groupes hydrophiles de type alcool, phénol, éther, amide ou des chaînes de polycondensation oxyde d'éthylène. Parmi les plus communs se trouvent les alkyl phénols polyéthoxylés  $[R-C_6H_4-O-(CH_2-CH_2-O)_n-H]$ .
- **Surfactants cationiques:** Ils se caractérisent par leur dissociation en un cation amphiphile et un anion, généralement un halogénure. Les types les plus fréquents sont des composés azotés, du type sel d'amine ou d'ammonium quaternaire de longue chaîne alkyle.
- **Autres surfactants:** Il existe d'autres types de surfactants, outre ceux qui viennent d'être nommés, parmi lesquels les amphotériques, polymériques, siliconés, fluorés, etc<sup>19</sup>.

### 2.2 Déstabilisation d'une dispersion colloïdale (floculation) :

Lorsque les particules s'agrègent à cause des interactions interparticulaires, on parle de dispersion instable. Certaines applications (traitement des eaux usées, épitaxie de cristal colloïdal) demandent de provoquer une telle floculation. On peut y parvenir suivant différentes procédés :

- Suppression de la barrière électrostatique qui empêche l'agrégation via l'ajout de sel ou la modification du pH. Ces méthodes neutralisent ou "écrantent" les charges portées par les

---

particules. Celle-ci se rapprochent alors à portée des forces de Van der Waals qui les coagulent entre elles.

- Ajout d'un polymère chargé de façon opposée aux particules ce qui lui permet de former des ponts entre elles. Par exemple, des particules de silice ou d'argile chargées négativement peuvent flocculer par l'addition d'un polymère chargé positivement.
- Ajout d'un polymère non adsorbant pour induire une attraction de déplétion.
- La déformation des particules peut augmenter les forces de Van der Waals, leur faisant dépasser les forces de stabilisation. Les colloïdes coagulent alors suivant certaines orientations.

Les suspensions colloïdales de basse fraction volumique forment des suspensions d'agrégats qui finissent par sédimenter (ou crêmer) lorsque leur taille devient trop importante pour que l'agitation thermique (mouvement brownien) puisse contrebalancer la gravité. Les suspensions de haute fraction volumique forment des gels colloïdaux aux propriétés viscoélastiques. Le dentifrice par exemple coule lorsqu'il est poussé hors du tube mais reste ensuite sur la brosse à dent<sup>2</sup>.

**Références du Chapitre 2 :**

- <sup>1</sup> Jean-Marc DI MEGLIO, Technique ingénieur, colloïdes et nanosciences, J 2 130, **2009**.
- <sup>2</sup> Encyclopedie Universalis. *Didier ROUX* (directeur de recherche au C.N.R.S., centre de recherche Paul-Pascal, Pessac
- <sup>3</sup> Patrice BACCHIN, Diplôme National OEnologie Toulouse, Colloids and Membranes Processes,
- <sup>4</sup> Biochimie Structurale et analytique. Danielle et Khanh Le-Quoc **1999-2000**.
- <sup>5</sup> Kretzschmar R., Borkovec M., Grolimund D., Elimelech M. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport, *Adv. in Agronomy*, 66, 121-192, **1999**.
- <sup>6</sup> Laëtitia CITEAU, Thèse Doctorat, Institut National de la Recherche Agronomique, **2004**.
- <sup>7</sup> Jean Groff, le rôle de la chimie colloïdale dans la lubrification, impr. de Chaix, Paris, **1946**.
- <sup>8</sup> Applications des colloïdes magnétiques (archive). *Journal du CNRS* (**2007**).
- <sup>9</sup> IFV Sud-Ouest, synthèse bibliographique sur la filtration des vins, **2003**
- <sup>10</sup> Eric Dickinson, les colloïdes alimentaires, Editions Masson, **1996**.
- <sup>11</sup> Harter R.D., Naidu R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace metal sorption by soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 597-612 **2001**.
- <sup>12</sup> Dzombak D.A., Morel F.M.M. Surface complexation modelling. Hydrous ferric oxide, Wiley, New York, 393 p. **1990**.
- <sup>13</sup> Venema P., Hiemstra T., van Riemsdijk W.H. Comparison of different site binding models for cation sorption: description of pH dependency, salt dependency, and cation-proton exchange, *J. Colloid Interface Sci.*, 181 (1), 45-59 **1996**.
- <sup>14</sup> Cambier P. Modélisation des phénomènes d'adsorption des solutés sur des surfaces minérales. Synthèse bibliographique, *Science du Sol*, 29 (3), 245-264 **1991**.
- <sup>15</sup> Warren L.A., Haack E.A. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments, *Earth-Sci. Rev.*, 54, 261-320. **2001**.
- <sup>16</sup> Davis J.A., James R.O., Leckie J.O. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. 1. Computational of electrical double layer properties in simple electrolytes, *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 480-499 **1978**.
- <sup>17</sup> Solutions colloïdale, © Malvern Instruments Ltd **2010**.
- <sup>18</sup> A.M. Cazabat, Interfaces, matière molle, dispersions

---

<sup>19</sup> Rosen, M.J., Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley Interscience Pub., New York  
**1978.**

*CHAPITRE III :*

*Quelques modèles sur*

*la précipitation des*

*asphaltènes*

**Introduction :**

Comme nous l'avons déjà mentionné dans les chapitres précédents, pour une production efficace du pétrole, il est nécessaire d'éviter la précipitation des asphaltènes fortement visqueux, puisqu'ils bouchent les puits et des lignes de transfert. Plusieurs travaux ont été faits sur la solubilité des asphaltènes dans les liquides pétroliers en fonction de différentes conditions telles que: la température, la pression et la composition de la phase liquide. Ce modèle peut être appliqué pour identifier :

- (1) Les conditions de fonctionnement au début de la précipitation des asphaltènes.
- (2) La quantité précipitée sous plusieurs conditions.

Pour répondre à ces questions, deux types d'expériences sont généralement utilisés :

- Les premières mesurent, le début de la précipitation d'asphaltènes pour un pétrole brut en ajoutant une quantité mesurée du diluant d'alcane normal ou par l'injection du gaz (CO<sub>2</sub>).
- Les deuxièmes mesurent, la quantité de précipitation d'asphaltènes obtenue lorsqu'on a un mélange du pétrole brut avec une quantité mesurée de diluant d'alcane normal<sup>1</sup>.

La précipitation d'asphaltène a été le sujet de nombreuses investigations théoriques. La plupart des modèles dans la littérature sont basés sur la théorie classique de Flory-Huggins des solutions de polymères couplés avec la théorie de la solution régulière de Hildebrand pour décrire le comportement de la phase des fluides contenant les asphaltènes<sup>2,3,1,4,5,6,7</sup>. Ces modèles peuvent expliquer partiellement quelques résultats expérimentaux et peuvent être utilisés dans la description de phénomènes de précipitation d'asphaltènes sélectionnés. Cependant, ces modèles deviennent inappropriés pour expliquer d'autres résultats expérimentaux. Les deux facteurs principaux qui déterminent la précipitation d'asphaltènes à partir du pétrole brut ne sont pas mentionnés dans ces modèles classiques: le premier est l'association chimique entre les molécules d'asphaltènes et l'autre est l'effet de peptisation des molécules de résines. Donc, la plupart des modèles classiques ne tiennent pas compte explicitement de l'effet de la densité de liquide. Par conséquent, il n'est pas étonnant que ces modèles ne puissent pas fournir la représentation quantitative des plusieurs données expérimentales. Une autre méthode pour décrire la solubilité est fournie par la théorie colloïdale<sup>8</sup>.

D'autre part, un modèle de micellisation thermodynamique suppose que les micelles de molécules d'asphaltènes et de résines sont toujours solubles dans le pétrole brut; la précipitation d'asphaltène est due à la concentration des monomères d'asphaltènes devenant plus élevée que la solubilité des asphaltènes dans le pétrole brut sans formation de micelles. Ces modèles basés sur les micelles sont utiles pour comprendre l'effet de résines sur la précipitation d'asphaltène et le mécanisme de la précipitation d'asphaltène à partir du pétrole brut.

Par ailleurs, un modèle thermodynamique a été proposée pour décrire le comportement de phase de la précipitation d'asphaltène dans les fluides pétroliers. Il peut facilement expliquer les phénomènes de la précipitation d'asphaltène observés. Il est basé sur le modèle d'association des particules dans des milieux continus, selon la théorie de **McMillan-Mayer**<sup>9</sup>.

Dans ce modèle thermodynamique, il a été supposé que la précipitation d'asphaltènes est un processus d'équilibre liquide-liquide, ou les asphaltènes et les résines peuvent être représentés par des composants pseudo-pure. Tous les autres composants dans le pétrole brut peuvent être représentés par des milieux continus qui affectent des interactions entre les asphaltènes et les molécules de résines. Des associations fortes entre les molécules d'asphaltènes d'une part et entre les molécules d'asphaltènes et résines d'autres part sont prises en compte en utilisant la théorie d'association de SAFT<sup>10</sup>. Même si ce modèle est basé sur une représentation idéalisée des fluides contenant les asphaltènes, il permet d'expliquer les résultats expérimentaux semi-quantitativement.

## **1. Modèle thermodynamique moléculaire de la précipitation des asphaltènes:**

Dans le modèle thermodynamique, pour le calcul des équilibres entre phases, Firrozabadi et al 1998 ont utilisé les sphères dures attractives pour représenter les molécules d'asphaltènes, et des chaînes de sphères dures attractives pour représenter les molécules de résines. Les molécules d'asphaltènes peuvent s'associer entre elles et avec les molécules de résines. Tous les autres composants dans la solution (pétrole) constituent le solvant; ces derniers sont représentés par un milieu continu dont la densité et les propriétés de la force de dispersion influencent les interactions entre les molécules d'asphaltènes et de résines.

Dans la figure III.1a, les grandes sphères dures avec deux points noirs représentent les molécules d'asphaltènes; les chaînes des sphères dures avec un point noir à la tête de chaque chaîne représentent les molécules de résines. Les deux points noirs dénotent les sites d'association. Dans ce modèle, on trouve les associations **asphaltène-asphaltène** et **asphaltène-résine**, mais pas d'associations **résine-résine**. Il y a deux sites d'association sur chaque molécule d'asphaltène permettant de s'agréger au-delà des dimères. À partir des résultats expérimentaux, il a été montré que l'association entre **asphaltène-résine** est préférée par rapport à celle entre **asphaltène-asphaltène**<sup>11</sup>. Par conséquent, pour une concentration suffisante, les molécules de résines empêchent l'auto-association extensive d'asphaltène pour former des agrégats. En d'autres termes, les molécules d'asphaltènes sont stabilisées par les molécules de résines et deviennent solubles dans le pétrole brut.

La puissance du solvant affecte des interactions entre les molécules d'asphaltènes et de résines. Considérons, un diluant qui déteste tous les deux asphaltène et résine est ajouté à la solution; dans ce cas, tous les deux précipitent à partir de la solution (**Figure III.1b**). Le volume du diluant capable de lancer la précipitation d'asphaltène dépend de sa puissance, c'est à dire, le rapport de dilution au point de début augmente avec l'augmentation de puissance du solvant du diluant. Les alcanes normaux légers sont des solvants faibles; ils détestent les asphaltènes et les résines. Par conséquent, pour ces alcanes légers, le rapport de dilution au début de la précipitation d'asphaltène augmente avec l'augmentation du nombre de carbone des diluants (alcanes normaux), cependant, si le diluant préfère les résines et déteste les asphaltènes; les asphaltènes se précipitent seuls (**Figure III.1c**). Dans ce cas, la précipitation des asphaltènes est due à la diminution de l'interaction entre les asphaltènes, eux même par rapport à celle entre asphaltène et résine. Comme la puissance du diluant augmente, l'attraction entre résine et solvant devient forte; la capacité des molécules de résines à stabiliser les molécules d'asphaltènes devient faible, ce qui conduit à la précipitation d'asphaltènes. Le rapport de dilution au début de précipitation d'asphaltène diminue lorsque le nombre de carbone des alcanes normaux lourds augmente, parce que les alcanes normaux lourds sont de bons solvants pour les résines mais pas pour les asphaltènes.

Ce modèle prévoit qu'une fois les asphaltènes sont précipités à partir du pétrole brut, ils s'associent entre eux pour former des agrégats; ces derniers ne peuvent pas facilement se redissoudre par les diluants. Il a été observé également que la quantité d'asphaltènes précipités n'est pas sensible au rapport de dilution quand il dépasse environ

20 volumes de diluant par volume de pétrole brut, ce qui indique qu'il est difficile de redissoudre les asphaltènes précipités.

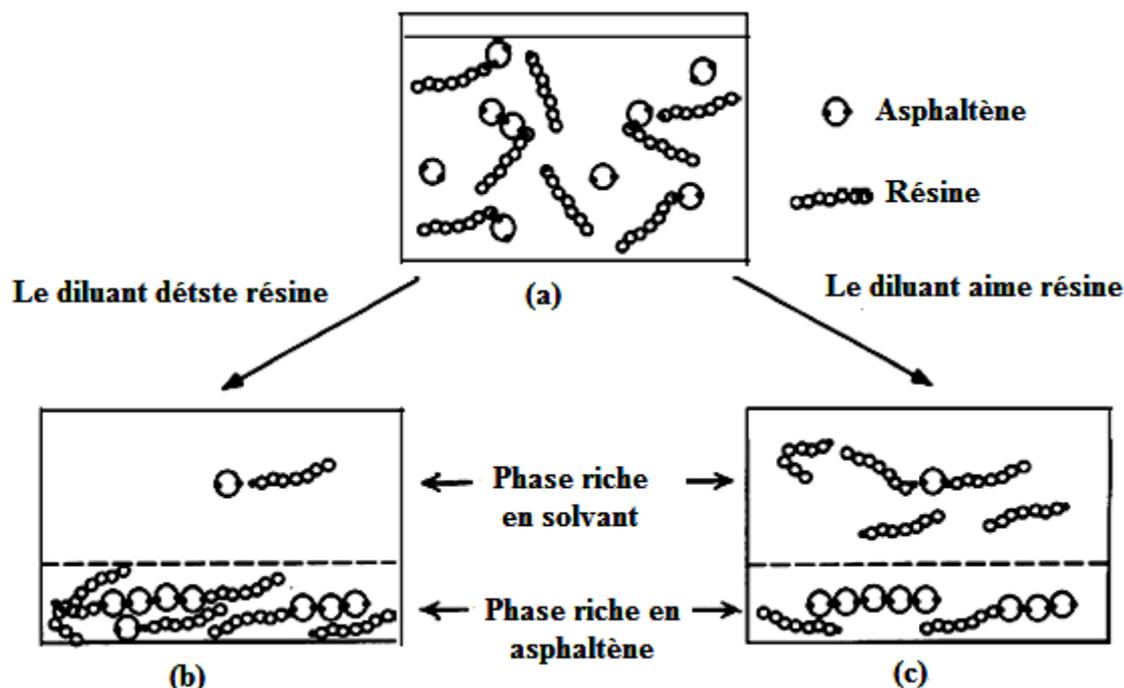


Figure III.1. Deux différentes méthodes pour la précipitation d'asphaltène en ajoutant un diluant<sup>12</sup>.

