



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE METZ
UFR Sciences Fondamentales et Appliquées
Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique

UNIVERSITE Paul Verlaine METZ S.C.D.	
N° Inv.	20050195
Cote	S/M305/07
Loc	mag. rouge

THESE de Doctorat

Présentée
à l'université de Metz
Ecole doctorale SESAMES

par

GEDEON EKULU NDIKAMA

Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences de l'université de Metz
Mention Chimie- physique

Sujet de la thèse:

**ETUDE DES PHENOMENES D'AGREGATION MOLECULAIRE DANS
LES BRUTS PETROLIERS**

Soutenu le 04 Mars 2005 devant la commission d'examen :

Rapporteurs: E.NEAU Professeur -Université Aix-Marseille
 J. JOSE Professeur- Université de Lyon

Examineurs: R.SOLIMANDO Professeur- ENSIC (Nancy)
 E. BEHAR Docteur- Institut Français du Pétrole (Paris)
 M. ROGALSKI Professeur- Université de Metz
 F. MUTELET Docteur- ENSIC (Nancy)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 536284 4

UNIVERSITE DE METZ
UFR Sciences Fondamentales et Appliquées
Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique

**EXCLU DU
PRÊT**

UNIVERSITE Paul Verlaine METZ S.C.D.	
N° Inv.	20050195
Cote	S/M ₃ 05/07
Loc.	mag. rouge

THESE de Doctorat

Présentée
à l'université de Metz
Ecole doctorale SESAMES

par

GEDEON EKULU NDIAKAMA

Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences de l'université de Metz
Mention Chimie- physique

Sujet de la thèse:

**ETUDE DES PHENOMENES D'AGREGATION MOLECULAIRE DANS
LES BRUTS PETROLIERS**

Soutenue le 04 Mars 2005 devant la commission d'examen :

Rapporteurs: E.NEAU Professeur -Université Aix-Marseille
 J. JOSE Professeur- Université de Lyon

Examineurs: R.SOLIMANDO Professeur- ENSIC (Nancy)
 E. BEHAR Docteur- Institut Français du Pétrole (Paris)
 M. ROGALSKI Professeur- Université de Metz
 F. MUTELET Docteur- ENSIC (Nancy)

A l'éternel présent de qui je procède

A ma mère et à la mémoire de mon père

A Gertrude, Myriam et Rama

A toute la famille Ekulu

Et à tous ceux qui me sont chers

AVANT-PROPOS

Ce travail de thèse a été élaboré dans le Laboratoire de Thermodynamique et d'Analyse Chimique sous la direction scientifique de Monsieur le professeur M. Rogalski.

Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et pour son soutien et encouragements tout au long de ces années de thèse.

Je tiens à remercier Madame E. Neau, Professeur à l'université d'Aix-Marseille et Monsieur J. Jose Professeur à l'université de Lyon d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur R. Solimando, Professeur à l'ENSIC de Nancy pour avoir accepté de juger ce travail

Que Monsieur E. Béhar Docteur à l'Institut Français de Pétrole puisse trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour sa présence dans le jury.

J'adresse mes remerciements à F. Mutelet, Maître de conférence à l'Ensic de Nancy pour avoir accepté d'examiner mon mémoire de thèse et de faire partie du jury

Je remercie également la société Total-Fina-Elf pour le soutien matériel et financier qu'elle a apporté en vue de réaliser ce travail.

Qu'il me soit permis de témoigner de ma très vive reconnaissance à Monsieur M. Bokolo, Professeur à l'université de Kinshasa qui par ses conseils et ouverture scientifique m'a encouragé dans le domaine de la recherche.

Je ne pourrais oublier de remercier mon oncle J. Kilumbu pour les conseils de parent qu'il n'a jamais cessés de me prodiguer lesquels sont considérés comme l'une de sources de mes motivations dans la vie

Enfin, je voudrais remercier tous les amis qui ont contribué de loin ou de près à l'aboutissement de ce travail.

SOMMAIRE

6

Introduction générale

Chapitre I : Partie bibliographique

8

I.1 Introduction

8

I.2 Généralités

8

I.2.1 La genèse du pétrole [5]

8

I.2.2 Structure des asphaltènes

9

I.2.2.1 Définition

9

I.2.2.2. Composition chimique

12

I.2.2.2.1 Analyse élémentaire

12

I.2.2.2.2 Caractérisation des hétéroatomes et des métaux

12

I.2.3 Modèles moléculaires proposés pour les asphaltènes

13

I.2.3.1 Modèle Pfeiffer

14

I.2.3.2 Modèle de Yen

14

I.2.3.2.1 La microstructure (0.5Å)

14

I.2.3.2.2 La macrostructure (40 – 2 000Å)

16

I.3 Les bruts asphalténiques

18

I.3.1 Détermination du seuil de floculation d'un brut asphalténique

19

I.3.2 Conditions opératoires [34,35]

20

I.3.3 Propriétés colloïdales des asphaltènes

24

I.3.3.1 Les propriétés acido-basiques

24

I.3.3.2 Les propriétés électrocinétiques

25

I.3.3.3 Les propriétés de surface

26

I.4 Synthèse des principaux modèles de floculation

26

I.5 Analyse thermodynamique de la floculation

27

I.5.1 Paramètre de solubilité de Hildebrand

27

I.5.2 Modèle de Flory-Huggins appliqué aux asphaltènes [73]

28

Chapitre II : Détection du seuil de floculation

II.1 Introduction	32
II.2 Densimétrie	32
II.2.1 Définition de la densité	32
II.2.2 Composition des fluides	33
II.2.3 Technique expérimentale	34
II.2.3.1 Appareillage	34
II.2.3.2 Principe de mesure	35
II.2.4 Application des mesures de la densité à la détermination du seuil de floculation des asphaltènes	36
II.2.4.1 Principe de mesures	36
II.2.4.2 Préparation d'échantillons et les mesures	36
II.2.5 Résultats et discussion	37
II.2.5.1 Masse volumique du mélange (dm)	37
II.2.5.2 Masse volumique réduite (dr)	40
II.2.5.3 Identification du point de changement de pente avec le seuil de floculation d'asphaltènes	48
II.2.5.4 Détermination du seuil de floculation à l'aide de la méthode densimétrique	50
II.2.5.5 Floculation d'asphaltènes contenus dans un fluide	54
II.2.6 Masses volumiques et le mécanisme d'agrégation d'asphaltènes	55
II.2.6.1 Volumes apparents des fluides pétroliers dans le toluène	55
II.2.6.2 Volume apparent de n-heptane dans les fluides pétroliers	57
II.2.6.3 Masses volumiques des fluides pétroliers chauffées à des températures entre 30 et 60°C	59
II.3 Méthode optique	61
II.3.1 Absorption de la lumière	61
II.3.2 Appareillage	62
II.3.3 Préparation des échantillons et mesures	64
II.4 Conclusion	68

Chapitre III : Caractérisation de bruts pétroliers par chromatographie inverse en phase gazeuse

III.1 Introduction	69
III.2 Instruments et matériels utilisés	71
III.3 Modèle LSER	71
III.3.1 Bases théoriques	71
III.3.2 Paramètres caractéristiques des solutés injectés et de la phase stationnaire	73
III.3.3 Caractérisation des fluides	75
III.4 Paramètres de solubilité	77
III.4.1 Introduction	77
III.4.2 Détermination de paramètres de solubilité de Hildebrand en utilisant les données du seuil de floculation	78
III.4.3 Détermination des paramètres de solubilité de Hildebrand en utilisant les données chromatographiques	79
III.4.4 Le paramètre de solubilité des asphaltènes obtenus avec différentes quantités de n-heptane	81
III.4.5 Utilisation des résultats de la chromatographie inverse pour caractériser la floculation des asphaltènes	83
III.4.5.1 Prédiction du seuil de floculation des bruts pétroliers utilisant les paramètres de solubilité de Hildebrand	83
III.2.5.2 Relation entre le paramètre de solubilité de Hildebrand et la description LSER	86
III.5 Discussion	86

Chapitre IV : L'étude des propriétés colloïdales et la cinétique d'agrégation des asphaltènes de bruts pétroliers par la méthode de diffusion dynamique de la lumière

IV. 1 Introduction	88
IV. 2 Appareillage et principe	88

IV.2.1 Appareillage	88
IV.2.2 Les sous ensemble du granulomètre	89
IV.3 Principe	91
IV.4 Matériels et expériences	91
IV.5 Résultats et discussion	91
IV.5.1 Etude des tailles d'agrégats restant en solution après la floculation	92
IV.5.2 Etude de la cinétique de la formation des agrégats	92
IV.5.3 Etude de la cinétique en fonction de la température	94
IV.6 Conclusion	95

Chapitre V : Calorimétrie différentielle à balayage

V.1 Introduction	97
V.2 Description de l'appareillage	97
V.3 Mesures	99
V.4 Etalonnage de la pente et décalage de la ligne de base	99
V.5 Exploitation d'une courbe DSC dans le cas de la fusion de l'échantillon	100
V.6 Résultats et discussion	110
V.7 Conclusion	116

Conclusion générale

117

Références bibliographiques

120

Introduction générale

Le pétrole brut est un mélange complexe des composés organiques regroupés principalement en quatre familles chimiques : les hydrocarbures saturés et aromatiques, les résines et les asphaltènes. Les asphaltènes sont définis comme l'ensemble de constituants insolubles dans le n-heptane et solubles dans le benzène. Cependant, les hydrocarbures chlorés, la pyridine et le sulfure de carbone sont de bien meilleurs solvants des asphaltènes que les aromatiques [1].