Ce modèle fournit une explication raisonnable pour les effets de la température et la pression. En effet, le changement de température induit deux effets différents:

1) L'augmentation de la température améliore la miscibilité; en absence de forces intermoléculaires spécifiques; les deux fluides se mélangent facilement aux températures élevées parce que la contribution (négative) de l'entropie du mélange à l'énergie de Gibbs du mélange augmente avec la température, favorisant le mélange.

2) Une augmentation de la température réduit également la densité du liquide, et cette réduction diminue la puissance du solvant. À une température constante, la solubilité des asphaltènes diminue quand la densité du solvant diminue. Donc, même sans considérer l'effet de la température sur les associations, on a deux tendances opposées, expliquant pourquoi, dans certains cas, l'augmentation de la température augmente la solubilité tandis que, dans d'autre cas, elle diminue la solubilité.

Pour comprendre l'effet de la pression à une température constante, il faut noter que la densité de liquide augmente quand la pression augmente, ceci implique qu'il n'y a aucun changement dans la composition du pétrole. Ainsi, à une température et une composition du pétrole constantes, une augmentation dans la pression augmente la solubilité

d'asphaltènes. Cependant, s'il existe une phase vapeur, une augmentation dans la pression fait augmenter la solubilité du composant vapeur léger (tel que le méthane), change la composition du pétrole vers la diminution de la puissance du solvant. Par conséquent, on observe une diminution de la solubilité des asphaltènes dans le pétrole<sup>12</sup>. Afin de tenir compte de toutes les interactions existant dans le milieu, il est nécessaire d'étudier le potentiel correspondant

### 1.1 Les potentiels d'interaction moléculaire :

Les potentiels de la force moyenne entre les molécules d'asphaltènes et résines sont représentés par la somme des interactions de répulsions des sphères dures, d'attractions de Van der Waals, et des associations. Ce modèle utilise le potentiel de la force moyenne au lieu du potentiel d'interaction de pair, pour indiquer que toutes les interactions entre asphaltènes et résines se produisent dans un milieu qui est pétrole).

Le potentiel de sphère dure est donné par l'expression suivante :

$$W_{ij}^{hs}(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma_i + \sigma_j)/2 \\ 0 & r \geq (\sigma_i + \sigma_j)/2 \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Ou  $r$ : est la distance entre les deux centres des deux sphères dures,  $\sigma$ : est le diamètre,  $i$  et  $j$  représentent les deux sphères dures, ici, une molécule d'asphaltène ou un segment d'une chaîne de résine.

Le potentiel attractif de Van der Waals entre deux grandes molécules dans un milieu peut être calculé en utilisant la théorie de McLachlan's qui relie la fonction du potentiel de la force moyenne aux propriétés diélectriques des molécules et du milieu<sup>13</sup>. Cependant, plusieurs approches conventionnelles ont été utilisées pour calculer le potentiel de Van der Waals de la force moyenne entre deux molécules dans un milieu, parce que les paramètres de cette théorie ne sont pas habituellement bien définis pour des fractions du pétrole. Le potentiel de la force moyenne due à l'interaction attractive de Van der Waals est donné par :

$$W_{ij}^{vdw}(r) = -\frac{B_{imj}}{r^6} \quad (\text{III.2})$$

Ou  $B_{imj}$  est le paramètre d'énergie attractive pour les grandes molécules  $i$  et  $j$  dans le milieu  $m$ . L'association entre deux sites est représentée par le potentiel du puits-carré :

$$W_{\alpha\beta}^{assoc}(r_{\alpha\beta}) = \begin{cases} -\zeta_{\alpha\beta} & r_{\alpha\beta} < \delta_{\alpha\beta} \\ 0 & r_{\alpha\beta} \geq \delta_{\alpha\beta} \end{cases} \quad (III.3)$$

Où :  $\alpha$  et  $\beta$  représentent les deux sites d'association;  $r_{\alpha\beta}$  est la distance entre les deux sites,  $\delta_{\alpha\beta}$  est la largeur du puits carré et  $\zeta_{\alpha\beta}$  est l'énergie d'association. Le signe (-) signifie que l'interaction est attractive. Tous les sites d'association sont localisés sur la surface de la sphère dure.

Les potentiels d'interaction moléculaire ainsi défini, il est possible d'écrire l'énergie de Helmholtz pour le système considéré.

### 1.2 Les différentes contributions d'énergie de Helmholtz :

Les conditions de la précipitation des asphaltènes sont déterminées par les potentiels chimiques des résines et des asphaltènes. À température constante, quand les deux phases existent à l'équilibre, le potentiel chimique pour chaque espèces est le même dans les deux phases.

$$\mu'_A = \mu''_A \quad (III.4)$$

$$\mu'_R = \mu''_R \quad (III.5)$$

Le prime ' et le double prime '' représentent les deux phases en équilibre,  $\mu$  est le potentiel chimique,  $A$  et  $R$  représentent l'asphaltène et la chaîne de résine respectivement. En plus, les pressions osmotiques pour les deux phases en équilibre doivent être égales.

$$P' = P'' \quad (III.6)$$

$P$  : est la pression osmotique. Les deux le potentiel chimique et la pression osmotique peuvent être obtenues à partir de l'énergie de Helmholtz  $A$ .

$$\mu_A = \left( \frac{\partial A}{\partial N_A} \right)_{T,V,N_R} \quad (III.7)$$

$$\mu_R = \left( \frac{\partial A}{\partial N_R} \right)_{T,V,N_A} \quad (III.8)$$

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N_R,N_A} \quad (III.9)$$

Où :  $N_A$  et  $N_R$  sont le nombre de molécules d'asphaltènes et les chaînes de résines, respectivement,  $V$ : est le volume total et  $T$ : est la température.

Pour dériver l'énergie de Helmholtz, il est nécessaire d'utiliser la théorie de perturbation. Le modèle que nous présentons est semblable au modèle de **SAFT** pour l'association et les molécules en chaînes<sup>14,15</sup>. Le système de référence est un mélange des sphères dures avec deux différentes tailles. Les grandes sphères dures représentent les asphaltènes et les petites représentent les segments de la chaîne de résine. Les attractions de Van der Waals, les associations, et la connectivité des chaînes sont pris en considération par le modèle de perturbation. Par conséquent, l'énergie totale de Helmholtz contient cinq contributions :

$$A = A^{id} + A^{hs} + A^{vdw} + A^{assoc} + A^{chain} \quad (III.10)$$

Les exposants dans l'équation (10) sont :

***id*** : est le mélange du gaz idéal de toutes les particules avant l'association et la formation des chaînes à la température et concentration du système.

***hs*** : est due aux répulsions de sphères dures.

***vdw*** : est la contribution due aux attractions de Van der Waals.

***assoc*** : est la contribution des associations **asphaltène-asphaltène** et **asphaltène-résine**.

***chain*** : est la contribution de former des chaînes de résines à partir des sphères dures.

➤  **$A^{id}$ : L'énergie de Helmholtz pour un mélange de gaz idéal**

Elle est donnée par (Lee, 1988) :

$$\frac{A^{id}}{kT} = \sum_{i=1}^2 N_i \cdot \ln(\rho_i \Lambda_i^3) - N_t \quad (III.11)$$

Où  $k$  : est la constante de Boltzmann,  $N_i$  : est le nombre de particules  $i$ , c'est-à-dire, les molécules d'asphaltènes ou les segments de résines,  $N_t$  : est le nombre total des particules avant n'importe quelle association  $\rho_i = \frac{N_i}{V}$  : la densité en nombre et  $\Lambda_i$  : est la longueur d'onde de Broglie.

➤  **$A^h$ : La contribution des interactions répulsives des sphères dures :**

Elle est obtenue par l'équation de Mansoori et al.1971

$$\frac{A^{hs}}{kT} = N_t \left\{ \left[ \frac{\xi_2^3}{\xi_0 \xi_3^2} - 1 \right] \ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_1 \xi_2}{\xi_0(1 - \xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3 \xi_0(1 - \xi_3)^2} \right\} \quad (\text{III.12})$$

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^2 \rho_i \sigma_i^n \quad n = 0, 1, 2, 3$$

➤ **A<sup>vdw</sup> : La contribution des attractions de Van der Waals dans un milieu :**

La contribution des attractions de Van der Waals dans un milieu est obtenue à partir de l'approximation de la phase aléatoire (RPA)<sup>16</sup>. Dans la théorie de RPA, la fonction de corrélation directe  $c_{ij}(\mathbf{r})$  est donnée par :

$$C_{ij}(\mathbf{r}) = C_{ij}^0(\mathbf{r}) - W_{ij}(\mathbf{r}) / (kT) \quad (\text{III.13})$$

$C_{ij}^0(\mathbf{r})$  est la fonction de corrélation directe pour le système de référence de sphères dures.

$W_{ij}(\mathbf{r})$  est le potentiel de la perturbation de la force moyenne des molécules  $i$  et  $j$  (avant n'importe quelle association); ici,  $W_{ij}(\mathbf{r})$  est l'énergie d'interaction de Van der Waals dans un milieu. Selon les relations thermodynamiques standard,  $A^{vdw}$  peut être dérivée à partir de l'Eq.13<sup>9</sup>

$$\frac{A^{vdw}}{kT} = \frac{V}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \rho_i \rho_j \frac{U_{ij}}{kT} \quad (\text{III.14})$$

$$U_{ij} = 4\pi \int_{\sigma_{ij}}^{\infty} W_{ij}^{vdw}(r) r^2 dr \quad \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$$

Dans l'Eq.14  $U_{ij} / V$  est l'énergie potentielle moyenne (du champ moyen) pour toutes les paires  $ij$ ; la somme donne l'énergie potentielle de toutes les différentes paires.  $U_{ij}$  est similaire au paramètre  $a_{ij}$  dans l'équation d'état de Van der Waals pour les mélanges.

➤ **A<sup>asso</sup> : La contribution des interactions d'association :**

Le modèle de SAFT a été utilisé pour représenter la contribution des interactions d'association. L'énergie de Helmholtz due aux associations est donnée par<sup>17,10</sup> :

$$\frac{A^{assoc}}{kT} = 2N_A \left( \ln x_\alpha + \frac{1 - x_\alpha}{2} \right) + N_R \left( \ln x_\beta + \frac{1 - x_\beta}{2} \right) \quad (\text{III.15})$$

$x_\alpha$ : est la fraction de sites d'association  $\alpha$  (sur les molécules d'asphaltène) qui ne sont pas liées,  $x_\beta$ : est la fraction de sites d'association  $\beta$  (sur les molécules de résine) qui ne sont pas liées. L'interaction d'association peut être comprise comme une réduction du nombre totale des particules. Cette réduction diminue le facteur de compressibilité et le potentiel chimique.

Dans l'Eq.15  $x_\alpha$  et  $x_\beta$  sont données par (Chapman et al. 1990):

$$x_\alpha = (1 + 2\rho_A \Delta^{\alpha\alpha} x_\alpha + \rho_R \Delta^{\alpha\beta} x_\beta)^{-1} \quad (\text{III.16})$$

$$x_\beta = (1 + 2\rho_A \Delta^{\alpha\beta} x_\alpha)^{-1} \quad (\text{III.17})$$

Où  $\rho_A, \rho_B$  sont les densités en nombre des molécules d'asphaltènes et les chaînes de résine respectivement :

$$\Delta^{\alpha\alpha} = g_{11}^{hs}(\sigma_{11}) \left[ \exp(\zeta^{\alpha\alpha} / kT) - 1 \right] \sigma_{11}^3 \kappa^{\alpha\alpha} \quad (\text{III.18})$$

$$\Delta^{\alpha\beta} = g_{12}^{hs}(\sigma_{12}) \left[ \exp(\zeta^{\alpha\beta} / kT) - 1 \right] \sigma_{12}^3 \kappa^{\alpha\beta} \quad (\text{III.19})$$

$g_{ij}$  est la valeur de contact de la fonction de corrélation de paires dans le système de référence<sup>9</sup>

$$g_{ij}^{hs}(\sigma_{ij}) = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\sigma_i \sigma_j}{(\sigma_i + \sigma_j)} \frac{\xi_2}{1 - \xi_3} + 2 \left( \frac{\sigma_i \sigma_j}{\sigma_i + \sigma_j} \right)^2 \frac{\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \quad (\text{III.20})$$

$\kappa^{\alpha\alpha}, \kappa^{\alpha\beta}$  sont des paramètres reliés à la largeur carrée pour le potentiel d'association. Ces deux paramètres ont été considérés constants et égaux.

➤ **A<sup>chain</sup> : La contribution de formation de chaîne de sphères dures :**

Elle est donnée par (Chapman et al. 1988) :

$$\frac{A^{chain}}{kT} = N_R (1 - l_R) \ln g_{22}^{hs}(\sigma_{22}) \quad (\text{III.21})$$

Où :  $l_R$  représente le nombre de segments par chaîne de résines.

$g_{ij}$  est la valeur de contact de la fonction de corrélation de paires entre les segments de résines. L'Eq.21 indique la différence dans l'énergie de Helmholtz entre les chaînes de sphères dures et un ensemble des sphères dures libres qui forment la chaîne. Dans la chaîne

chaque sphère dure doit être en contact avec ses voisins liés, tandis que dans l'ensemble des sphères dures, chaque sphère dure peut bouger indépendamment.

Les paramètres d'associations peuvent être considérés comme constants pour un pétrole brut donné. La constante d'Hamaker du milieu  $H_m$  est calculée par l'introduction de tous les potentiels d'interaction de paires<sup>13</sup>.

$$H_m = \sum_i \sum_j \pi^2 B_{ij} \rho_i \rho_j \quad (\text{III.22})$$

$i$  et  $j$  indiquent tous les composants qui se trouvent dans le milieu et  $B_{ij}$  est le paramètre d'énergie de dispersion. L'équation (22) indique que la constante d'Hamaker d'un milieu dépend de la densité et de la composition. Pour la plupart des cas, le pétrole est un mélange d'hydrocarbures c'est-à-dire il contient les groupes CH, CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>. Les paramètres d'énergie de dispersion pour tous ces groupes sont supposés identiques. D'autre part, la densité en nombre totale de ces groupes est déterminée seulement par la densité globale du milieu, parce que les poids moléculaires des trois groupes sont pratiquement égaux. En négligeant la différence dans le poids moléculaire, la densité en nombre totale de ces groupes peut être approché avec celle du groupe équivalent CH<sub>2</sub> de la densité en nombre  $\rho_{CH_2}$  donnée par :

$$\rho_{CH_2} = \frac{1,000 \cdot N_{Av} \cdot d_m}{14} \quad (\text{III.23})$$

Où  $d_m$  est la densité en masse du milieu d'hydrocarbures (pour un pétrole qui ne contient pas les asphaltènes et les résines).

14: est le poids moléculaire du groupe CH<sub>2</sub> en g/mol

$N_{Av}$ : est le nombre d'Avogadro.

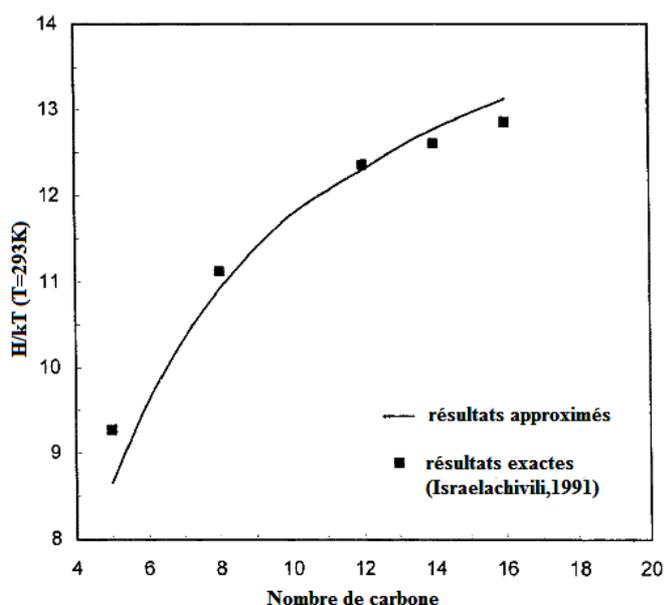
La densité  $\rho_{CH_2}$  dépend de la température et de l'aromaticité.

Généralement, la constante d'Hamaker du fluide peut être calculée à partir de sa polarisabilité et de sa permittivité diélectrique en utilisant la théorie de **Lifschitz** de forces de Van der Waals<sup>13</sup>. Cependant, la polarisabilité et la permittivité diélectrique sont souvent non disponibles pour les composants du pétrole lourd. D'autre part, la constante d'Hamaker d'un fluide peut être évaluée à partir des interactions entre les paires individuelles d'atomes ou des groupes qui se trouvent dans le fluide. Les constantes d'Hamaker des hydrocarbures peuvent être évaluées à partir des interactions de Van der Waals entre les groupes CH<sub>2</sub>.

$$H = \pi^2 B \rho_{CH_2}^2 \quad (III.24)$$

Ou  $B$  est la constante de dispersion de London et  $\rho_{CH_2}$  est la densité en nombre des groupes  $CH_2$ . Pour les interactions entre deux groupes  $CH_2$  dans le vide,  $B=5.10^{-78} \text{ Jm}^6$ .

La figure (III.2) montre les constantes d'Hamaker évaluées à partir de l'équation (24) et les résultats calculés à partir de la théorie de **Lifschitz** des forces de Van der Waals.



**Figure III.2.** Les constantes d'Hamaker des alcanes normaux estimés à partir de leurs densités

Les deux méthodes conviennent remarquablement bien pour les alcanes normaux. En utilisant l'Eq.24, on évalue la constante d'Hamaker des asphaltènes purs  $H_1=1,32.10^{-19} \text{ J}$  et celle pour les segments des résines  $H_2=9,06.10^{-20}$ . Les contributions des hétéro-éléments par rapport aux constantes d'Hamaker des asphaltènes et les résines sont négligées. Dans une situation réaliste, un milieu contient souvent des composants légers tels que  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ , et  $N_2$ . Les contributions de ces composants par rapport à la constante d'Hamaker du milieu peuvent être évaluées à partir de la polarisabilité  $\alpha_0$  et du premier potentiel d'ionisation  $I$ . Les constantes de London pour les constituants légers sont obtenues à partir de l'expression suivante :

$$B = \frac{3}{4} \frac{\alpha_0^2 I}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (III.25)$$

Où :

$\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique de l'espace libre. ( $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ). Le tableau III.1 donne les constantes de London calculées  $B$ ,  $\alpha_0$  et  $I$  pour les composants  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{N}_2$ .

Les constantes de London pour  $\text{CH}_4$  sont environ le double de  $\text{CH}_2$  dans l'état liquide. Tous les autres composants dans le milieu (pétrole) sont considérés comme un assemblage de groupes  $\text{CH}_2$ .

	$\alpha_0, \text{Å}^3$	$I, \text{Ev}$	$B \times 10^{78}, \text{J} \cdot \text{m}^6$
$\text{CH}_4$	2.59	12.51	10.1
$\text{N}_2$	1.74	15.58	5.67
$\text{H}_2\text{S}$	3.86	10.45	18.7
$\text{CO}_2$	2.91	13.77	14.0

*Tableau III.1. La constante de London B, la polarisabilité  $\alpha_0$ , et le premier potentiel d'ionisation pour les composants légers commun dans les pétroles bruts.*

### 1.3 Les paramètres moléculaires pour la précipitation d'asphaltène:

Pour les applications quantitatives, les paramètres moléculaires doivent être évalués à partir des données expérimentales pour un système particulier. Le modèle thermodynamique moléculaire contient plusieurs paramètres moléculaires comme:

- Le diamètre de la molécule d'asphaltène  $\sigma_1$ .
- Le diamètre du segment de résine  $\sigma_2$ .
- Le nombre de segments par chaîne de résine  $l_R$ .
- Les constantes d'Hamaker pour les asphaltènes pures  $H_A$ , les résines  $H_R$  et le milieu (pétrole)  $H_m$ .
- L'énergie d'association **asphaltène-asphaltène**  $\zeta_{AA}$
- L'énergie d'association **asphaltène-résine**  $\zeta_{AR}$
- Le nombre de sites d'association de chaque molécule d'asphaltène  $N_\alpha$
- Le paramètre de volume  $\kappa$  dans l'équation d'état de SAFT, pour calculer la constante d'Hamaker entre les asphaltènes et les résines dans le milieu. Nous avons besoin de connaître les densités de segments d'asphaltènes pures et résines pures. Ces propriétés ne sont pas obtenues à partir des asphaltènes typiques ou de la caractérisation du pétrole.

Pour les calculs de diagrammes de phases, Prausnitz et Firrozabadi en 2000 ont été utilisés les poids moléculaires moyens et les densités pour les asphaltènes et les résines pures. Selon Speight (1991, 1994), le poids moléculaire moyen des asphaltènes et les

chaines de résines sont environ  $M_A=2.000$  Da et  $M_R=800$  Da respectivement. La densité en masse d'un asphaltène typique est environ  $d_A=1200$  kg/m<sup>3</sup>, la même que celle des hydrocarbures lourds, et la densité en masse des résines typiques est environ  $d_R=1.000$  kg/m<sup>3</sup>.

À partir des densités en masse et des poids moléculaires moyens, Firoozabadi et al. ont pu calculer la densité en nombre des asphaltènes et des chaines de résines pures.

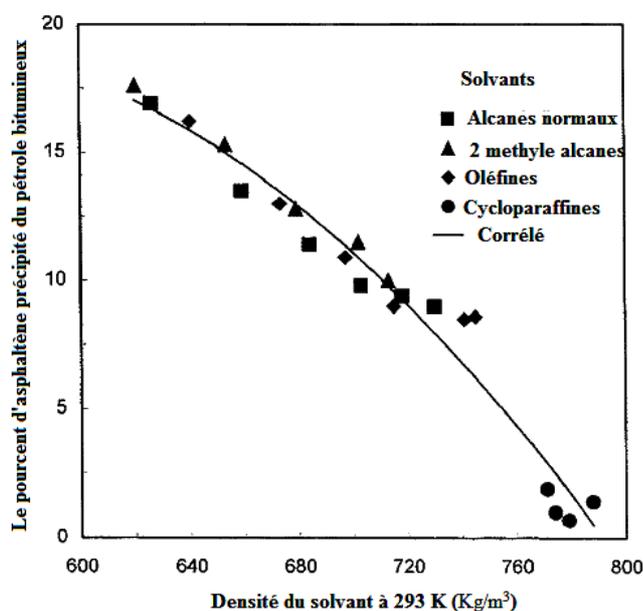
Pour une très bonne approximation, la fraction de packing d'asphaltènes purs est défini par  $\pi\rho_l \sigma_l/6$ , se trouve entre le minimum de la fraction de packing d'une sphère dure solide  $\sim 0.55$  et le maximum de la fraction de packing des sphères dures liquide  $\sim 0.74$ . Par l'utilisation du poids moléculaire d'asphaltène,  $M_A=2.000$  Da et la densité en masse  $d_R=1.200$  kg/m<sup>3</sup>, il a été trouvé que le diamètre de la molécule d'asphaltène se situe dans un intervalle étroit ( $1.43 < \sigma_l < 1.58$  nm). Dans ses calculs, Firoozabadi et al 2000 ont utilisé  $\sigma_l=1.5$  nm correspondant au diamètre minimum trouvé dans la littérature. Les mesures expérimentales souvent a défini les tailles des agrégats d'asphaltènes au lieu des monomères d'asphaltène, parce que les molécules d'asphaltènes sont fortement liées avec elles même dans la plupart des solvants

Aucune information sur la taille des chaines de résines n'a été publiée. Puisque les résines sont des liquides aux conditions ambiantes, leurs fraction de packing doit être plus petite que celle de la sphère dure solide dans la transition de la phase solide de fluide  $\sim 0.55$ . Il a été supposé que le diamètre des segments de résines est environ 0.5 nm, et que le nombre de segments par chaîne est environ 10. Avec ces paramètres, et avec le poids moléculaire des résines,  $M_R=800$  Da et la densité en masse  $d_R=1000$  kg/m<sup>3</sup>, la fraction de packing de la chaîne de résine pure est égale 0.49; une valeur raisonnable pour des hydrocarbures avec un point d'ébullition élevé. À partir de tous ces résultats, Firoozabadi et al ont trouvé que les calculs de la précipitation d'asphaltènes ne sont pas sensibles à la longueur de la chaîne et au diamètre des segments de résines.

D'après la figure III.3 qui représente la quantité d'asphaltènes précipités en fonction de la densité du solvant à 293 K, Wu et al 2000 ont considéré la précipitation d'asphaltène dans un pétrole brut dilué avec 40 volumes de solvant par volume du pétrole brut. Plus de 20 solvants ont été considérés incluant les n-alcanes, les oléfines et les cycloparaffines. La quantité d'asphaltènes précipités est déterminée par la densité du solvant (milieu). Le milieu contient les asphaltènes et les résines libres du pétrole brut et le diluant. La densité du solvant est essentiellement identique à celle du milieu, puisque le

rapport de dilution est grand. Cette figure montre également que la quantité de précipitation d'asphaltènes est corrélée avec la densité du solvant hydrocarboné. Ainsi, on ne s'attend pas une précipitation d'asphaltènes lorsque l'on ajoute un diluant aromatique, parce que les densités des aromatiques sont plus élevées que celles des cycloparaffines.

Selon Speight 1994, les énergies d'association entre **asphaltène-asphaltène** et **asphaltène-résine** se trouvent dans l'intervalle de l'énergie de liaison hydrogène ( $5\sim 40$   $kT_0$ ,  $T_0=298$  K). L'association entre asphaltène-résine est toujours plus forte que celle entre asphaltène-asphaltène. En général, les paramètres restants doivent être obtenus par l'ajustement de données expérimentales pour la précipitation d'asphaltène, parce que les propriétés des asphaltènes et des résines contenus dans le pétrole brut ne sont pas identiques. Ces paramètres d'associations peuvent changer d'un pétrole brut à un autre. Pour minimiser un nombre inconnu de paramètres, le paramètre du volume d'association de l'équation d'état de SAFT est fixé à  $\kappa=0.05$ , proche de celui rapporté par Huang et Radosz (1991), lorsque l'équation d'état SAFT est appliquée aux systèmes associés typiques tels que les alcoholes, les acides organiques, et les amines<sup>18</sup>.



*Figure III.3. Corrélation entre le rendement d'asphaltène et la densité du solvant*

*Des données expérimentales de Mitchell and Speight 1972.*

#### 1.4 Influence des différents paramètres sur la précipitation des asphaltènes

Les calculs précédents servent à indiquer l'effet du milieu et de la température sur le comportement de phase des fluides contenant des asphaltènes. Les constantes d'Hamaker pour les asphaltènes et les résines sont évaluées à partir de l'Eq 22 par l'introduction du

poinds moléculaire moyen de 2000 Da pour les asphaltènes, 800 Da pour les résines, la densité de 1.2 g/ml pour les asphaltènes, et 1 g/L pour les résines; le diamètre d'une molécule d'asphaltène est d'environ  $30 \text{ \AA}^0$ , fournit par les données de la diffusion de la lumière<sup>19</sup>; et le diamètre d'un segment de résine est supposé d'être égal à  $6 \text{ \AA}^0$ .

Ces estimations sont pour une molécule ayant un poids moléculaire d'environ 50 Da, parce que le nombre de segments par molécule de résine est égal à 16 et  $16 \times 50 = 800$ . L'utilisation de 16 est arbitraire devrait être ajustée aux données expérimentales. Les fractions de packing des composants purs  $y_A$  et  $y_R$  sont estimées à partir de la densité, du poids moléculaire et les diamètres des molécules d'asphaltènes et résines. Les paramètres d'énergie se retrouvent dans l'intervalle des associations chimiques, et  $\kappa$  est dans l'intervalle obtenue par le modèle de SAFT. Les diagrammes de phases obtenus par l'utilisation des équations (4-6) couplées avec les trois équations d'équilibre du matériel :

$$N_A' + N_A'' = N_A^0 \quad (\text{III.26})$$

$$N_R' + N_R'' = N_R^0 \quad (\text{III.27})$$

$$N_m' + N_m'' = N_m^0 \quad (\text{III.28})$$

Où : l'exposant <sup>0</sup> indique avant la séparation de phases.