Constitués majoritairement de carbone et d'hydrogène, ils contiennent de l'oxygène, du soufre et de l'azote ainsi que des traces des métaux, principalement du nickel et du vanadium. L'industrie pétrolière est confrontée à des problèmes dus à la présence des asphaltènes dans les bruts de pétrole. Leur propension à flocculer, s'adsorber à des surfaces et à former les dépôts solides est à l'origine des nombreux problèmes techniques. En effet, la floculation d'asphaltènes peut se traduire par un encrassement des installations qui est dommageable pour leur fonctionnement. En particulier, la floculation des asphaltènes conduit au colmatage progressif des puits et des installations de production. Les dépôts d'asphaltènes sont la cause de pertes de charge qui diminuent les débits et engendrent des dépenses supplémentaires d'entretien. Dans la roche de réservoir le colmatage causé par les dépôts d'asphaltènes, aboutit à une réduction de la perméabilité du milieu poreux. Cette situation conduit à une baisse de productivité du gisement et, dans les cas les plus graves, elle peut être la cause de la fermeture de puits.

Généralement, la floculation est due :

- à la modification de la pression, de la température ou de la composition du brut pendant la production, au cours du transport ou dans les réservoirs de stockage;
- à l'injection du CO₂ ou d'hydrocarbures légers lors de la récupération assistée du pétrole;

En effet, l'injection de gaz dans un gisement (CO₂ [2,3], éthane ou gaz naturel) utilisée afin de réduire la viscosité du brut et de faciliter sa circulation, entraîne une modification de sa composition et augmente le risque de floculation. Ce risque croît avec la quantité de gaz dissous dans le brut et avec le rapport hydrogène/carbone de la solution (gaz hydrocarboné + brut).

La diminution de la pression favorise la floculation jusqu'à la pression de bulle. La décroissance de la pression en dessous du point de bulle diminue le risque de la floculation [4].

L'eau et les acides peuvent également contribuer à la précipitation des asphaltènes qui forment à l'interface eau/huile des films rigides.

Un effort considérable mené depuis des années pour maîtriser le processus de floculation n'a toujours pas donné des réponses satisfaisantes à toutes les questions posées par ce problème. En effet, le caractère complexe de la fraction asphalténique et la complexité des interactions d'asphaltènes avec d'autres composés de pétrole indiquent qu'il n'existe aucune solution simple à ce problème.

La compréhension des phénomènes qui sont à l'origine de ces dépôts d'asphaltènes aux abords des puits de production, dans les tuyaux et dans les installations de surface, pourrait aboutir à la conception de mesures curatives, ou de prévention, et contribuer ainsi à l'amélioration de la productivité des gisements touchés par ce phénomène.

Le but de cette thèse est de contribuer à l'éclaircissement des mécanismes d'agrégations moléculaires se produisant dans le pétrole brut. En effet, une bonne connaissance de ces mécanismes est nécessaire pour améliorer les méthodes permettant de prévoir la floculation des asphaltènes avant qu'elle se manifeste. La question est de savoir sous quelles conditions les asphaltènes précipitent et quelle est la quantité précipitée dans un processus opératoire donné.

Ce travail est subdivisé en deux parties :

- la première est consacrée au développement d'une nouvelle méthode pour la détection du seuil de floculation ; il s'agit d'utiliser l'analyse densimétrique pour le suivi des phénomènes d'agrégation dans le pétrole;
- la seconde partie est consacrée à la caractérisation des propriétés des bruts de pétrole dans des conditions proches du seuil de floculation;

Nous avons utilisé trois techniques suivantes :

- la chromatographie inverse;
- la diffusion de la lumière;
- la calorimétrie différentielle à balayage;

Les résultats expérimentaux portant sur les conditions de floculation ont été obtenus avec les échantillons des sept pétroles bruts de différentes origines. Une confrontation de ces résultats avec les propriétés physico-chimiques des brut étudiés a permis une discussion approfondie des facteurs provoquant la floculation.

Chapitre I : Partie bibliographique

I.1 Introduction

Les asphaltènes, constituent la fraction la plus lourde du pétrole. Les résines sont définies comme la fraction du pétrole brut qui est insoluble dans le propane mais soluble dans le n-heptane.

A l'état naturel, les asphaltènes existent dans le pétrole sous forme d'agrégats qui peuvent contenir également de l'eau, de la silice, de l'argile ou des ions de métaux. Ces agrégats d'asphaltènes sont présents sous forme d'une dispersion colloïdale. La stabilité de cette dispersion est augmentée par la présence dans le pétrole des résines, une famille des composés de pétrole dont la polarité et la masse moléculaire sont élevées. On attribue aux résines la faculté de s'adsorber à la surface d'agrégats d'asphaltènes agissant ainsi comme agent peptisant.

I.2 Généralités

I.2.1 La genèse du pétrole [5]

On suppose que la formation du pétrole est liée aux dépôts organiques contenus dans les roches sédimentaires. Le kérogène est défini comme étant la matière organique qui se trouve dans les sédiments et qui reste insoluble dans les solvants organiques usuels. On peut considérer le kérogène comme un ensemble de macromolécules organiques complexes qui se sont formées à partir de restes d'organismes ayant échappés au cycle biologique de carbone. Ce kérogène évolue ensuite au cours du temps, sous l'influence de la température et de la pression qui accompagnent l'enfouissement des sédiments.

Cette évolution produit des molécules plus légères qui formeront éventuellement des gisements d'huile et de gaz, pendant que la structure chimique du kérogène se modifie. La composition du kérogène dépend donc de son degré d'évolution et de son origine. Pendant la transformation naturelle du kérogène, les asphaltènes sont supposés être une étape dans la conversion de la matière organique fossile en pétrole.

I.2.2 Structure des asphaltènes

I.2.2.1 Définition

Les asphaltènes sont définis par leur solubilité. Ainsi, la qualité d'asphaltène change avec le mode opératoire utilisé pour leur obtention. Le protocole expérimental recommandé par la norme AFNOR T 60 – 115 utilisée en France est illustré sur la Figure I.1. Selon cette norme, les asphaltènes correspondent à la fraction insoluble dans l'heptane normal à sa température d'ébullition, mais soluble dans le benzène à chaud. Pareillement, les normes anglaise (IP 143 – 57) et allemande (DIN 51 – 595) utilisent le n-heptane comme flocculant. Cependant les normes américaine (ASTM 893 – 69) et russe (GOST 11858 – 56) sont basées sur l'utilisation de n-pentane et de l'éther de pétrole respectivement.

La fraction soluble dans le n-heptane qui est obtenue lors de la précipitation des asphaltènes, selon la norme AFNOR T 60 – 115 est appelée maltène.

Ces maltènes peuvent être fractionnés en espèces saturées, aromatiques et résines. L'ensemble de cette opération s'appelle fractionnement SARA (Saturés Aromatiques Résines Asphaltènes).