$N_m$  est le nombre total des molécules du milieu. Comme il est difficile de prédire exactement la densité du pétrole brut lourd, et que le changement du volume total est habituellement plus petit après la séparation de phases, l'équation (28) a été remplacée par :

$$V' + V'' = V^0 \quad (\text{III.29})$$

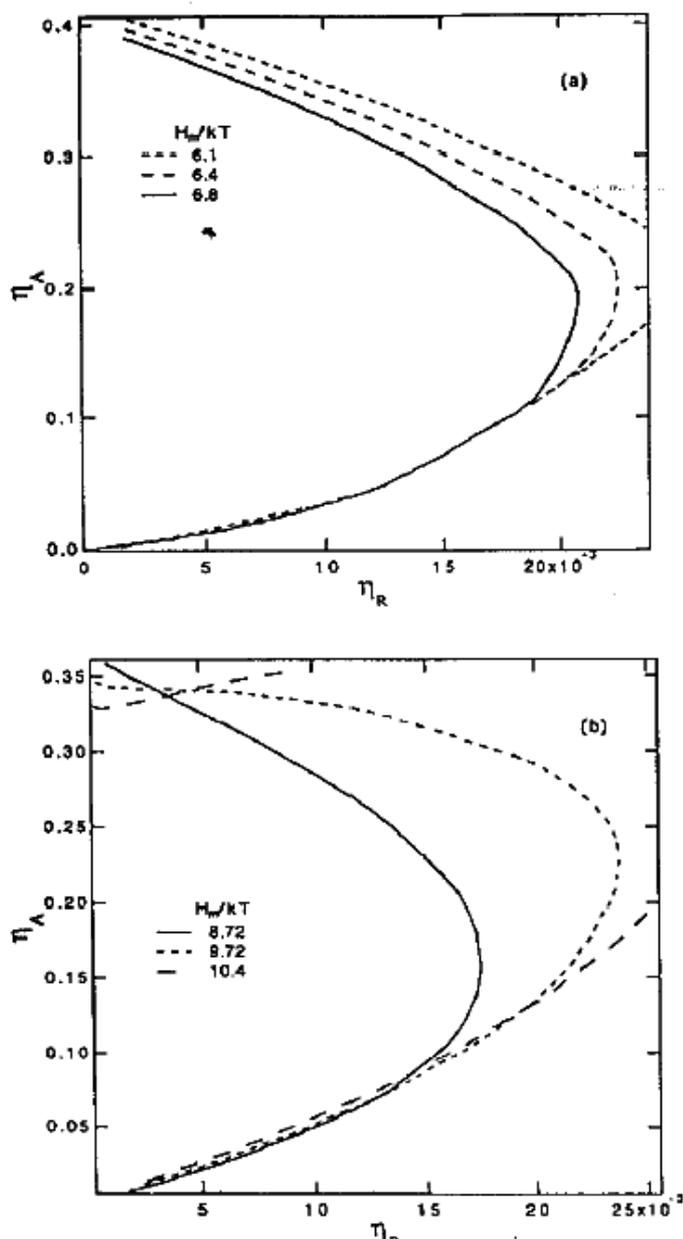
$V'$  et  $V''$  sont les volumes totaux dans les deux phases ' $'$  et ''

$V^0$  est le volume total avant la séparation de phases, à température, volume total et nombres totaux des molécules d'asphaltènes et résines, et à partir d'Eqs.4-6, Eqs (26)-(27) et (29), on peut obtenir  $N_A', N_A'', N_R', N_R'', V'$  et  $V''$ .

#### ✓ L'influence du milieu sur la précipitation des asphaltènes :

Les figures III.4.a et III.4.b montrent l'effet du milieu sur le comportement de phases qui protège les asphaltènes et les résines. Dans le pétrole,  $\eta_A$  est la fraction de packing d'asphaltènes et  $\eta_R$  est celle des segments de résines;  $\eta_A = (\pi/6) \rho_A \sigma_A^3$ ;  $\eta_R = (\pi/6) \rho_R \sigma_R^3$  (La fraction de packing des chaines de résine est la même que celle des segments).

Les lignes continues représentent la limite de phases: la partie intérieur de la courbe représente la région **biphasée**; la partie extérieur de la de la courbe représente la région **monophasée** ou il n'y a aucune séparation de phase. La figure III.4a montre que, lorsque la constante d'Hamaker du milieu augmente, la région biphasée devient très petite; c'est-à-dire que le système devient plus miscible (une seule phase). Cependant, la figure III.4b montre que pendant l'augmentation de la constante d'Hamaker, la région biphasée devient très grande, le système devient moins miscible. Pour les alcanes normaux, la constante d'Hamaker varie de manière approximative de 5 à 13 KT aux conditions ambiantes. Les constantes d'Hamaker présentées ici peuvent correspondre à un milieu formé d'un mélange des alcanes normaux. Les constantes d'Hamaker dans la figure III.4a sont les mêmes que celles pour les alcanes normaux légers, par contre dans la figure III.4b les constantes d'Hamaker correspondent à celles d'alcanes normaux lourds. La différence entre les deux figures explique pourquoi il existe un rapport de dilution maximum au début de la précipitation d'asphaltène lorsqu'un pétrole brut est dilué avec des alcanes normaux avec un nombre de carbone élevée<sup>12</sup>.



**Figure III.4.** Les diagrammes de phases pour les fluides contenant les asphaltènes et les résines

- (a) La région biphasée se rétrécit quand la constante d'Hamaker du milieu augmente,  
 (b) La région biphasée devient plus large quand la constante d'Hamaker du milieu augmente.

Les figures III.5a et III.5b montrent l'effet du changement du milieu sur la quantité de précipitation d'asphaltènes et de résines aux concentrations initiales données ( $\eta_A^0=0.2$ ), à une concentration faible en résines  $\eta_R^0=0.01$ , la quantité d'asphaltène précipitée (dans la phase dense) diminue, quand la constante d'Hamaker du milieu augmente. La même observation se produit pour les résines. Ces résultats sont en bon accord avec les

observations expérimentales de l'effet du diluant sur la quantité de la précipitation d'asphaltènes. Cependant, ce modèle prévoit aussi qu'à des concentrations de résines légèrement plus élevées ( $\eta_R^0=0.001$ ), l'effet du milieu sur la quantité de la précipitation d'asphaltènes devient nonmonotonique. Ce comportement nonmonotonique doit être induit par la solubilité maximale de résines près de  $H_m/kT=10$ . En général, la quantité d'asphaltènes précipités diminue quand la concentration de résines augmente. Cependant, cet effet dépend de la nature du milieu.

La figure III.6a montre l'effet du rapport de dilution sur la quantité d'asphaltènes précipités. Pour explorer l'observation que les asphaltènes, une fois qu'ils précipitent du pétrole brut, ne peuvent plus se redissoudre par des diluants, une solution a été considéré où les concentrations d'asphaltènes et de résines sont localisées dans la région biphasée, avec un diluant identique au milieu. La quantité d'asphaltènes précipités après la séparation de phases est calculée pour différents rapports de dilution. La figure III.6a montre que lorsque le rapport de dilution atteint 20, la quantité de précipitation devient insensible au rapport de dilution pour tous les solvants, donc la quantité d'asphaltènes précipités dépend de la constante d'Hamaker du milieu ou des diluants. Dans la littérature, la plupart des rapports de dilution expérimentalement étudiées sont environ 50. La figure III.6b montre que, lorsque le rapport de dilution atteint 150, la quantité d'asphaltènes précipités diminue; la pente dépend de la puissance du solvant (diluant). Ces résultats confirment les observations que les asphaltènes une fois précipités, ne peuvent pas de redissoudre par un diluant.

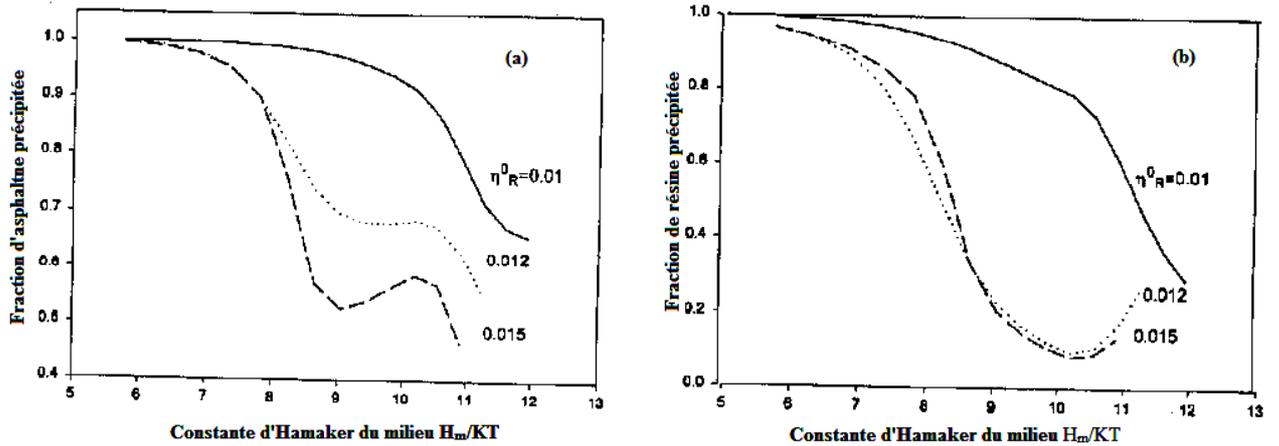


Figure III.5. L'effet du changement du milieu sur la quantité de précipitation des asphaltènes et résines à des concentrations initiales d'asphaltènes et résines

(a) Quantité d'asphaltène précipitée ;(b) Quantité de résine précipitée

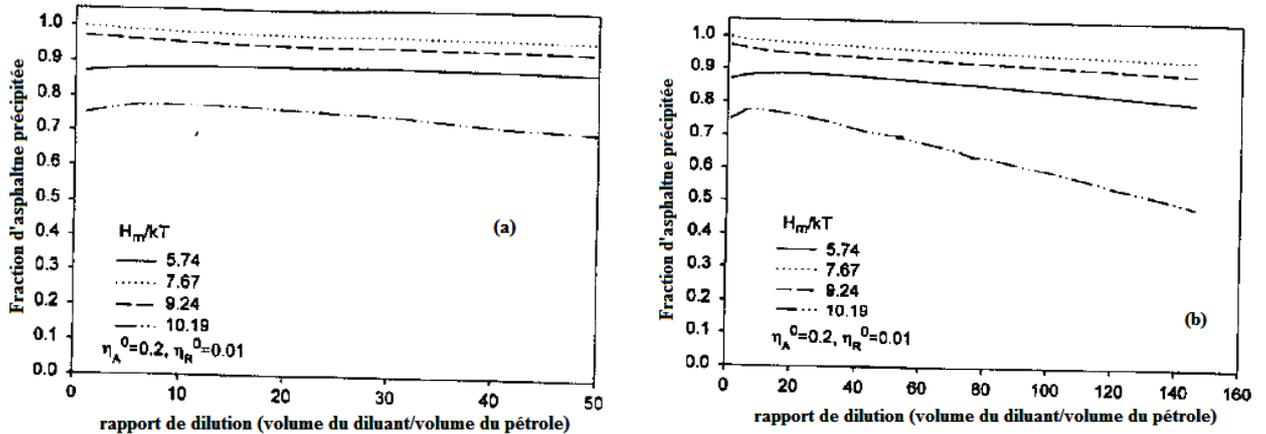


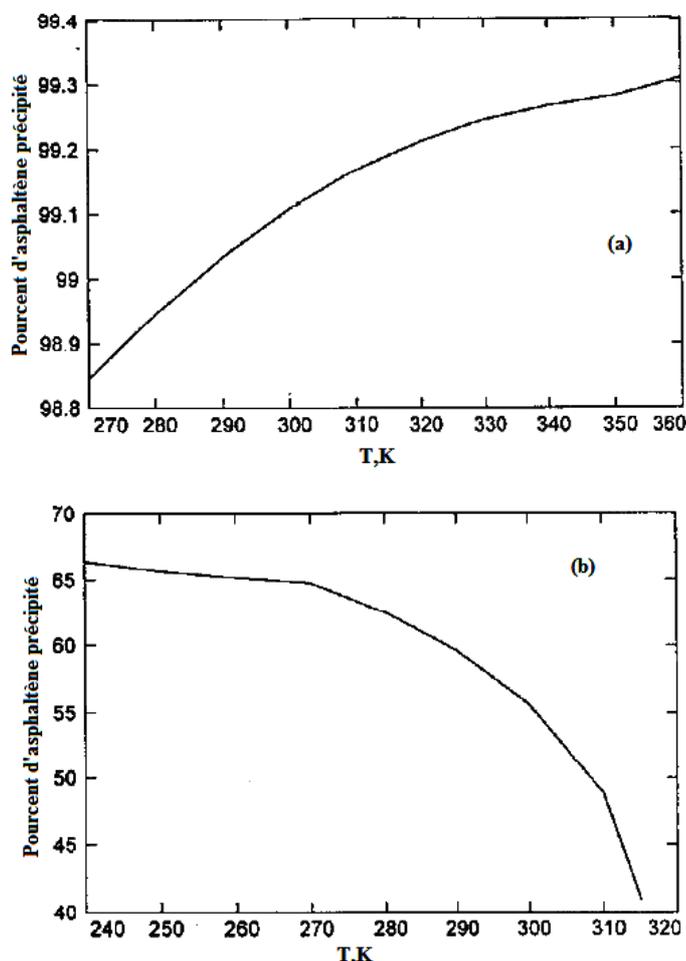
Figure III.6. L'effet du rapport de dilution sur la précipitation des asphaltènes

- (a) Quantité de précipitation d'asphaltènes est sensible au rapport de dilution quand il est inférieur à 50 volumes de diluant/vol du pétrole.
- (b) Les asphaltènes peuvent être redissous quand le rapport de dilution est suffisamment grand.