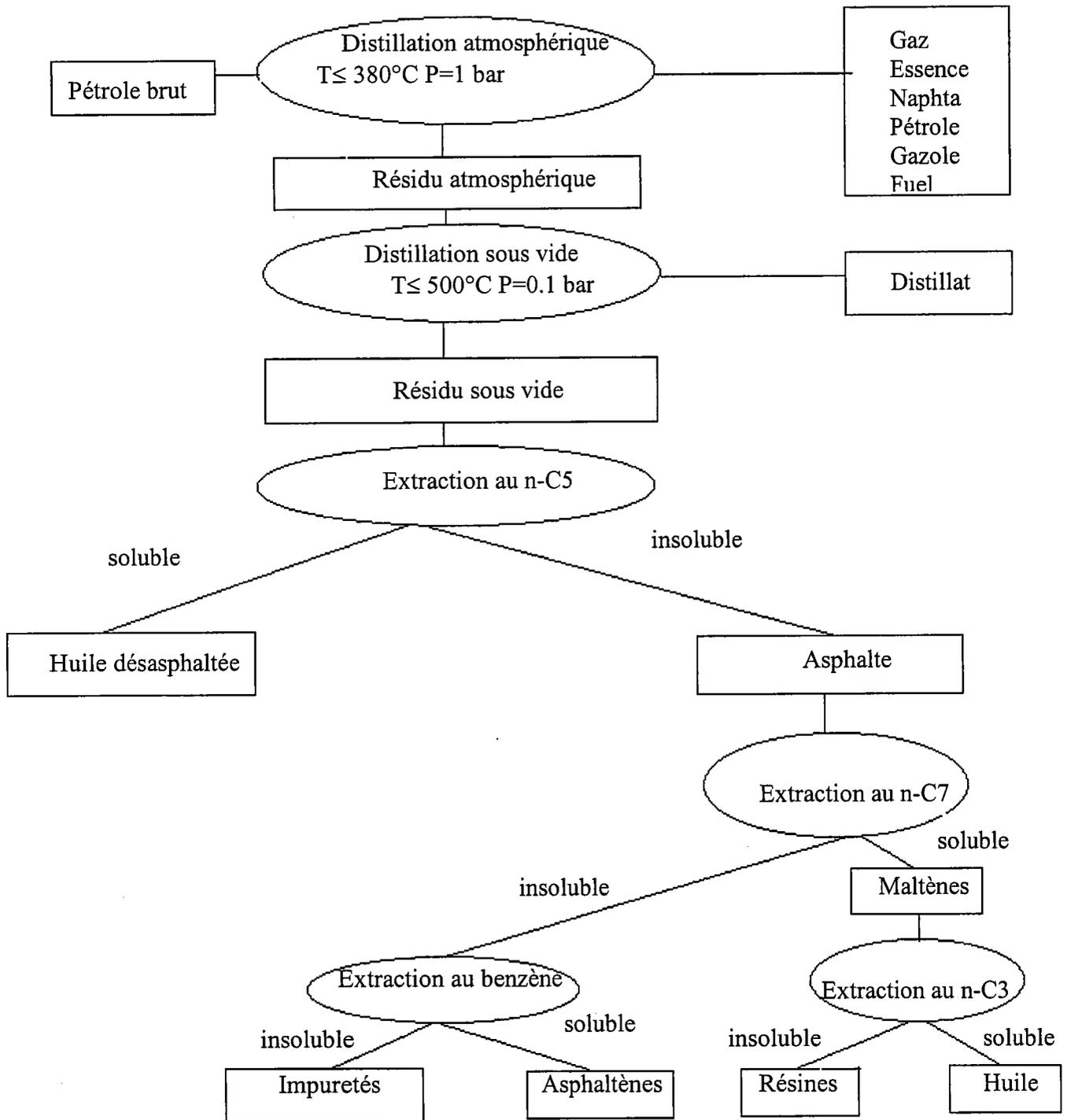


Figure I.1 Schéma de désasphaltage d'un pétrole brut

La définition des asphaltènes étant essentiellement basée sur les propriétés de solubilisation, la nature et la quantité de produit précipité à partir d'un même brut varient en fonction du mode opératoire utilisé. En particulier il faut citer les paramètres suivants :

- le nombre d'atomes de carbone de l'agent précipitant [6,7,8,9,10];
- le rapport massique huile/solvant [11];
- le temps de contact entre le solvant et la charge [11];

En outre, aussi bien la nature des asphaltènes que leur proportion dans le brut (de 0.1 à 20% pour les bruts lourds) diffèrent d'un gisement à l'autre.

La masse moléculaire des asphaltènes monomériques (non-agrégés) se situe entre 600 à 300 000g/mole [12]. Cependant, la masse moléculaire des asphaltènes déterminée à l'aide de différentes techniques varie beaucoup (Tableau I.1). Cela est du surtout à une forte tendance des asphaltènes à former des agrégats. En effet, une grande dispersion des résultats est caractéristique des particules agrégées c'est-à-dire formées par l'association de plus petites particules. On sait que les asphaltènes tendent à s'associer même en solution très diluée [12].

Tableau I.1 Masse molaire moyenne de différents asphaltènes mesurée à l'aide de différentes méthodes [12].

Méthodes analytiques	Masse molaire moyenne (g/mole)
Cryoscopie	600 à 6 000
Viscosimétrie	700 à 4 000
Tonométrie	1 000 à 8 000
Ebulliométrie	2 500 à 4 000
Diffusion de la lumière	1 000 à 4 000
Pression osmotique	80 000
Diffusion des neutrons aux petits angles	50 000 à 70 000
Diffusion des rayons X aux petits angles	6 000 à 10 000
Ultrafiltration	80 000 à 140 000
Ultracentrifugation	300 000

Par ailleurs, les agrégats asphalténiques forment un système polydisperse ce qui implique une différence des résultats obtenus par différentes méthodes énumérées ci-haut. Suivant les méthodes, une taille des particules peut être privilégiée ; ainsi la tonométrie sera plus sensible aux petites particules.

I.2.2.2 Composition chimique

I.2.2.2.1 Analyse élémentaire

Les asphaltènes issus d'une dégradation de la matière organique, sont composés pour une grande part d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène. Les asphaltènes comme les résines se distinguent des autres hydrocarbures par leur forte teneur en hétéroatomes qui peut varier de façon importante d'un échantillon d'asphaltènes à un autre.

Tableau I.2 Composition élémentaire massique et rapports atomiques de différents asphaltènes [13].

Origine	Composition élémentaire (% massique)					Rapports atomiques			
	C	H	N	O	S	H/C	N/C	O/C	S/C
Canada	78.4	7.6	1.4	4.6	8	1.16	0.015	0.044	0.038
Iran	84.2	7	1.6	1.4	5.8	1	0.016	0.012	0.026
Iraq	80.7	7.1	0.9	1.5	9.8	1.06	0.01	0.014	0.016
Koweit	82	7.3	1.16	1.9	7.8	1.07	0.01	0.017	0.036

L'essentiel des métaux contenus dans le brut se retrouve dans les asphaltènes (80%). Il s'agit principalement du nickel et du vanadium.

I.2.2.2.2 Caractérisation des hétéroatomes et des métaux

La teneur en soufre des bruts varie de moins de 0.3 à 10.3%. Le soufre est l'élément le plus abondant après le carbone et l'hydrogène (Tableau I.2) et joue un rôle important sur la densité du fluide. Il se présente sous forme élémentaire S, d'hydrogène sulfuré H₂S, ou sous une forme de thiol ou de mercaptans.

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

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

Le nickel et le vanadium sont présents principalement sous forme des composés porphyriniques. Les structures porphyriniques sont majoritairement associées aux résines. Certains auteurs signalent l'insertion possible de ces structures entre deux feuillets

asphalténiques [14]. Notons que des composés métalliques non porfiriniques sont également présents dans le pétrole.

I.2.3 Modèles moléculaires proposés pour les asphaltènes

I.2.3.1 Modèle Pfeiffer

En 1940 Pfeiffer et Saal [15] ont proposé un modèle d'organisation d'asphaltènes (Figure I.2), dans le pétrole. Selon ces auteurs les asphaltènes forment les entités micellaires entourées et stabilisées par les résines et par certains autres constituants du brut. Ils ont suggéré qu'il existe une transition continue entre les entités les plus polaires (les asphaltènes) et les entités les moins polaires (les aliphatiques). Lorsque la quantité des résines diminue, les forces attractives apparaissent (a), ce qui entraîne une association des micelles entre elles et confère au milieu une structure de type gel (b).

-  Partie centrale - asphaltènes
-  Résines
-  Aromatique
-  Napténo-aromatiques
-  Naphtènes-
-  Aliphatiques

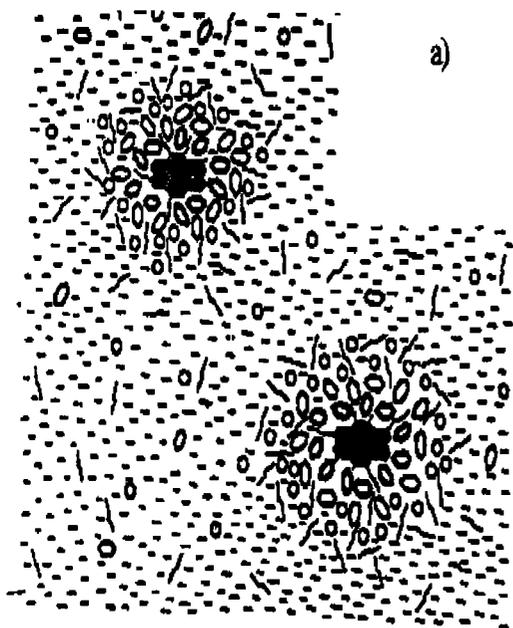


Figure I.2 Représentation des dispersions d'asphaltènes [15]

I.2.3.2 Modèle de Yen

En 1967, Yen [16] a proposé un modèle de micro et macro-structures au sein d'un brut asphalténique. Ce modèle permet de tenir compte de la capacité d'asphaltènes à former des agrégats.

I.2.3.2.1 La microstructure (0.5 – 40Å)

Un feuillet est un élément de base de la microstructure des asphaltènes.

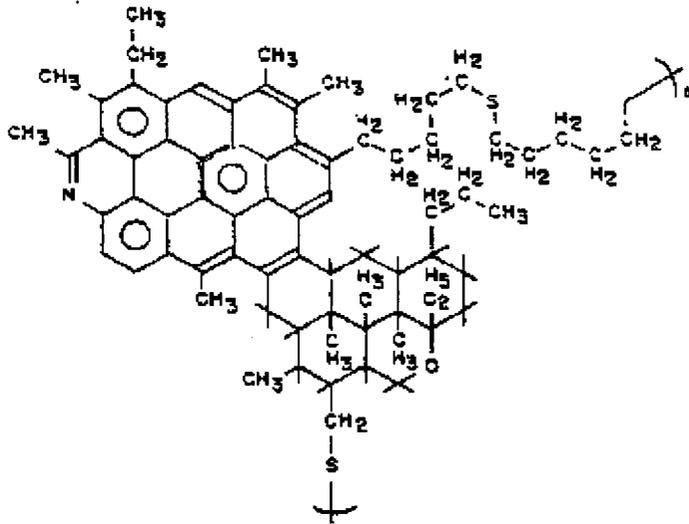
Il est constitué de cycles aromatiques condensés portant des chaînes aliphatiques, des cycles naphthéniques ou encore des hétéroatomes. Le nombre moyen de cycles varie de 4 dans les systèmes les plus simples à 20 dans les systèmes les plus complexes [17].

Les chaînes aliphatiques reliant les différents groupements aromatiques sont constituées en moyenne de 4 à 6 atomes de carbone (La masse molaire du feuillet est de l'ordre de 500 à 1 000g/mol). La taille d'un feuillet est de l'ordre d'un nanomètre.

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

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

a) Feuillet aromatique



b) Particules

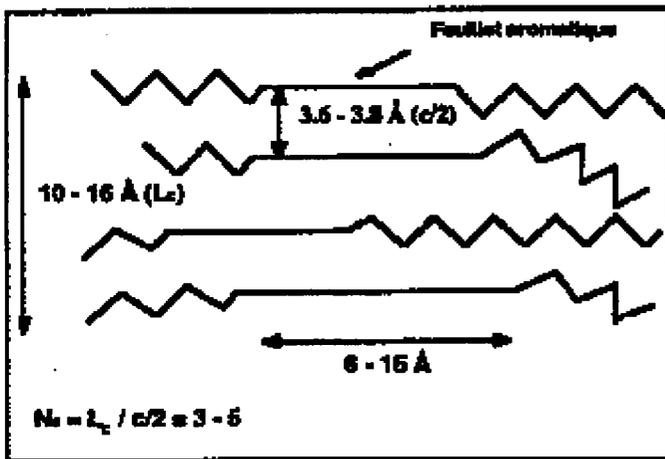


Figure I.3 Microstructure des asphaltènes [18]

Leontaritis, tout en restant dans l'esprit du modèle de Yen, justifiait la stabilité des agrégats asphalténiques en solution à l'aide des arguments empruntés de la théorie de stabilité de solutions colloïdales.

Ainsi, il expliquait la formation d'un continuum asphaltènes-résines-huiles, 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 [19,20,21,22]. En effet, l'évolution de la structure asphalténique [15,23] dépendrait du rapport de quantités d'asphaltènes et des résines. Si la proportion des résines est suffisamment importante pour entourer toutes les particules d'asphaltènes, ces dernières sont stabilisées. L'association entre asphaltènes et résines est due à la formation des liaisons

hydrogène [24]. Si cette proportion de résines est trop faible, le système est instable et les micelles s'associent pour former de gros agrégats.

La tendance des résines à s'associer avec les asphaltènes peut être expliquée par le fait que les asphaltènes sont les espèces les plus polaires du brut qui présentent les valeurs d'énergie de surface les plus élevées et qui contiennent des groupes donneurs d'électrons capables de former une liaison hydrogène [24, 25,26]. Malheureusement, ce modèle ne peut pas expliquer toute la complexité du processus de floculation d'asphaltènes.

I.2.3.2.2 La macrostructure (40 – 2000Å)

L'agrégation des particules de micelles conduit à la formation des agrégats qui contiennent plus qu'une centaine de monomères et dont le poids moléculaire est de 10^5 à 10^6 uma (Figure I.4).

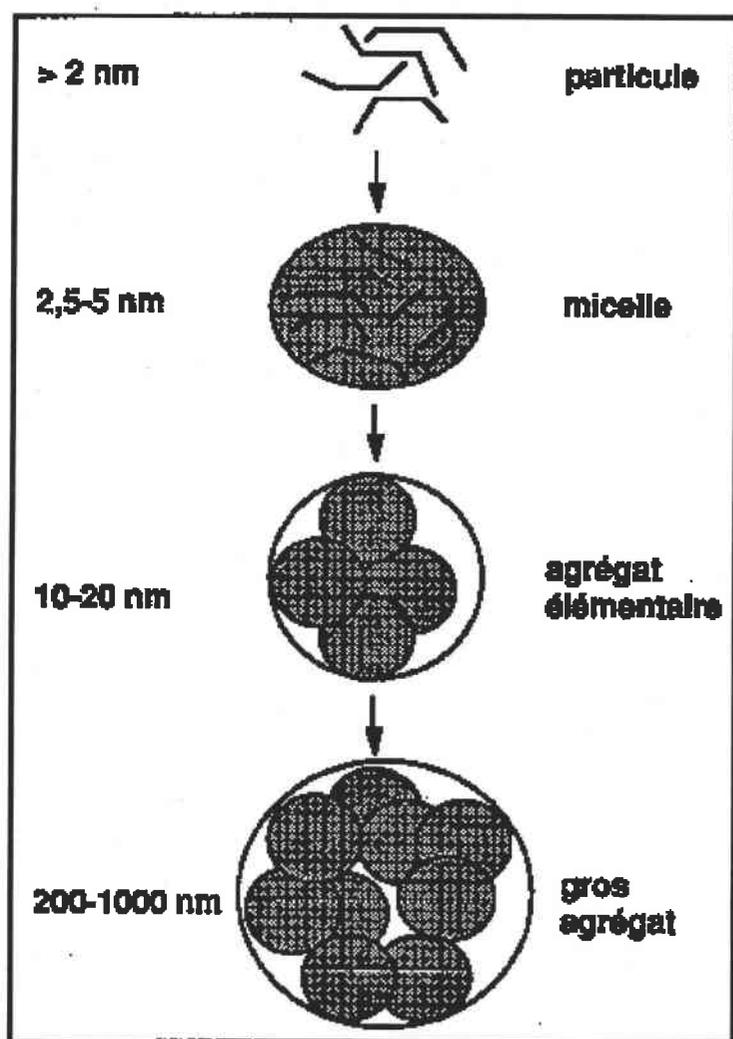


Figure I.4 Macrostructure des asphaltènes [27]

La description de l'agrégation des asphaltènes à partir de l'association des feuillets en particule et de particules en micelles proposées par Yen est acceptée majoritairement.