✓ **L'influence de la température sur la précipitation des asphaltènes :**

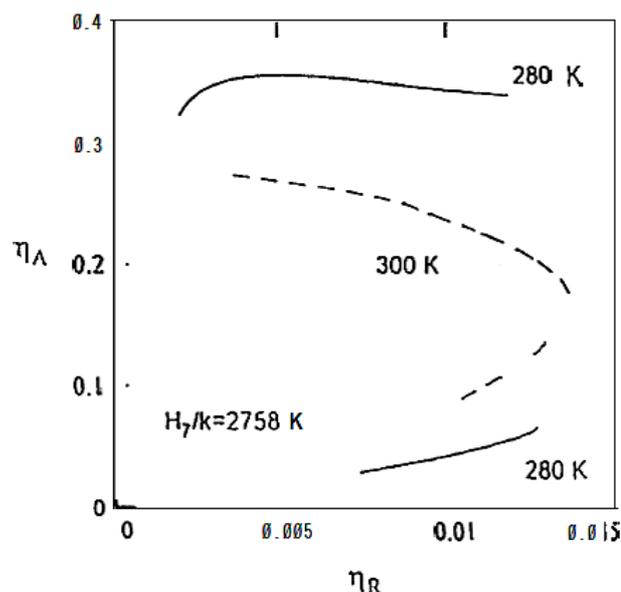
La figure III.7a et III.7b présentent l'effet nonmonotonique de la température sur la précipitation d'asphaltènes dans différents n-alcane. Dans ce cas, les densités du propane et du n-Heptane sont calculées par la méthode proposée par Aalto et al 1996. Pour le propane, dans l'intervalle de la température expérimental, la quantité d'asphaltènes précipités augmente quand la température augmente, c'est-à-dire, que la solubilité d'asphaltènes diminue. Cependant, pour n-Heptane, la solubilité d'asphaltènes augmente quand la température augmente, en d'autres termes la quantité d'asphaltènes précipités

diminue avec l'augmentation de température. Ces résultats confirment la tendance opposée observée concernant l'effet de la température sur la précipitation d'asphaltènes, quand on utilise les diluants n-alcane.



*Figure III.7. Différentes tendances de l'effet de la Température sur la quantité d'asphaltène précipitée*

La figure III.8 montre l'effet de la température sur le comportement de phases d'un système ternaire contenant des asphaltènes, des résines et du n-Heptane. Quand la température augmente, la région biphasée se rétrécit et le système devient plus stable. Ce résultat est en bon accord avec les observations expérimentales.



**Figure III.8.** Diagramme de phase pour un système ternaire asphaltène, résine, n-Heptane à des Températures différentes

Selon l'expérience du champ<sup>20,21</sup> et les observations expérimentales<sup>4,22,23,24</sup>, la stabilité dépend de nombre de facteurs comprenant la composition du fluide environnant, pression et température. L'effet de la composition et la pression sur la précipitation d'asphaltène est généralement considéré d'être plus forte que l'effet de la température. L'addition des composés paraffiniques décale la solubilité des asphaltènes dans le bloc du pétrole parce que leur puissance du solvant affecte des interactions entre les asphaltènes et les résines. Si les composés paraffiniques sont des bons solvants pour les résines mais pas pour les asphaltènes, quand le volume du diluant augmente les deux: l'interaction entre les résines et les asphaltènes et la capacité des résines de stabiliser les molécules d'asphaltènes comme des petits agrégats deviennent faibles, se conduit à la précipitation des asphaltènes. La pression de déplétion est la seule qui peut déstabiliser les asphaltènes et est probablement la raison principale pour la déposition d'asphaltène dans les tuyaux des puits. Lorsque la densité du pétrole brut diminue (à cause de la dépressurisation), l'effet d'écrantage sur les interactions provenant de la présence des composants du pétrole diminue également. Ainsi, les interactions entre asphaltènes deviennent plus fortes induisant la précipitation.

La formation d'une phase d'asphaltène pendant un processus de la production naturelle dépend de la pression et la température. Ce comportement peut être représenté dans un diagramme P-T, ou les points du début de la précipitation d'asphaltène sont

localisés, en traçant les frontières de la stabilité d'asphaltène, pareillement au diagramme de phase P-T, des hydrocarbures conventionnels<sup>25</sup>. Ce diagramme P-T des fluides asphalténique est appelé la précipitation d'asphaltène enveloppe **APE**. Les diagrammes APE publiés sont très rares. Pour notre connaissance, l'étude expérimentale la plus tôt de l'effet de la pression dans la précipitation d'asphaltène était faite par Bilheimer et al. (1949), dans les mélanges du bitume avec du Tétraline et n-pentane comme un précipitant. Ils ont noté une diminution cohérente dans la précipitation d'asphaltène, lorsque la pression est augmentée. Cette observation a été encore validée par Lhioreau et al. (1967)<sup>26</sup> dans les mélanges du pétrole brut et les hydrocarbures à partir du méthane à n-heptane. Par la suite, ces diagrammes sont publiés par Leontaritis and Mansoori (1988) pour le pétrole de Prinos, et par Leontaritis 1996 pour les pétroles vivants de L'Amérique du Sud et L'Amérique du Nord.

Pour ces types du pétrole, il a été observé que pendant l'augmentation de la température, la pression du début de la précipitation diminue. Hammami et al. (2000) ont mesuré l'APE pour différents types du pétrole vivants et surtout du Mexique du golf par une série d'expérience de pression de déplétion isotherme, ils ont obtenus l'évidence de la précipitation d'asphaltène au-dessus de la pression de saturation et la redissolution d'asphaltène au-dessous de cette pression, et montrant que la pression de déplétion induit la précipitation d'asphaltène est un processus réversible. La réversibilité de la précipitation d'asphaltène a été le sujet à la question par quelques auteurs; la cinétique de la dispersion ou la floculation rend difficile de déterminer si un processus est réversible. Fotland en 1997 a suggéré que la précipitation d'asphaltène est un processus irréversible, en particulier quand le pétrole brut est sous des conditions loin de début de la précipitation. D'autre part, Joshi et al. (2001) ont trouvé que la précipitation d'asphaltène dans les pétroles vivants est clairement un processus réversible avec la pression, bien qu'une irréversibilité subtile aille se produire.

Shields (2000) a rapporté un diagramme APE mesuré pour un pétrole brut mexicain. L'effet des inhibiteurs de la précipitation d'asphaltène sur la pression du début en fonction de température était étudié par Aquino-Olivos et al. (2001), par la comparaison des diagrammes mesurés des fluides (pétrole vivant) avec différentes concentrations des inhibiteurs.

Par la suite, Aquino-Olivos et al. (2003) ont séparé le matériel asphalténique des échantillons du pétrole à pression préservé aux conditions entre les pressions du début et

d'ébullition par l'utilisation d'une technique de la filtration en bloc à haute pression. Après la caractérisation du matériel séparé, des différences chimiques et structurales importantes sont trouvés entre ce type d'asphaltène et les asphaltènes de conventionnelles séparé par la procédure standard des échantillons étendu des mêmes pétroles. L'étude de la précipitation d'asphaltène pour l'addition des solvants de n-alcane aux pétroles de réservoir a été souvent utilisée dans la compréhension des phénomènes de la précipitation. Hirschberg et al. (1984) Et Chung et al. (1991) ont rapporté une série d'expériences de titration dans des échantillons du pétrole du réservoir avec des alcanes liquide à partir de n-pentane à n-Hexa décane comme des diluants, pour déterminer la composition du début de la précipitation, la quantité du matériel précipitée et les propriétés de la solubilité des asphaltènes. Kokal et al. (1992) ont rapporté la quantité des asphaltènes précipitée quand deux types du pétrole lourd canadiens avec un contenu plus élevé des asphaltènes (13 et 21 wt %) sont titrés avec différents alcanes (de n-C<sub>5</sub> jusqu'à n-C<sub>10</sub>) aux différents rapports de dilution. Ils ont observé qu'au-dessus d'un rapport de 10 ml (solvant/g pétrole), la précipitation est complétée et aussi une diminution dans la quantité précipitée aux rapports de dilution plus élevés a été observé, qui peut être attribué d'un part à une redissolution partielle des asphaltènes dans le solvant. Rassamdana et Sahimi (1996) ont mesuré la quantité précipitée d'asphaltène à partir d'un pétrole brut iranien par l'utilisation des alcanes normaux avec un nombre de carbone varie de 5-10 à une température T=25 °C et une pression atmosphérique. Ces auteurs sont aussi étudiés l'effet de la pression et la température sur la précipitation. La caractéristique commune dans toutes ces études est que la quantité du matériel précipitée diminue, lorsque le nombre de carbone d'alcanes (solvant) augmente, et que la précipitation complète est obtenue au-dessus d'un certain rapport de dilution (solvant/pétrole) (entre 10 et 30 Cm<sup>3</sup>/g).

L'étude expérimentale des effets de pression, température et composition sur la précipitation d'asphaltène a été importante pour comprendre les mécanismes de base de formation de la phase d'asphaltène, et fournit l'entrée nécessaire pour le développement et la validation des modèles thermodynamiques de la précipitation d'asphaltène, comme il sera discuté par la suite<sup>18</sup>.

### **1. Modèles thermodynamiques basés sur l'activité :**

Le développement des modèles de la précipitation d'asphaltène a été basé principalement sur deux descriptions conceptuelles des solutions d'asphaltènes :

(1) Les asphaltènes et les résines sont considérés comme des entités moléculaires dissoutes dans le pétrole brut.

(2) Les molécules d'asphaltènes et résines forment des agrégats {**asphaltène-asphaltène et asphaltène-résine**} dispersés dans une matrice du pétrole.

Les modèles correspondants à la description (1) peuvent être classifiés en trois catégories différentes.

- ❖ La première catégorie utilise l'approche de la solubilité moléculaire<sup>3,2,6,27</sup> pour décrire un fluide contenant l'asphaltène comme un mélange d'asphaltènes et solvant dans un état de liquide vrai, ou les propriétés thermodynamiques peuvent être calculées à partir de la théorie de Flory-Huggins.
- ❖ La deuxième catégorie correspond aux modèles qui sont basés sur les équations d'état cubique<sup>28,29,30</sup>.
- ❖ La troisième catégorie peut être représentée par le modèle développé par Ting et al. (2003), où les asphaltènes sont traités comme des molécules dont la taille et les interactions de Van der Waals non polaire dominant le comportement de la phase d'asphaltène.

L'hypothèse de base dans ces modèles est qu'un pétrole brut peut être représenté par trois composants; les asphaltènes, les résines et le solvant. Parmi ces modèles thermodynamiques de précipitation on a :

### 2.1 Modèles d'activité :

Les modèles de coefficient d'activité ont été appliqués pour modéliser les phénomènes d'équilibre entre phases, parce que les asphaltènes sont considérés comme étant la partie soluble qui peut être précipitée du pétrole par l'ajout d'un solvant. Par l'introduction du coefficient d'activité dans l'équation d'équilibre des deux potentiels chimiques de la phase solide et la phase liquide, on obtient :

$$y_{io}\gamma_{io}f_{io}^*\left(\int_0^p \frac{v_{io}}{RT} dp\right) = y_{is}\gamma_{is}f_{is}^*\left(\int_0^p \frac{v_{is}}{RT} dp\right) \quad (\text{III.31})$$

$f_{ik}^*$ : est la fugacité de l'état standard du composant  $i$  dans la phase  $k$  ( $k=o, s$ );  $v_{ik}$ : est le volume molaire partiel du composant  $i$  dans la phase  $k$ ;  $y_{ik}$ : est la fraction molaire du composant  $i$  dans la phase  $k$  et  $\gamma_{ik}$ : est le coefficient d'activité du composant  $i$  dans la phase  $k$ .

Plusieurs approches qui utilisent le modèle du coefficient d'activité supposent le pétrole et les asphaltènes comme deux pseudocomposants; l'un représente le pétrole désasphalté et l'autre les asphaltènes. D'autres approches représentent le précipité comme un solide multicomposant. Chung<sup>31</sup>, Yarranton & Masliyah<sup>32</sup>, Zhou *et al*<sup>33</sup> ont donné des descriptions détaillées de ces modèles.

## 2.2 Modèle de coefficient d'activité plusieurs constituants :

Ces modèles sont dérivés à partir des méthodes pour la modélisation de précipitation des résines<sup>34,35</sup>. Les valeurs de  $K$  des systèmes plusieurs constituants sont dérivées à partir de l'équation (III.31) et par la suite utilisées avec une équation d'état dans le calcul des trois phases pétrole/gas/solide. Les valeurs de  $K$  sont définies par :

$$K_{is} = \frac{y_{is}}{y_{io}} \quad (\text{III.32})$$

L'Eq 31 donne :

$$K_{is} = \frac{\gamma_{io} f_{io}^*}{\gamma_{is} f_{is}^*} \exp\left(\int_0^p \frac{\Delta v_i}{RT} dp\right) \quad (\text{III.33})$$

$$\text{Avec } \Delta v_i = v_{io} - v_{is} \quad (\text{III.34})$$

$$K_{is} = \frac{\gamma_{io}}{\gamma_{is}} \exp\left[\frac{\Delta H_{if}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{if}}\right) - \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left(1 - \frac{T}{T_{if}} + \ln\left(\frac{T}{T_{if}}\right)\right) + \int_0^p \frac{\Delta v_i}{RT} dp\right] \quad (\text{III.35})$$

$T_{if}$  est la température de fusion du constituant  $i$ ,  $\Delta C_{pi} = C_{po,i} - C_{ps,i}$  est la variation de la capacité calorifique de fusion, et  $\Delta H_{if}$  est l'enthalpie de fusion du constituant  $i$ ,  $\Delta C_{pi}$  est supposé indépendant de la température.

Won suggère que le terme  $\Delta C_{pi}$  et l'intégral  $\Delta v_m$  sont négligeables et utilise la théorie de solutions régulières pour calculer les coefficients d'activité de l'Eq (III.35) précédente comme suit :

$$\gamma_{io} = \exp\left[\frac{v_{io}(\delta_o - \delta_{io})}{RT}\right] \quad \gamma_{is} = \exp\left[\frac{v_{is}(\delta_s - \delta_{is})}{RT}\right] \quad (\text{III.36})$$

$$\delta_o = \sum_{i=1}^{n_c} \Phi_{io} \delta_{io} \quad \delta_s = \sum_{i=1}^{n_c} \Phi_{is} \delta_{is} \quad (\text{III.37})$$

$$\Phi_{io} = \frac{y_{io} v_{io}}{\sum_{j=1}^{n_c} y_{jo} v_{jo}} \quad \Phi_{is} = \frac{y_{is} v_{is}}{\sum_{j=1}^{n_c} y_{js} v_{js}} \quad (\text{III.38})$$

Où :

$\delta_{ik}$  : est le paramètre de solubilité du constituant  $i$  dans la phase  $k$  ( $k=o,s$ ),  $v_{ik}$  : est le volume molaire du constituant  $i$  dans la phase  $k$  et  $\Phi_{ik}$  : est la fraction volumique du constituant  $i$  dans la phase  $k$ . Won a donné des valeurs de paramètre de solubilité,  $\delta_{io}$  et  $\delta_{is}$  pour les paraffines normaux jusqu'à C<sub>40</sub>. Des corrélations sont fournies pour calculer  $\Delta H_{if}$ ,  $v_{io}$  et  $v_{is}$

Le modèle de Won a été développé pour la précipitation des résines. Cependant, Thomas et al<sup>24</sup> ont développé leur propre corrélation pour les paramètres de solubilité. MacMillan et al<sup>7</sup> ont aussi utilisé le modèle de Won mais ont gardé tous les termes dans l'Eq (III.35) au lieu de négliger le terme impliquant le  $\Delta C_{pi}$  et  $\Delta v_i$  comme non l'avait fait.