Des travaux plus récents ont apporté certains raffinements de ce modèle sans pour autant le changer de façon significative. Il faut également noter que la structure du feuillet diffère en fonction de l'origine des asphaltènes (Figure I.5). La structure moléculaire moyenne des asphaltènes est donnée sur la figure I.6.

a) Asphaltènes Iraquiens

b) Asphaltènes vénézuéliens

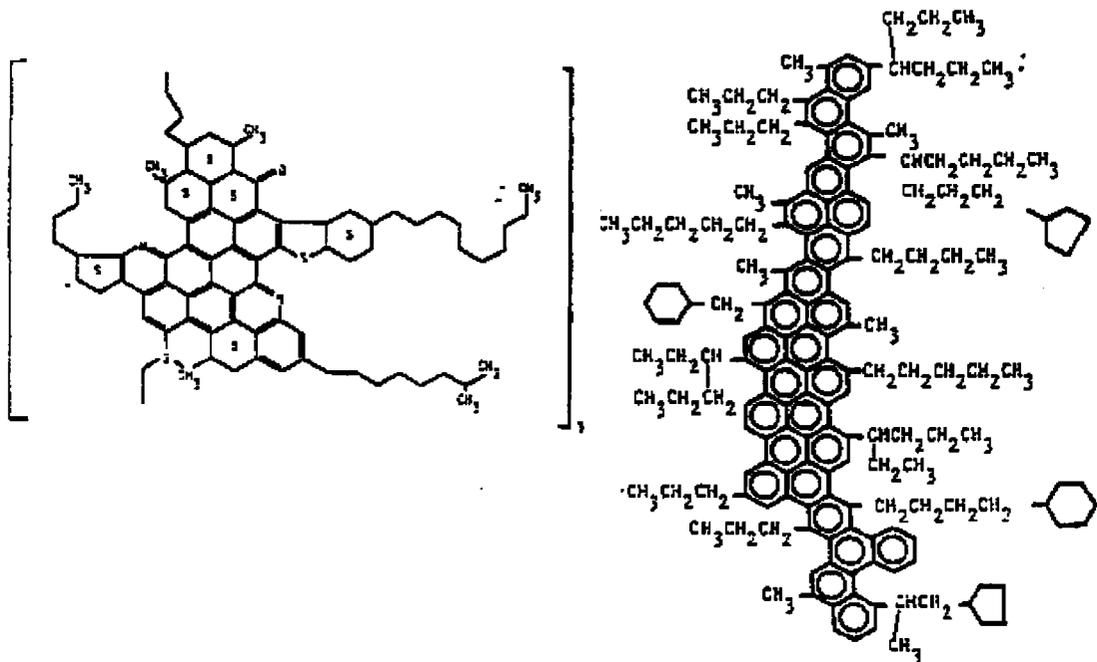


Figure I.5 Structure du feuillet de la particule d'asphaltènes [23]

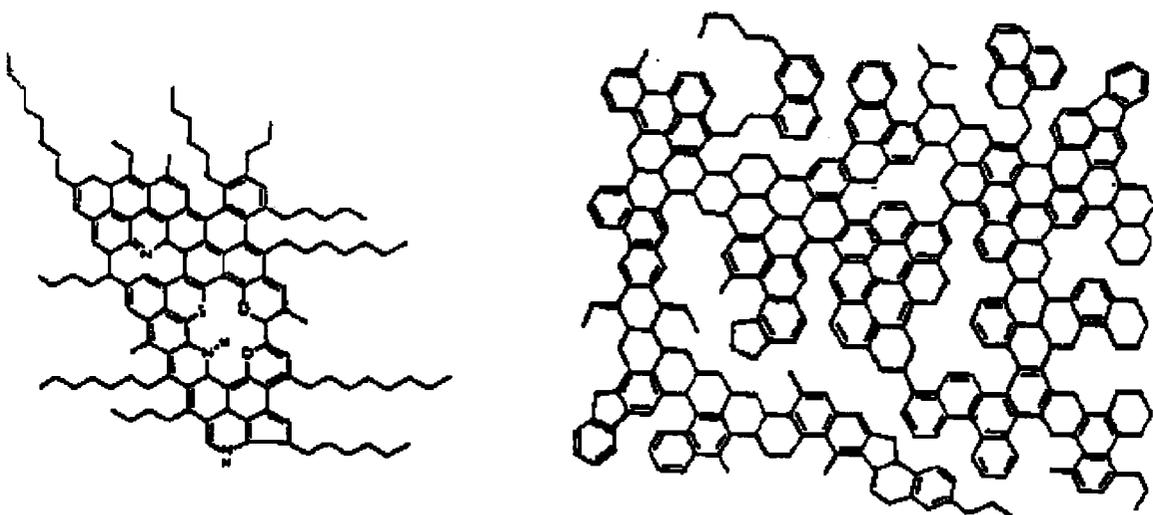


Figure I.6 Structure moléculaire moyenne des asphaltènes [23]

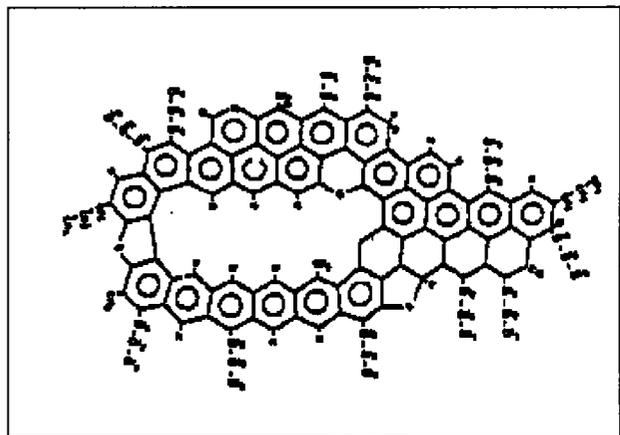
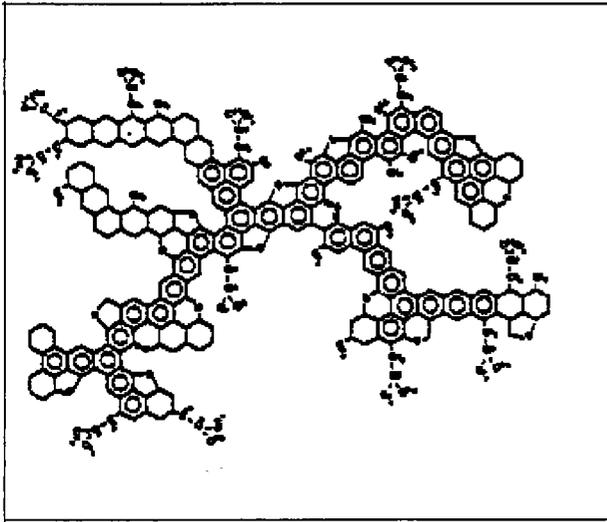


Figure I.7 Squelette hydrocarboné de brut Maya et Istmo [28]

Ignasiak [28] expliquait l'agrégation des asphaltènes par formation des structures polymériques associées par des ponts de soufre (Figure I.7). Cette représentation ne convient évidemment plus lorsque la proportion de soufre dans la molécule devient négligeable. De plus, elle est contradictoire avec le fait que le soufre est présent dans le pétrole majoritairement sous forme thiophénique.

I.3 Les bruts asphalténiques

Un brut est un mélange complexe de composés répartis en :

- hydrocarbures saturés (n-alcanes, iso-alcanes, cyclo-alcanes);
- composés aromatiques (hydrocarbures mono- et poly-aromatiques, naphthéno-aromatiques, composés thiophéniques);
- résines et asphaltènes constitués de molécules polycycliques de haut poids moléculaire, contenant de l'azote, du soufre, de l'oxygène;

Les raffineurs pétroliers proposent de classer les bruts en fonction de la proportion des différentes familles : n-iso-alcanes et aromatiques + résines + asphaltènes ainsi que de leur teneur en soufre.

Les bruts asphalténiques sont des bruts lourds, visqueux qui sont constitués de plus de 50% massiques d'aromatiques, de résines et d'asphaltènes. Ils contiennent moins de 10% de paraffines et moins de 20% de naphthènes et se distinguent par une teneur en soufre plus élevée de l'ordre de 1% et qui peut atteindre 9% dans certains bruts. Ce sont généralement des bruts qui ont perdu tous leurs composés légers par altération postérieure à leur accumulation (lessivage et/ou biodégradation) due à une remontée des sédiments qui les contenaient, et par suite à une infiltration d'eaux météoriques plus ou moins chargées en oxygène et bactéries (Athabasca, orénoque).

I.3.1 Détermination du seuil de floculation d'un brut asphalténique

La mesure du seuil de floculation consiste à ajouter progressivement un flocculant (n-heptane par exemple) à une solution d'asphaltènes ou au brut. Dans le cas de bruts de forte densité, il est nécessaire de diluer au préalable l'échantillon à l'aide d'un solvant afin d'en réduire la viscosité.

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

Le plus souvent on étudie la floculation induit par changements compositionnels.