Hansen et al et Yarranton & Masliyah ont utilisé le modèle de Flory Huggins pour calculer les coefficients d'activité dans l'Eq (III.35). Hansen et al ont appliqué leur méthode pour modéliser la précipitation des résines. Par contre, Yarranton & Masliyah ont modélisé la précipitation des asphaltènes d'Athabasca.

### 2.3 Modèle de Flory-Huggins:

Le modèle le plus utilisé dans la littérature est le modèle de Flory-Huggins introduite par Hirschberg et al. Les calculs d'équilibre vapeur/liquide avec l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong<sup>36</sup> ont été effectués pour diviser le mélange de pétrole en une phase liquide et une phase vapeur. La phase liquide est alors divisée en deux constituants: un constituant qui correspond à l'asphaltène et l'autre représente le reste du pétrole (pétrole désasphalté). Quand le solvant est ajouté au pétrole, le deuxième constituant représente le mélange de pétrole désasphalté et le solvant. Ces deux constituants servent pour la modélisation et ne correspondent à aucun constituant de l'équation d'état utilisé dans les calculs liquide/vapeur. Il est également supposé que la précipitation des asphaltènes n'affecte pas l'équilibre liquide/vapeur.

L'application de la théorie de solution de Flory-Huggins fournit l'expression suivante pour le potentiel chimique du constituant asphaltène dans la phase du pétrole:

$$\frac{\mu_{am} - \mu_a^*}{RT} = 1 - \frac{v_a}{v_m} + \ln \Phi_i + \frac{v_a}{RT} (\delta_m - \delta_a)^2 \quad (\text{III.39})$$

Avec

$$\delta_m = \sum_{i=a,o} y_i \delta_i \quad (\text{III.40})$$

Où les indices:  $a$ ,  $o$  et  $m$  représentent le constituant d'asphaltènes, le pétrole désasphalté, et le mélange de la phase du pétrole, respectivement,  $v_a$  est le volume molaire d'asphaltènes purs,  $v_m$  est le volume molaire du mélange,  $\delta_i$  est le paramètre de solubilité du constituant  $i$ ,  $\delta_m$  est le paramètre de solubilité du mélange,  $\Phi_a$ : est la fraction en volume d'asphaltènes dans le mélange.  $\mu_{am}$ : est le potentiel chimique des asphaltènes dans le mélange et  $\mu_a^*$  est le potentiel chimique référence du constituant d'asphaltènes.

$\mu_s = \mu_a^*$  parce que l'asphaltène précipité est un asphaltène pur. À partir de l'égalité du potentiel chimique  $\mu_{am} = \mu_s$ , l'Eq. (40) donne :

$$\ln \Phi_a = \frac{v_a}{v_m} - \frac{v_a}{RT} (\delta_m - \delta_a)^2 - 1 \quad (\text{III.41})$$

Le volume molaire  $v_m$  du mélange est calculé à partir de la composition de la phase liquide obtenue par les calculs liquide/vapeur qui utilisent l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong. Le paramètre de solubilité est calculé à partir de la relation suivante :

$$\delta_m = \sqrt{\Delta U_v / v_m} \quad (\text{III.42})$$

$\Delta U_v$  est l'énergie molaire interne de vaporisation à la température du système, qui peut également être calculée en utilisant l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong. Hirschberg et al ont utilisé la valeur de  $v_m$  dans l'intervalle 1- 4 m<sup>3</sup>/k mol. Le paramètre de solubilité de l'asphaltène peut être évalué par la mesure de la solubilité des asphaltènes dans différents solvants qui ont des paramètres de solubilités élevés. L'asphaltène est supposé avoir un paramètre de solubilité avec le meilleur solvant. Hirschberg *et al* suggèrent que le paramètre de solubilité d'asphaltènes est proche de celui du naphthalène.

L'équation (III.41) donne la quantité d'asphaltènes soluble dans le mélange du pétrole. La quantité de précipitation est déterminée par la différence entre la quantité totale d'asphaltènes présentés dans le pétrole initial et la solubilité d'asphaltènes dans les conditions données.

## 2.4 Extension du modèle de Flory-Huggins :

Le modèle de Flory Huggins a été développé initialement pour les solutions de polymères. L'approche de Hirschberg et al est basé sur la représentation des asphaltènes comme un polymère homogène. Novosad and Constain ont utilisé une extension du modèle qui inclut la polymérisation d'asphaltène et l'association asphaltène-résine dans la phase solide.

Kawanaka et al ont proposé une amélioration telle que l'asphaltène précipité est traité comme un polymère hétérogène (un mélange de polymères de différents poids moléculaires). La théorie de Scott-Magat était utilisée pour obtenir un modèle de solubilité pour une distribution de poids moléculaire donnée pour les asphaltènes.

Cimino et al ont utilisé aussi le modèle de Flory-Huggins avec deux constituants (solvant et asphaltène) mais ont considéré la phase solide comme étant un mélange de solvant et asphaltènes au lieu d'asphaltènes purs comme dans l'approche de Hirschberg et al.

Yang et al ont proposé un modèle de Flory-Huggins à plusieurs constituants où les composants sont les mêmes que ceux des équations d'état utilisés dans les calculs pétrole/gaz.

Zhou et al <sup>34</sup> ont utilisé la théorie du Flory Huggins des solutions du polymères avec une modification pour expliquer l'effet de la suspension colloïdale des asphaltènes et des résines.

En 1943 Miller a introduit une nouvelle modification sur le modèle de Flory-Huggins par l'introduction du terme combinatoire dans les parties résiduelles et combinatoires de l'équation de l'énergie libre de Gibbs. Selon le modèle de solubilité utilisé par Hirschberg et al 1984, la solubilité d'asphaltènes dans le pétrole est donnée par :

$$\phi_a^L = \exp \left[ -1 + \frac{v_a}{v_L} - \frac{v_a}{RT} (\delta_a - \delta_L)^2 \right] \quad (\text{III.43})$$

Cette équation est dérivée à partir de l'équation originale de l'énergie de Gibbs ou du potentiel chimique de la théorie de Flory-Huggins:

$$\overline{\Delta G}_1 = \Delta \mu_1 = \overline{\Delta H}_1 - T \Delta \overline{S}_1 \quad (\text{III.44})$$

$$\overline{\Delta H}_1 = v_1 (\phi_2)^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{III.45})$$

$\overline{\Delta H}_1$  : est L'enthalpie molaire partielle et représente la partie résiduelle.

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \left[ \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right) \phi_2 \right] \quad (\text{III.46})$$

$\Delta \bar{S}_1$  : est L'entropie molaire partielle et représente la partie combinatoire.

Les indices (1) et (2) représentent le polymère (asphaltène) et le solvant (pétrole ou précipitant), respectivement. Le terme résiduel de la théorie de Flory-Huggins peut être modifié par l'introduction du paramètre d'interaction  $l_{12}$ , l'équation (45) devient :

$$\Delta \bar{H}_1 = v_1 (\phi_2)^2 \left[ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2 \right] \quad (\text{III.47})$$

Le terme combinatoire de la théorie de Flory-Huggins, la variation d'entropie de mélange peut être modifié par l'introduction du concept du nombre de coordination. Miller a dérivé l'entropie ou d'autre part le terme combinatoire de la solution de polymères par l'utilisation de plusieurs approximations pour la connectivité des chaînes. Cette amélioration de la théorie de Flory-Huggins est identifiée par le nombre de coordination  $z$ , qui est le nombre de voisins d'une molécule centrale dans un réseau. La théorie modifiée de Miller donne la même expression de l'entropie combinatoire dans la solution du polymère et de la théorie de Flory-Huggins à la limite de  $z \rightarrow \infty$ . Cette théorie a été utilisé pour les solutions complexes de polymères<sup>37,38</sup>.

$$\Delta \bar{S}_1 = -R \left[ \ln \phi_1 - \frac{z}{2} \ln \left[ 1 - \frac{2}{z} \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right) \phi_2 \right] \right] \quad (\text{III.48})$$

Où :  $z$  est Le nombre de coordination. Dans ce cas  $z=3,5$ . Donc, L'énergie libre totale de Gibbs s'écrit :

$$\Delta \bar{G}_1 = \Delta \mu_1 = v_1 (\phi_2)^2 \left[ (\delta_1 - \delta_2)^2 + 2l_{12} \delta_1 \delta_2 \right] + RT \left[ \ln \phi_1 - \frac{z}{2} \ln \left[ 1 - \frac{2}{z} \left(1 - \frac{v_1}{v_2}\right) \phi_2 \right] \right] \quad (\text{III.49})$$

En réécrivant l'équation (III.49) pour les asphaltènes (1 ou a), et la solubilité de la phase qui ne contient pas les asphaltènes (2 ou L), le changement du potentiel chimique de la fraction d'asphaltène peut être évalué comme suit:

$$\Delta \mu_a = v_a (\phi_L)^2 \left[ (\delta_a - \delta_L)^2 + 2l_{aL} \delta_a \delta_L \right] + RT \left[ \ln \phi_a^L - \frac{z}{2} \ln \left[ 1 - \frac{2}{z} \left(1 - \frac{v_a}{v_L}\right) \phi_L \right] \right] \quad (\text{III.50})$$

La distribution d'asphaltènes dans les deux phases riche et pauvre en asphaltènes peut être suivie par l'égalité des potentiels chimiques d'asphaltènes dans les deux phases à l'état d'équilibre :

$$\Delta\mu_a^L = \Delta\mu_a^A \quad (\text{III.51})$$

Hirschberg et al 1984 ont proposé que la phase d'asphaltènes est un asphaltène pur  $\Delta\mu_a^A = 0$ . En considérant cette supposition, et en combinant les équations (50) et (51), il en résulte :

$$\frac{\Delta\mu_a^L}{RT} = \frac{v_a(1-\phi_a^L)^2}{RT} [(\delta_a - \delta_L)^2 + 2l_{aL}\delta_a\delta_L] + \left[ \ln \phi_a^L - \frac{z}{2} \ln \left[ 1 - \frac{2}{z} \left( 1 - \frac{v_a}{v_L} \right) (1 - \phi_a^L) \right] \right] = 0 \quad (\text{III.52})$$

On peut simplifier l'Eq (52) en supposant que  $\phi_a^L \ll 1$  :

$$\phi_a^L = \exp \left[ \frac{z}{2} \ln \left[ 1 - \frac{2}{z} \left( 1 - \frac{v_a}{v_L} \right) \right] - \frac{v_a}{RT} [(\delta_a - \delta_L)^2 + 2l_{aL}\delta_a\delta_L] \right] \quad (\text{III.53})$$

Dans ce travail, cette modification est appelée le modèle de Miller-Flory-Huggins modifié(MFH), L'Eq. (III.53) a été utilisé pour décrire le comportement de phases d'asphaltènes dans les fluides hydrocarbures. En posant  $l_{aL}=0$ , la nouvelle version de la théorie de Miller peut être obtenue:

$$\phi_a^L = \exp \left[ \frac{z}{2} \ln \left[ 1 - \frac{2}{z} \left( 1 - \frac{v_a}{v_L} \right) \right] - \frac{v_a}{RT} [(\delta_a - \delta_L)^2] \right] \quad (\text{III.54})$$

### 3. Modèle colloïdale Thermodynamique :

Leontaritis & Mansoori<sup>8</sup> ont proposé une approche plus mécaniste basée sur l'hypothèse que les asphaltènes existent dans le pétrole sous formes des particules solides dans la suspension colloïdale stabilisée par des résines adsorbées sur leur surface. Ce modèle thermodynamique colloïdal suppose qu'il y a un équilibre thermodynamique entre les résines dans la phase du pétrole et les résines adsorbés sur la surface colloïdale d'asphaltène (micelle) selon l'équation d'équilibre suivante :

$$\mu_{r,o} = \mu_{r,m} \quad (\text{III.55})$$

Avec la supposition que les résines se comportent comme polymères monodisperse et l'application de la théorie de solution de polymère de Flory Huggins, la fraction volumique des résines dissoutes est donnée comme suit :

$$\ln \Phi_r = \frac{v_r}{v_m} - \frac{v_r}{RT} (\delta_m - \delta_r)^2 - 1 \quad (\text{III.56})$$

Dans l'approche de Hirschberg et al, le constituant d'asphaltènes contient les résines et les asphaltènes, par contre l'Eq 56 s'applique aux résines seulement. Les calculs d'équation

d'état avec un système à plusieurs constituants sont effectués pour obtenir une répartition gaz/pétrole et les propriétés du pétrole à partir de la valeur de  $\Phi_r$ . Cette valeur de  $\Phi_r$  est comparée avec une concentration critique des résines  $\Phi_{cr}$  qui est donnée en fonction de la température, de la pression, du volume molaire, et du paramètre de solubilité.  $\Phi_{cr}$  est le paramètre essentiel de ce modèle.

- Si  $\Phi_r > \Phi_{cr}$ , le système est stable et il n'y a aucune précipitation.
- Si  $\Phi_r \leq \Phi_{cr}$ , il y a une précipitation d'asphaltènes. La quantité d'asphaltène précipitée peut être faite en fonction des tailles des particules d'asphaltènes.

#### 4. Modèle de Micellisation Thermodynamique:

Pan and Firoozabadi ont proposé l'approche la plus mécanistique pour modéliser la précipitation d'asphaltènes par le calcul l'énergie libre de Gibbs de la formation de micelles d'asphaltènes et en l'incluant dans les calculs d'équilibre entre phases. Les espèces dans la phase liquide ( $L_1$ ) sont les asphaltènes et les résines monomériques, les micelles, les asphaltènes libres. La micelle se compose d'un noyau de  $n_1$  molécules d'asphaltènes entourées par une coquille contenant  $n_2$  molécules de résines. La phase précipitée est considérée comme un mélange liquide ( $L_2$ ) de molécules d'asphaltènes et de résines. Une expression de l'énergie libre de Gibbs de formation d'une micelle  $\Delta G_m^0$  a été proposée qui est fonction de  $n_1$ ,  $n_2$ , de l'épaisseur  $D$  de la coquille. L'énergie libre de Gibbs de la phase liquide,  $L_1$  après est dérivée avec l'équation d'état pour les espèces d'asphaltènes libres du pétrole, les modèles d'activité des asphaltènes et résines monomériques, et l'énergie libre de Gibbs de formation des micelles  $\Delta G_m^0$ . L'énergie libre de la phase précipitée  $L_2$ , qui est un mélange binaire d'asphaltènes et de résines monomériques, est dérivée également avec l'utilisation d'équation d'état (figure III.9).

L'énergie totale de Gibbs du système est donnée par la relation suivante :

$$G = G_{L_1} + G_{L_2} \quad (\text{III.57})$$

On peut minimiser cette énergie par rapport à  $n_1$  : nombre de molécules d'asphaltènes dans le noyau micellaire,  $n_2$  : est le nombre de molécules de résines dans la cellule micellaire,  $D$ : est l'épaisseur de micelle;  $N_{a,L_1}$  : est le nombre de monomères d'asphaltènes dans la phase liquide  $L_1$ ;  $N_{r,L_1}$  : est le nombre de monomères de résines dans la phase liquide  $L_1$  ;

$N_{m,L_1}$  : est le nombre de micelles dans la phase  $L_1$ ;  $N_{a,L_2}$  : est le nombre de monomères d'asphaltènes dans la phase précipitée  $L_2$ ;  $N_{r,L_2}$  : est le nombre de monomères de résines dans la phase  $L_2$ . Ce modèle a été appliqué pour prédire la précipitation du pétrole de réservoir avec le propane, le pétrole de Weyburn avec  $\text{CO}_2$ , et le pétrole de la mer du nord avec un gaz séparateur<sup>39</sup>.

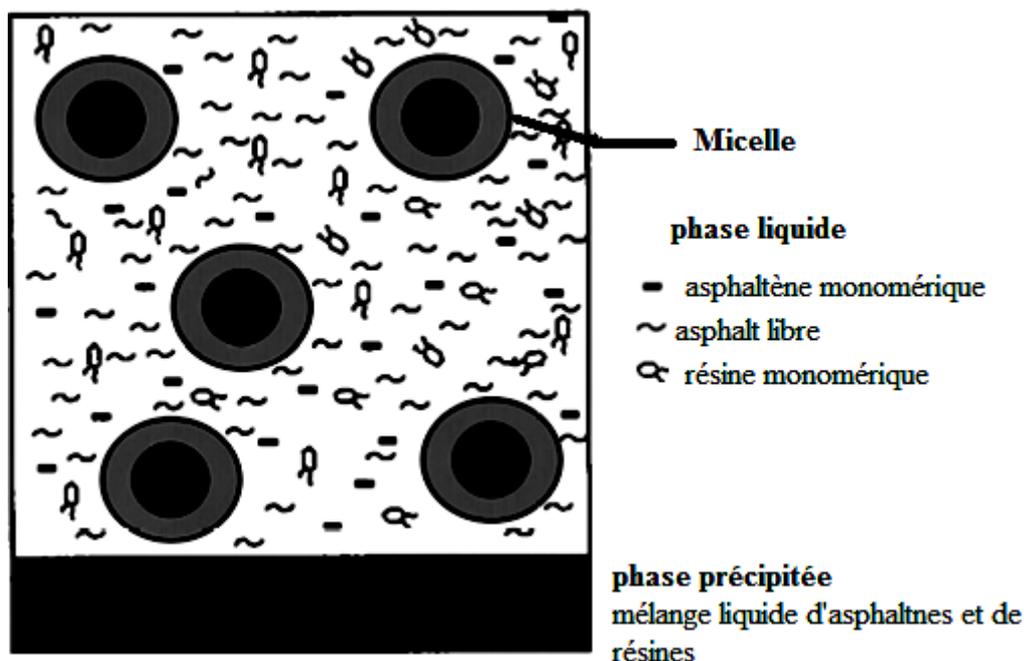


Figure III.9. Représentation schématique de pétrole brut avec des micelles d'asphaltènes

### 5. Les modèles basés sur les équations d'états :

Les équations d'état jouent un rôle important dans le domaine de la chimie et du génie chimique, en particulier dans la compréhension et dans l'étude des équilibres entre phases des fluides et des mélanges de fluides. L'utilisation d'une équation d'état pour reproduire les propriétés volumétriques et thermodynamiques des corps purs et des mélanges de corps purs fait l'objet de recherche par les thermodynamiciens depuis plus d'un siècle. En fait, depuis que Van der Waals en 1873 a proposé sa très célèbre équation d'état cubique, un nombre très important de publications a vu le jour.

Chapman et al. (1989, 1990) ont présenté une équation d'état pour modéliser les fluides associatifs appelée SAFT (Statistical Associating Fluid Theory), basée sur la théorie de Wertheim (1984a, b, 1986a, b, c, 1987). Huang et Radosz (1990, 1991) ont développé l'équation d'état SAFT pour les composés purs et les mélanges<sup>40</sup>.

L'équation SAFT tient compte des forces répulsives des sphères dures, des forces de dispersion, et de la forme de la chaîne (pour les molécules non sphériques) et de l'association. La réussite de l'équation SAFT réside dans son fondement théorique basé sur la thermodynamique statistique tout en permettant une interprétation physique du système<sup>41</sup>. L'expression générale de l'équation SAFT décrit l'énergie résiduelle molaire d'Helmholtz qu'on a déjà étudiée donnée par l'Eq (III.11).

Le modèle le plus simple pour les asphaltènes précipités est le modèle du composant simple solide. Les asphaltènes précipités sont représentés comme un solide pur, tandis que les phases du pétrole et du gaz sont modélisées avec une équation d'état cubique. La fugacité du corps solide pur est donnée par l'expression suivante :

$$\ln f_s = \ln f_s^* + \frac{v_s(p - p^*)}{RT} \quad (\text{III.58})$$

$f_s$  : est la Fugacité solide;  $f_s^*$  : est la fugacité solide référence;  $p$  est la pression,  $p^*$  : est pression de référence,  $R$  : la constante des gaz parfaits,  $v_s$  : est le volume molaire du solide et  $T$  : est la température. Pour obtenir l'équilibre pétrole/gaz/solide, on peut résoudre les équations d'égalité de fugacité suivantes :

$$f_{io} = f_{ig} \quad i = 1, \dots, n_c \quad (\text{III.59})$$

$$f_{ao} = f_s \quad (\text{III.60})$$

Les fugacités du pétrole et du gaz  $f_{io}$  et  $f_{ig}$  pour le constituant  $i$  sont calculées à partir d'une équation d'état. Dans l'Eq.60 ( $a$ ) désigne le constituant asphaltène dans la solution. Ce composant d'asphaltène est le dernier et constituant du pétrole le plus lourd, ( $a=n_c$ ). Le test le plus simple de la stabilité suivant peut être utilisé pour déterminer s'il y a une précipitation d'asphaltènes:

Si  $f_{ao} \geq f_s$ , la précipitation d'asphaltène se produit.

Si  $f_{ao} < f_s$ , il n'y a aucune précipitation.

## 6. La théorie du réseau basée sur l'équation d'état de Sanchez-Lacombe:

L'équation d'état de **Sanchez-Lacombe** est basée sur l'extension de la théorie classique du fluide de réseau. L'équation d'état SL exprime la relation entre la pression (P) le volume ( $1/\tilde{\rho}$ ), la température (T) pour les constituants polymères, qui est donnée pour les fluides purs par l'expression suivante :

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left(1 - \frac{1}{r}\right) \tilde{\rho} \right] = 0 \quad (\text{III.61})$$

$\tilde{\rho}$ ,  $\tilde{P}$  et  $\tilde{T}$  sont respectivement la densité, la pression et la température réduite et sont définies par :

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}; \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \text{ et } \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*}; \rho^* = \frac{M_w}{r^0 v^*} \text{ et } P^* v^* = RT^* \quad (\text{III.62})$$

Pour les composants purs, ces paramètres peuvent être évalués par l'utilisation des données de saturation. Pour les fractions inconnues (tel que les fractions positives et/ou asphaltènes), on peut les déterminer par l'ajustement avec les données expérimentales. Pour estimer la densité du polymère ou du solvant dans les systèmes polymère/solvant, qui sont des systèmes à deux constituants, les paramètres caractéristiques  $P^*$ ,  $v^*$ ,  $T^*$  et  $\rho^*$  doivent être déterminés. Pour étendre cette équation à un mélange à plusieurs constituants, il est nécessaire de définir les paramètres caractéristiques du mélange (pression, température et volume molaire). Dans cette partie la règle du mélange donnée par Sanchez et al. (1978) est appliquée pour calculer les paramètres caractéristiques des mélanges<sup>42</sup>.

$$v^* = \phi_1^0 v_1^* + \phi_2^0 v_2^* \quad (\text{III.63})$$

$$\phi_1^0 = \frac{\phi_1}{\phi_1 + (v_1^* / v_2^*) \phi_2} \quad (\text{III.64})$$

$$\phi_2^0 = 1 - \phi_1^0 \quad (\text{III.65})$$

$$\phi_i = \frac{m_i / \rho_i^*}{m_1 / \rho_1^* + m_2 / \rho_2^*} \quad i = 1, 2 \quad (\text{III.66})$$

$$\phi_1 + \phi_2 = 1 \quad (\text{III.67})$$

$$\chi_{12} = \left[ P_1^* + P_2^* - 2(P_1^* P_2^*)^{1/2} (1 - k_{12}) \right] v_1^* / RT \quad (\text{III.68})$$

$$P^* = \phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^* - (RT / v_1^*) \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (\text{III.69})$$

$$T^* = P^* v^* / R \quad (\text{III.70})$$

$$r_1 = r_1^0 v_1^* / v^* \quad (\text{III.71})$$

$$r = x_1 r_1 + x_2 r_2 \quad x_1 + x_2 = 1 \quad (\text{III.72})$$

$$1 / \rho^* = m_1 / \rho_1^* + m_2 / \rho_2^* \quad (\text{III.73})$$

Le potentiel chimique dérivé de Sanchez-Lacombe du constituant (1) dans la phase liquide (L) est :

$$\frac{\mu_1^L}{RT} = \ln \phi_1^L + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right)(1 - \phi_1^L) + r_1^0 \tilde{\rho} \times \chi_{12} (1 - \phi_1^L)^2 + \left[ -\frac{\tilde{\rho}}{\tilde{T}_1} + \frac{\tilde{P}_1}{\tilde{T}_1 \tilde{\rho}} + \frac{(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho})}{\tilde{\rho}} + \frac{\ln \tilde{\rho}}{r_1^0} \right] r_1^0 \quad (\text{III.74})$$

Pour les constituants purs, le potentiel chimique est donné par :

$$\frac{\mu_{1,pur}}{RT} = \left[ -\frac{\tilde{\rho}}{\tilde{T}_1} + \frac{\tilde{P}_1}{\tilde{T}_1 \tilde{\rho}} + \frac{(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho})}{\tilde{\rho}} + r_1^0 \right] r_1^0 \quad (\text{III.75})$$

Mousavi-Dehghani et al ont utilisée les systèmes asphaltènes-pétrole pour prédire le début et la quantité de précipitation d'asphaltènes à partir des deux types du pétrole vivants et morts.

---

**Références du chapitre 3 :**

- <sup>1</sup> Kokal, S. L., J. Najman, S. G. Sayegh, and A. E. George, “*Measurement and Correlation of Asphaltene Precipitation from Heavy Oils by Gas Injection*,” *J. of Can. Petrol. Technol.*, 31, 24 **1992**.
- <sup>2</sup> Hirschberg, A., L. N. J. de Jong, B. A. Schipper, and J. G. Meyers, “*Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation*,” *SPE J.*, 283 **June 1984**.
- <sup>3</sup> Burke, N. E., R. E. Hobbs, and S. F. Kashou, “*Measurement and Modeling of Asphaltene Precipitation*,” *J. of Petrol. Technol.*, 42, 1440 **1990**.
- <sup>4</sup> Andersen, S. I., “*Dissolution of Solid Boscan Asphaltenes in Mixed Solvents*,” *Fuel Sci. Tech. Int.*, 12, 1551 **1994**.
- <sup>5</sup> Andersen, S. I., and E. H. Stenby, “*Thermodynamics of Asphaltene Precipitation and Dissolution Investigation of Temperature and Solvent Effects*,” *Fuel Sci. Tech. Int.*, 14, 261 **1996**.
- <sup>6</sup> Kawanaka, S., S. J. Park, and G. A. Mansoori, “*Organic Deposition from Reservoir Fluids: A Thermodynamic Predictive Technique*,” *SPE Reservoir Engineering*, 6, 185 **1991**.
- <sup>7</sup> Macmillan, D. J., J. E. Tackett, M. A. Jessee, and T. G. Mongermcclure, “*A Unified Approach to Asphaltene Precipitation: Laboratory Measurement and Modeling*,” *J. Petro. Tech.*, 47, 788 **1995**.
- <sup>8</sup> Leontaritis, K. J., and G. A. Mansoori, *SPE Paper 16258, SPE Int.Symp. on Oil Field Chemistry, San Antonio, TX (Feb. 4-6, 1987)*.
- <sup>9</sup> Lee, L. L., *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluid & Butterworth, Boston 1988*.
- <sup>10</sup> Chapman, W. G., G. Jackson, and K. E. Gubbins, “*Phase Equilibria of Associating Fluids, Chain Molecules with Multiple Bonding Sites*,” *Mol. Phys.*, 65, 1057 **1988**.
- <sup>11</sup> Speight, J. G., “*The Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes*,” *Arab. J. Sci. Eng.*, 19, 335 **1994**.
- <sup>12</sup> John M. Prausnitz and Firrozabadi.A”, *Molecular-Thermodynamic Framework for Asphaltene-Oil Equilibria*” 44,5 **1998**.
- <sup>13</sup> Israelachvili, J., *Intermolecular & Surface Forces*, Academic Press **1991**.
- <sup>14</sup> Chapman, W. G., K. E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, “*New Reference Equation of State for Associating Liquids*,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709 **1990**.
- <sup>15</sup> Ghonasgi, D., and W. G. Chapman, “*Theory and Simulation for Associating Hard Chain Fluids*,” *Mol. Phys.*, 83, 145 **1994**.