Ainsi, le seuil de floculation est défini comme la quantité minimale de diluant qu'il faut ajouter à une quantité déterminée de produit pétrolier pour provoquer le début de floculation d'asphaltènes. L'addition d'un solvant paraffinique de faible masse moléculaire provoque la précipitation des asphaltènes en laissant les maltènes en solution.

La connaissance du seuil de floculation est un paramètre essentiel pour caractériser la stabilité d'un brut de pétrole. Pour cette raison, les méthodes expérimentales pour détecter le seuil de floculation et les modèles permettant de le prévoir en fonction des propriétés caractéristiques de fluides présentent un intérêt pratique. Hotier et Robin [29] étudiaient le seuil de floculation d'asphaltènes en fonction des propriétés du flocculant. Ils ont également travaillé sur la cinétique de ce phénomène.

Le plus souvent le seuil de floculation est détecté soit par l'étude des changements de propriétés optiques de l'échantillon, pour cela, on utilise les techniques suivantes IR proche , UV-visible ou fluorescence [30], microscopie optique [31] soit par l'étude directe de

l'échantillon déposé sur le papier filtre (test de tâche) [32]. Le test de tâche est basé sur le fait que les plus gros agrégats d'asphaltènes migrent moins vite que le liquide environnant lorsque le mélange est placé sur un papier filtre. Une tâche uniforme indiquera l'absence de floculation alors qu'une zone noire au milieu de cette même tâche signalera la présence d'asphaltènes floculés. Plus récemment, certaines techniques ont été développées qui relient le seuil de floculation à des changements de la viscosité [33], de la conductivité électrique [34] et de conductivité thermique [35].

Cependant, il n'existe aucune certitude que les résultats obtenus par toutes ces méthodes correspondent à la même étape du processus de floculation. Cette constatation nous a poussés à étudier le seuil de floculation par changements de la masse volumique du fluide. En effet, la masse volumique est un paramètre sensible aux changements de la structure et de l'organisation d'une solution.

I.3.2 Conditions opératoires [36,37]

Des mesures de floculation réalisées à partir de solutions d'asphaltènes ou directement sur des bruts de stockage montrent que le seuil de floculation varie de façon importante en fonction du nombre atmoesde carbone du solvant utilisé ainsi que de la nature et de l'origine des asphaltènes du brut étudié (Figure I.8).

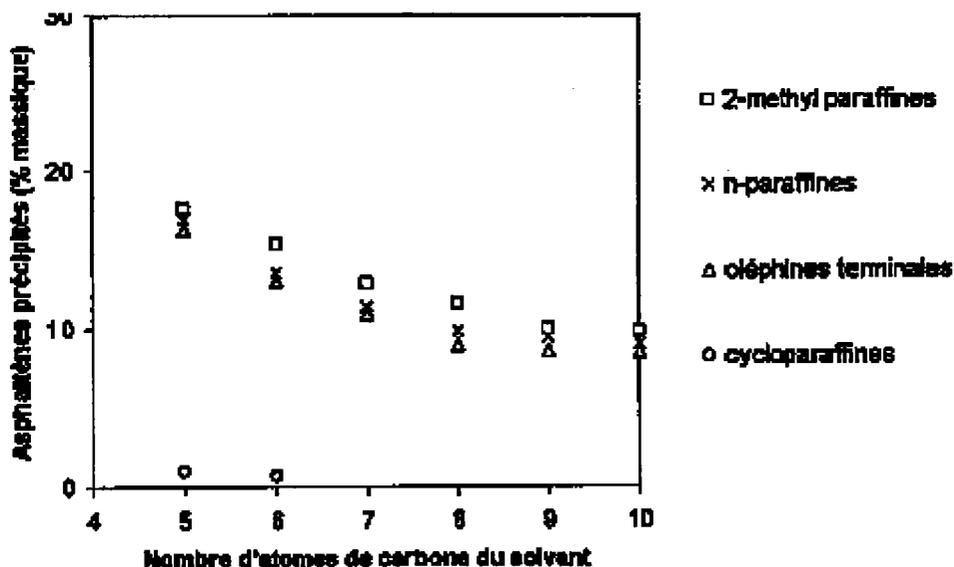


Figure I.8 Influence de la nature et du nombre de carbone du solvant sur la quantité d'asphaltènes précipités [38]

Bien que déterminé le plus souvent à l'aide de n-heptane, le seuil de floculation varie avec la nature de l'agent floculant. Dans la série d'alcane il augmente du propane à l'heptane, puis diminue jusqu'au n-C₃₀ (Figure I.9). Dans la même série, la quantité d'asphaltènes floculés

diminue régulièrement lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Cependant, lorsque le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 7, cette quantité n'évolue pratiquement plus (Figure I.10). On observe que le précipité est beaucoup plus dur et présente un aspect cristallin quand le nombre d'atomes de carbone de n-alcane augmente [6].

Généralement, la quantité d'asphaltènes floculés augmente avec la quantité de floculant ajouté. Speight [11] conclut à la nécessité d'utiliser plus de 20ml de floculant par gramme de brut traité pour précipiter tous les asphaltènes. En plus, la cinétique de floculation est lente et il faut un temps d'extraction suffisamment long pour séparer la totalité d'asphaltènes précipités.

Il n'existe aucune relation simple entre le seuil de floculation du brut et sa teneur en asphaltènes (Figure I.11).

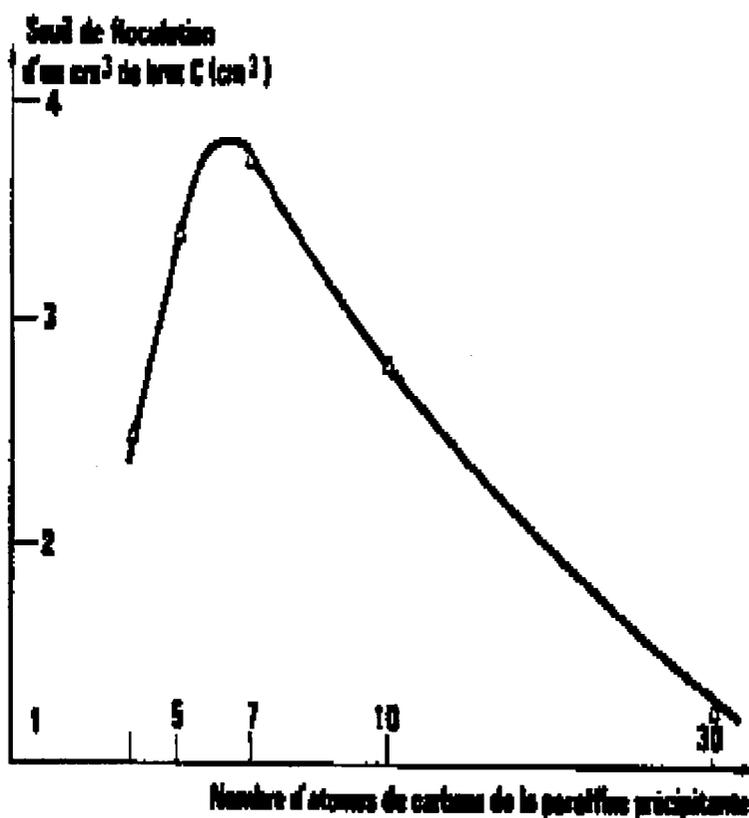


Figure I.9 Seuil de floculation en fonction du nombre d'atomes de carbone du floculant [29]

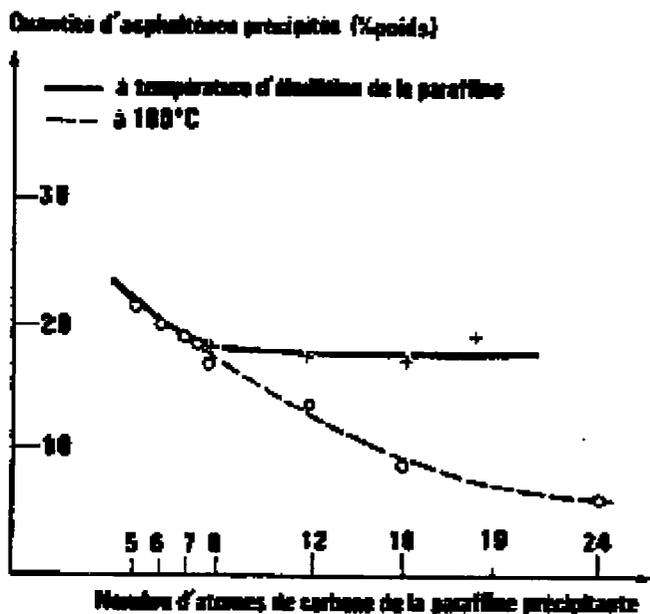


Figure I.10 Quantité d'asphaltènes précipités en fonction du nombre d'atomes de carbone du flocculant [29]

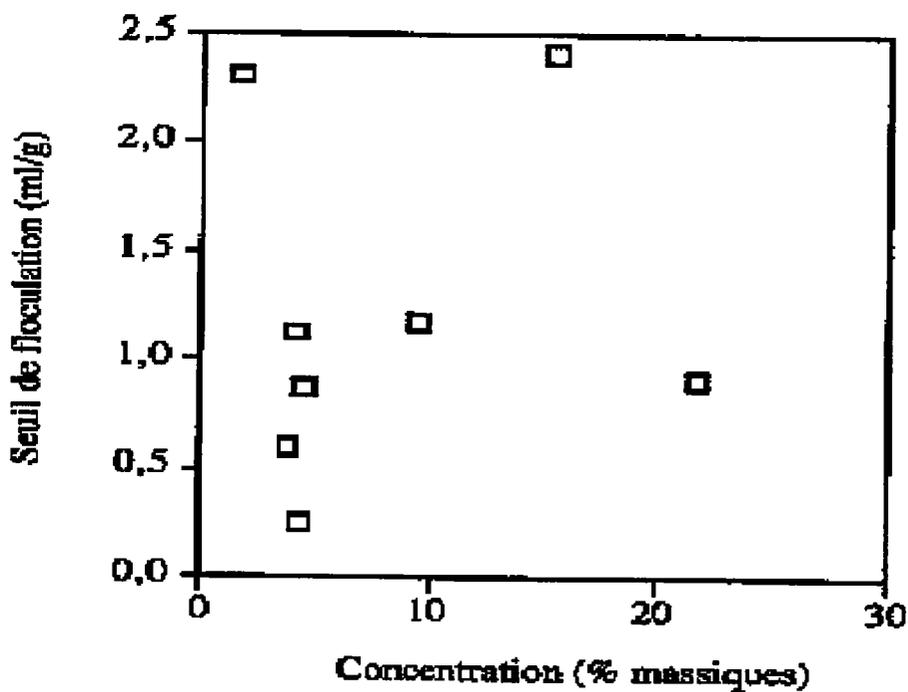


Figure I.11 Relation entre le seuil de floculation de différents bruts (L,R,V) mesuré par turbidimétrie et leur teneur en asphaltènes [38]

Les rapports atomiques H/C, O/C, et S/C déterminés par analyse élémentaire, évoluent avec la quantité d'asphaltènes floclés. Cela veut dire que les agrégats qui floclent progressivement ont des structures chimiques différentes. Un rapport atomique H/C faible est caractéristique d'une structure chimique plus aromatique, « condensée ». Un rapport atomique O/C, S/C ou N/C élevé est caractéristique d'une structure plus riche en hétéroatomes. Ainsi, les premiers agrégats qui floclent sont les plus condensés et les plus riches en hétéroatomes. Afin d'identifier les motifs élémentaires d'asphaltènes, Béhar et Vandembroucke [39] ont utilisé la pyrolyse en milieu ouvert à 600°C. Les premiers agrégats qui floclent possèdent une structure polycondensée étendue (H/C faible), privée d'une partie importante des motifs aliphatiques. Ces agrégats possèdent une quantité plus importante d'atomes d'oxygène sur leur périphérie que les agrégats de la fraction soluble [40].

Le rapport H/C donne des indications sur le degré d'aromaticité des asphaltènes précipités. Sa valeur proche de 1 dans le cas d'asphaltènes indique que ces derniers ont un caractère fortement aromatique. Ce qui les rend plus résistants à la décomposition thermique comme illustré par le tableau I.3.

Tableau I.3 Analyse élémentaire et variation de la température de pyrolyse pour différents asphaltènes séparés par NF T60-115 [41].

Origine	Tpyrolyse (°C)	Analyse élémentaire %					
		H/C	O/C	S/C	C	O	S
Weyburn	416	1	0.025	0.07	83.8	2.8	4.5
Lagrange	416	1	0.01	0.009	79	-	9.1
H.Messaoud	420	0.88	0.034	0.003	88.2	4	0.8
Vic Bihl	410	1.03	0.0166	0.135	77.6	1.8	8.8
Boscan	406	1.14	0.039	0.0031	88.1	4.2	6.7

Nous avons déjà évoqué le rôle attribué aux résines dans la stabilisation des asphaltènes en solution. Les expériences menées par Hotier [29] puis Caldas [38] ont permis de constater que:

- l'addition de 1cm³ de résines a le même effet solubilisant sur le brut que 110cm³ de benzène;
- l'addition d'une faible quantité de résines, 1% massique à une solution d'asphaltènes permet de diminuer considérablement sa capacité à flocler;

Cependant, le rapport résines/asphaltènes dans le brut ne suffit pas pour expliquer la tendance d'un brut de pétrole à flocculer (Figure I.12).

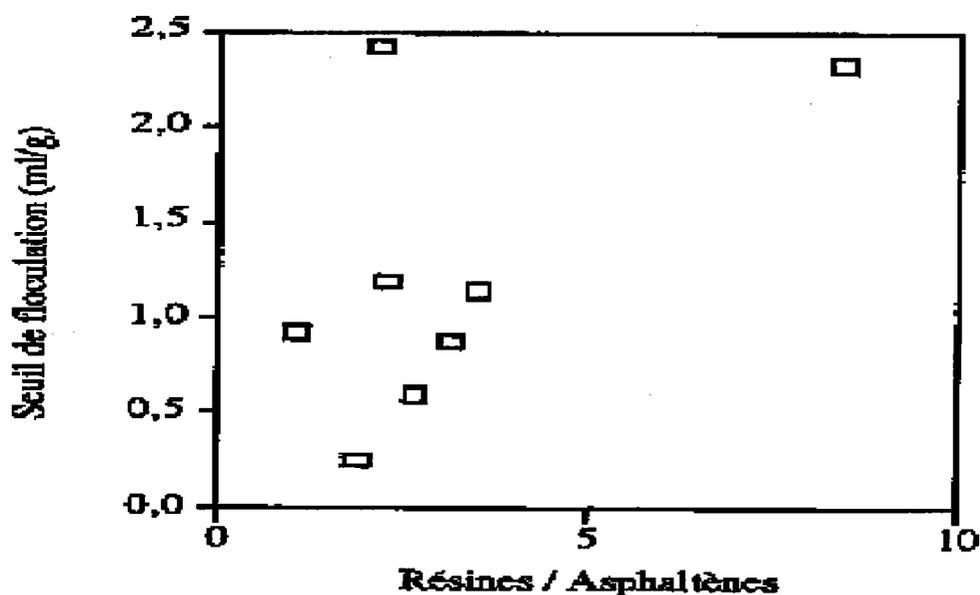


Figure I.12 Relation entre le seuil de floculation de différents bruts (L,R,V) mesurés par turbidimétrie et leur rapport résines/asphaltènes [39]

I.3.3. Propriétés colloïdales des asphaltènes

L'agrégation d'asphaltènes peut être étudiée à l'aide des nombreuses méthodes expérimentales. Les mesures de la tension superficielle des solutions d'asphaltènes ([42,43,44]) indiquent l'existence d'un seuil d'agrégation analogue à la concentration micellaire critique observée dans le cas des solutions micellaires. Andersen et Speight [43] pensent que la polarité des asphaltènes joue un rôle dans la formation des micelles. D'une manière générale, la micellisation conduit aux agrégats d'un nombre défini de molécules dont les propriétés thermodynamiques ressemblent à celles d'un système à deux phases. Dans la majorité de solvants, le seuil d'agrégation (CMC) est très bas (moins de 1%) ce qui signifie que les asphaltènes existent à l'état agrégé même en solutions très diluées [45].

Andersen et collaborateurs [46,47] ont montré que les mesures calorimétriques confirment l'existence d'une concentration caractéristique, CMC d'asphaltènes.

I.3.3.1 Les propriétés acido-basiques

Les propriétés acido-basiques sont dues au caractère très aromatiques et à la présence d'hétéroatome tels que le soufre, l'azote l'oxygène en périphérie. La chromatographie par échange d'ions permet de séparer les composés du brut selon les groupements fonctionnels [48] :

- la fraction acide formée par les fonctions carboxyliques et phénoliques qui représentent environ 30% de l'ensemble;
- la fraction neutre, soit environ 45%;
- la fraction basique, en particulier les fonctions azotées et soufrées, environ 20%;

L'acidité de pétrole est due à la présence des acides faibles tels que phénols, carbazoles, indoles, [49] et change suivant l'origine des asphaltènes. La basicité est due principalement à la présence des groupements amides [50]. Des espèces ioniques complexes ainsi que des groupements fonctionnels instables tels que la pyrimidine et les éthers sont également observées.