- 
- <sup>16</sup> Grimson, M. J., "Small-Angle Scattering from Colloidal Dispersions," *J. Chem. Soc., Farad. Trans. II*, 79, 817 **1983**.
- <sup>17</sup> Wertheim, M. S., "Fluids with Highly Directional Attractive Forces," *J. Statist. Phys.*, 42, 459 **1986**.
- <sup>18</sup> John M. Prausnitz and Firrozabadi.A, "Molecular-Thermodynamic of Asphaltene Precipitation in Reservoir Fluids" 46,1 january **2000**.
- <sup>19</sup> Sheu, E. Y., K. S. Liang, S. K. Sinha, and R. E. Overfield, "Polydispersity Analysis of Asphaltene Solutions in Toluene," *J. Colloid Interface Sci.*, 153, 399 **1992b**.
- <sup>20</sup> De Boer, R., K. Leeloyer, M. Eigner, and A. van Bergen, "Screening of Crude Oils for Asphalt Precipitation: Theory, Practice, and the Selection of Inhibitors," *Soc. Petrol. Eng.*, Feb., 55 **1995**.
- <sup>21</sup> Kokal, S. L., and S. G. Sayegh, "Asphaltenes: The Cholesterol of Petroleum," *SPE 29787 presented at the SPE Middle East Oil Show, Bahrain, Mar. 11–14* **1995**.
- <sup>22</sup> Fotland, P., H. Anfinson, H. Foerdedal, and H. P. Hjermstad, "The Phase Diagrams of Asphaltenes: Experimental Technique, Results and Modeling on Some North Sea Crude Oils," *Symposium on the Chemistry of the Asphaltene and Related Substances, Cancun, Mexico* **1997**.
- <sup>23</sup> Hammami, A., C. H. Phelps, T. Monger-McClure, and T. M. Little, "Asphaltene Precipitation from Live Oils; An Experimental Investigation of Onset Conditions and Reversibility," *Energy Fuels*, 14, 14 **2000**.
- <sup>24</sup> Thomas, F. B., D. B. Bennion, D. W. Bennion, and B. E. Hunter, "Experimental and Theoretical Studies of Solids Precipitation from Reservoir Fluid," *J. Can. Petrol. Technol.*, 31, 22 **1992**.
- <sup>25</sup> Leontaritis, K. J., "The Asphaltene and Wax Deposition Envelopes," *Fuel Sci. Technol. Int.*, 14, 13 **1996**.
- <sup>26</sup> Lhioreau, C., J. Briant, and R. Tindy, "Influence de la Pression sur la Flocculation des Asphaltenes," *Rev. Inst. Fr. Pe't.*, 22, 797 **1967**.
- <sup>27</sup> Mannistu, K. D., H. W. Yarranton, and J. H. Masliyah, "Solubility Modeling of Asphaltenes in Organic Solvents," *Energy Fuels*, 11, 615 **1997**.
- <sup>28</sup> Godbole, S. P., and K. J. Thele, "EOS Modeling and Experimental Observations of Three-Hydrocarbon-Phase Equilibria," *SPE 24936, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Washington, DC, Oct. 4–7* **1992**.
-

- 
- <sup>29</sup> James, N. E., and A. K. Mehrotra, "V-L-S Multiphase Equilibrium in Bitmen-Diluent System," *Can. J. Chem. Eng.*, 66, 870 **1988**.
- <sup>30</sup> Kohse, B. F., L. X. Nghiem, H. Maeda, and K. Ohno, "Modelling Phase Behavior Including the Effect of Pressure and Temperature on Asphaltene Precipitation," *SPE 64465, SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Brisbane, Australia, Oct. 16–18, 2000*
- <sup>31</sup> Chung, T.-H.: "Thermodynamic Modeling for Organic Solid Precipitation," paper SPE 24851 presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Washington, DC, 4–7 October **1992**.
- <sup>32</sup> Yarranton, H.W. and Masliyah, J.H.: "Molar Mass Distribution and Solubility Modeling of Asphaltenes," *AIChE J.* 42, 3533, **December 1996**.
- <sup>33</sup> Zhou, X., Thomas, F.B., and Moore, R.G.: "Modelling of Solid Precipitation from Reservoir Fluid," *JCPT* 37 **December 1996**.
- <sup>34</sup> Hansen, J.H. *et al.*: "A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils," *AIChE J.* 1937, **December 1981**).
- <sup>35</sup> Won, K.W.: "Thermodynamics for Solid-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation From Heavy Hydrocarbon Mixtures," *Fluid Phase Equilibria* 30, 265, **1986**.
- <sup>36</sup> Soave, G.: "Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State," *Chemical Engineering Science* 27, 1197, **1972**.
- <sup>37</sup> Saeki, S., *Calculation of combinatory entropy in complex polymer solutions based on the Flory-Huggins theory, Fluid Phase Equilibria* 136, 79 **1997**.
- <sup>38</sup> Saeki, S., *Combinatory entropy in complex polymer solutions, Polymer*, 41, 8331-8338 **2000**.
- <sup>39</sup> Srivastava, R.K. *et al.*: "Quantification of Asphaltene Flocculation During Miscible CO<sub>2</sub> Flooding in the Weyburn Reservoir," *J. Cdn. Pet. Tech.* 31, **October 1995**.
- <sup>40</sup> Belkadi Abdelkrim, *Modélisation de la matière avec l'équation SAFT pour la prédiction des propriétés thermodynamiques des fluides complexes à travers simulis thermodynamics, thèse de doctorat en Génie des Procédés et de l'Environnement, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008*.
- <sup>41</sup> Hertanto Adidharma and Maciej Radosz, « SAFTI for Associating Fluids », *J. Phys. Chem. B*, 105, 9822-9827, **2001**.
-

<sup>42</sup> S.A.Mousavi-Dehghani,B.Miirzayi, « *POLYMER SOLUTION AND LATTICE THEORY APPLICATIONS FOR MODELING OF ASPHALTENES PRECIPITATION IN PETROLEUM MIXTURES* »*Brazilian Journal of hemical Engineering* ,July **2008**.

*Conclusion*

*Générale et*

*perspectives*

## *Conclusion générale et perspectives*

Dans le cadre de ce mémoire, nous nous sommes proposé d'étudier la précipitation des asphaltènes dans les fluides pétroliers.

Dans la majorité des pétroles bruts, les asphaltènes s'agrègent et forment des structures colloïdales qui, en fonction des paramètres thermodynamiques ou chimiques, sont soit stables en solution soit flocculent en formant un dépôt solide.

La formation du dépôt asphalténique constitue l'un des problèmes les plus fréquents liés à la production du pétrole brut. L'endommagement des réservoirs, la réduction de la productivité des puits de pétrole et le colmatage des tubes et des installations de production sont quelques unes de ses conséquences.

Les bruts et les fuels lourds sont des systèmes colloïdaux complexes contenant des produits à forte valeur ajoutée comme les carburants mais également des sous-produits (eau, minéraux, asphaltènes, etc.). Ces derniers peuvent poser des problèmes durant la transformation (agrégation, blocage de tuyaux, formation d'émulsion, etc.). Ces problèmes de déposition se produisent non seulement pendant l'exploitation des huiles lourdes avec un contenu élevé en asphaltènes, mais aussi dans le cas d'huiles pauvres en asphaltènes.

Nous nous sommes proposé dans ce travail de faire une revue bibliographique sur les modèles thermodynamiques traitant le problème qui arrive souvent, à savoir celui de la précipitation des asphaltènes dans les puits, réservoirs,....etc.

Parmi ces modèles thermodynamiques, nous avons entamé cette revue par le modèle thermodynamique moléculaire. Ce dernier a été testé avec des données expérimentales pour des fluides pétroliers pour décrire les effets de température, de pression et de la composition du pétrole sur la précipitation des asphaltènes. Ce modèle peut être appliqué pour identifier :

1. Les conditions de fonctionnement au début de la précipitation des asphaltènes.
2. La quantité précipitée sous plusieurs conditions.

Le second modèle est dit thermodynamique. Son expression est fonction du coefficient d'activité. Il est appliqué pour modéliser les équilibres entre phases. Plusieurs approches utilisant ce modèle supposent le pétrole et l'asphaltène comme deux pseudo-constituants.

Le modèle du coefficient d'activité des systèmes à plusieurs constituants a été, initialement, dérivé pour modéliser la précipitation des résines. Il a été modifié par Won et al. (1986), qui ont utilisé la théorie des solutions régulières pour calculer les coefficients d'activité.

En utilisant la méthode de Flory-Huggins, Hirschberg et al. (1984) ont développé un modèle pour décrire les comportement des asphaltènes. Ce modèle a subi plusieurs modifications et extensions. Parmi celles-ci, celle de Kawanaka et al. (1991) qui ont proposé une amélioration dans laquelle les asphaltènes précipités sont traités comme des polymères hétérogènes. Notons que dans l'approche de Hirschberg, les asphaltènes sont considérés comme des polymères homogènes. Cimino et al. ont utilisé également le modèle de Flory-Huggins avec deux constituants (solvant et asphaltènes) pour confirmer l'approche de Hirschberg, Miller (1943) a introduit une modification sur le modèle de Flory-Huggins par l'introduction du terme combinatoire de Miller dans les parties résiduelle et combinatoire de l'équation de l'énergie libre de Gibbs.

Par ailleurs, le modèle colloïdale thermodynamique a été traité par Leontaritis & Mansoori (1987) qui ont proposé une approche mécaniste. Ils supposent que les asphaltènes existent dans le pétrole sous forme de particules solides dans une suspension colloïdale stabilisée par des résines adsorbées sur leur surface.

Pan and Firoozabadi ont proposé une approche qui est la plus utilisée pour modéliser la précipitation des asphaltènes. Dans ce cas, l'énergie libre de Gibbs de formation des micelles d'asphaltènes est calculée, puis introduite dans les calculs des équilibres entre phases: Il s'agit du modèle de micellisation thermodynamique.

Enfin, nous avons terminé cette revue par les modèles basés sur les équations d'état qui jouent un rôle très important dans la modélisation de différentes associations dans les fluides. Il s'agit des équations de van der Waals, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson, et Sanchez-Lacombe.

En perspective de ce travail, nous comptons poursuivre avec soin cette étude en tenant compte des différents mécanismes de stabilisation des particules d'asphaltènes pour éviter le phénomène de la précipitation.

Nous espérons dans un futur proche, au sein de notre laboratoire effectuer une étude expérimentale afin de trouver les conditions permettant de retarder et/ou annuler les phénomènes de précipitation des asphaltènes dans les fluides pétroliers. A cet effet, plusieurs approches seront utilisées telles que l'ajout d'additifs (liquides ioniques ou dispersants) en prenant en considération l'interaction asphaltènes-additifs qui se traduira par l'étude des problèmes suivants :

1. effet des groupements présents sur la chaîne latérale du cation.
2. effet de la longueur de la chaîne carbonée du liquide ionique.
3. effet de la nature de l'anion.
4. effet de la concentration de l'additif.

## RESUME :

Ce travail est consacré à l'étude de la précipitation des asphaltènes dans les fluides pétroliers. Dans la majorité des pétroles bruts, les asphaltènes s'agrègent et forment des structures colloïdales qui, en fonction des paramètres thermodynamiques ou chimiques, sont soit stables en solution soit flocculent en formant un dépôt solide. Une revue bibliographique sur les modèles thermodynamiques traitant le problème de la précipitation des asphaltènes dans les puits, réservoirs,.... est proposée pour comprendre le phénomène. Le modèle thermodynamique moléculaire qui a été testé avec les données expérimentales pour certains fluides pétroliers pour décrire les effets de température, de pression et de la composition du pétrole sur la précipitation des asphaltènes est largement explicité. Une autre classe de modèles qui se basent sur celui de l'activité sont également considérés à savoir le modèle des coefficients d'activité des systèmes à plusieurs constituants, le modèle de Flory-Huggins et toutes ses extensions. Par ailleurs, le modèle colloïdal thermodynamique, le modèle de la micellisation thermodynamique et les modèles basés sur les équations d'états sont également présentés.

**Mots clés :** Asphaltènes - Précipitation - Modèle – Thermodynamique

## ABSTRACT:

This work deals with the study of asphaltene precipitation in petroleum fluids. In most crude oils, asphaltenes aggregate and form colloidal structures which, based on thermodynamic parameters or chemical, are either stable in solution or flocculate, forming a solid deposit. A literature review on thermodynamic models dealing with the problem of asphaltene precipitation in wells, tanks, .... is proposed to understand the phenomenon. The molecular thermodynamic model which has been tested with experimental data for certain petroleum fluids to describe the effects of temperature, pressure and composition of oil on the precipitation of asphaltenes is substantially clarified. Another class of models that are based on the activity are also considered namely the model of activity coefficients of multicomponent systems, the Flory-Huggins model and all its extensions. Moreover, the thermodynamic colloidal model, the model of the thermodynamics of micellization and other models based on equations of state are also presented.

**Keywords:** Asphaltenes - Precipitation - Model - Thermodynamics

## الملخص

هذا العمل مخصص لدراسة ترسب الأسفلتانات في الموائع البترولية في أغلبية المواد البترولية الخام، وتتجمع الأسفلتانات و تشكل بنيات غروية إستنادا إلى معايير د ناميكا حرارية أو كيميائية، تكون سواء مستقرة في المحلول أو تترسب مشكلة راسب صلب. كما إستعرضنا نبذة علمية عن تطوّر النماذج لفهم و تحليل هذه الظاهرة و التي هي مشكل ترسب الأسفلتانات في الآبار، الخزانات

و لقد تمّ إختبار النموذج الد ناميكا حراري الجزيئي باستعمال البيانات أو المعطيات التجريبية لموائع بترولية معينة، لوصف إلى حدّ كبير تأثيرات كلّ من: الحرارة، الضغط، و مكونات البترول على ترسب الأسفلتانات. كما يوجد نوع آخر من النماذج التي تعتمد في محتواها على الفرضيات المقترحة في نموذج النشاط مع العلم بنموذج معاملات النشاط للأنظمة المتعددة العناصر، نموذج (فلوري هيوجنز) وجميع ملحقاته. من ناحية أخرى، النموذج الغروي الد ناميكا حراري، النموذج الغروي الد ناميكا حراري، و نعرض أيضا النماذج التي تعتمد على معادلات الحالة

. الكلمات المفتاحية: الأسفلتانات - ترسيب - نموذج - د ناميكا حرارية