La présence de ces diverses fonctions polaires et réactives explique la tendance à l'association par liaison hydrogène des résidus lourds du pétrole.

Speight [51] a montré que les fractions basiques comportent 2 à 6 noyaux aromatiques, alors que les fractions acides et neutres n'en contiennent pas plus de 3. Ainsi, la solubilisation d'asphaltènes dépend de nombre de sites donneurs et accepteurs d'électrons qu'ils contiennent [52].

La molécule ayant beaucoup de groupes hydroxyles se comporte généralement comme donneurs d'électrons et interagit facilement par liaisons hydrogène avec la molécule de résine. En effet, les résines contiennent beaucoup de groupes carbonyle et se comporte ainsi comme des sites accepteurs d'électrons [53].

Les atomes de soufre et d'oxygène ont tendance à former des ponts avec les atomes de carbone par échange d'électrons assurant ainsi une cohésion de la structure [54].

I.3.3.2 Les propriétés électrocinétiques

Les particules d'asphaltènes en solution placées dans un champ électrique sont mobiles. Elles sont donc chargées. Bien que cette charge soit assez faible [55], elle peut modifier le seuil de floculation. Plus sa valeur est grande, plus la suspension est stable [56]. La conductivité des asphaltènes croît avec la concentration et la constante diélectrique du solvant [30]. Elle croît fortement avec la fréquence [57], ce qui signifie que le transfert de charge contribue à la formation des agrégats. La constante diélectrique des asphaltènes est comprise entre 5 et 7 [58]. Cette valeur est directement reliée au pourcentage d'hétéroatomes contenus dans les particules.

I.3.3.3 Les propriétés de surface

La polarité d'asphaltènes explique une grande énergie de surface de ces composés. E. Papirer [24,25,26] a établi une corrélation entre l'énergie de surface et la structure d'asphaltènes. Il suppose que la stabilité d'un brut asphalténique est due aux charges électriques à la surface d'agrégats d'asphaltènes qui induisent des transferts des charges entre les particules organiques et le solvant.

I.4 Synthèse des principaux modèles de floculation

L'approche dite "colloïdale" [59,60] 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 les seules à assurer cette stabilité.

En effet, les résines se comportent exactement comme les asphaltènes et en particulier elles portent les mêmes sites d'interaction spécifiques à la périphérie des molécules. Ainsi ils participent à la formation des agrégats asphalténiques au même titre que les asphaltènes. Leur masse molaire plus faible ainsi qu'une valeur de paramètre de solubilité plus petite diffèrent ces deux familles de molécules.

Les modèles "thermodynamiques" considèrent la floculation d'asphaltènes comme une transition de phase de type solide-liquide ou liquide-liquide en attribuant à la phase asphalténique le caractère d'un corps pur libre de solvant. Dans cette approche, on représente les asphaltènes soit comme un pseudo-constituant [61] ou encore comme une distribution de pseudo-constituants de tailles différentes mais de structure chimique identique. Cette approche est issue de la thermodynamique continue [62].

Prausnitz et Wu [63] supposent que les asphaltènes floculés subissent une lente transformation qui conduit à la formation d'agrégats larges et compactes qui ne peuvent être redissous facilement.

Porte et al. [64], ont proposé un modèle selon lequel l'agrégation et la précipitation sont considérées comme deux étapes distinctes complètement réversibles. Dans la première étape on observe la formation d'agrégats bi-dimensionnelles. Cette agrégation à deux dimensions aurait lieu grâce aux sites d'interactions spécifiques (liaison hydrogène par exemple) situés à la périphérie du corps polyaromatique des molécules d'asphaltènes. L'agrégation réversible en 2D observée en solution de surfactants ou d'asphaltènes conduirait à la formation des structures fermées d'une taille définie et appelées les vésicules.

La précipitation d'asphaltènes correspondrait à l'agrégation et à la précipitation de vésicules. Aussi longtemps que la qualité de solvant est assez bonne, les vésicules restent dispersées à l'équilibre. L'addition des composés aliphatiques légers diminue la constante diélectrique et donc le paramètre de solubilité de solvant [65], sur ce, les vésicules s'attirent entre elles et la précipitation se produit. En effet, les précipités d'asphaltènes ont une structure multicouche formée à partir des feuillets 2D. Ainsi les sites spécifiques à la périphérie des molécules sont dans le même état de liaison dans le précipité que dans les vésicules dispersées initialement. Cependant, bien que fournissant la force nécessaire pour l'agrégation, les sites spécifiques dans ce cas ne jouent aucun rôle dans la précipitation.

La majorité de ces modèles n'ont pas pu expliciter l'effet de la densité de l'huile et de sa composition sur le phénomène de précipitation.

I.5 Analyse thermodynamique de la floculation

I.5.1 Paramètre de solubilité de Hildebrand

De tous les modèles appliqués à la modélisation du comportement des asphaltènes les meilleurs résultats ont été obtenus avec la théorie de Flory-Huggins et le modèle des solutions régulières de Hildebrand [59,61].

Il est intéressant de remarquer que les asphaltènes, molécules polycondensées, auto-associées ne respectent pas les hypothèses de cette théorie, ils ne ressemblent pas à des polymères linéaires, ce sont surtout des composés polaires susceptibles d'échanger de fortes interactions énergétiques, liaisons π , liaisons hydrogène, liaisons entre les métaux (Ni et V) et les structures aromatiques et enfin les forces de van der Waals.

Le paramètre de solubilité introduit par Hildebrand et Scott reflète l'énergie de cohésion des fluides non-polaires. Il est une mesure des forces de Van der Waals et indique le pouvoir relatif de solubilisation du soluté dans un solvant donné.

Le paramètre de solubilité [65] est en général calculé à partir de la chaleur latente de vaporisation qui détermine la valeur de la densité de l'énergie de cohésion 'c' :

$$c = \frac{\Delta H - RT}{v_m} \quad (I.1)$$

où ΔH : chaleur latente de vaporisation et v_m : volume molaire du solvant.

En 1936, Joël H. Hildebrand proposa de définir le paramètre de solubilité de la façon suivante :

$$\delta = \sqrt{c} = \frac{(\Delta H - RT)^{1/2}}{(V_m)^{1/2}} \quad (I.2)$$

La densité de l'énergie de cohésion des composés aromatiques est plus grande que la densité de l'énergie de cohésion de paraffines. Ainsi, les solutés solubilisés par des solvants aromatiques ont l'énergie de cohésion similaire à celle de solvants. Ainsi, le paramètre de solubilité du soluté est une mesure de l'énergie de dissolution, laquelle doit être comparée à celle du solvant.

Pour un mélange, le paramètre de solubilité s'exprime par la relation suivante :

$$\delta_{mix} = \sum \theta_i \delta_i \quad (I.3)$$

θ_i est la fraction volumique de chaque composé

δ_i est la composante du paramètre de solubilité de chaque composé

Hansen [66] a étendu le champs d'application du paramètre de solubilité aux composés polaires. Il a proposé une décomposition du paramètre de solubilité en différentes contributions, notamment les forces de dispersion les interactions polaires et les liaisons hydrogène. Pour les solvants purs il a obtenu l'expression suivante :

$$\delta_{total} = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{1/2} \quad (I.4)$$

$$\delta_h = \left(\frac{\Delta E}{v}\right)^{1/2} : \text{paramètre de solubilité dû aux liaisons hydrogène} \quad (I.5)$$

$$\delta_d = \left(\frac{\Delta E}{v}\right)^{1/2} : \text{paramètre de solubilité dû aux forces de dispersion} \quad (I.6)$$

$$\delta_p = \left(\frac{\Delta E}{v}\right)^{1/2} : \text{paramètre de solubilité dû aux interactions polaires} \quad (I.7)$$

Hansen a montré que son modèle peut être appliqué aux macromolécules et aux molécules polaires.

I.5.2 Modèle de Flory-Huggins appliqué aux asphaltènes [67]

Le modèle de Flory-Huggins élaboré pour représenter les propriétés thermodynamiques de mélanges de composés non-polaire était utilisé avec succès pour la description de propriétés de polymères. Sachant que la fraction asphalténique est un ensemble de macromolécules monodisperses solvatées, la théorie de flory-Huggins sur les polymères peut être appliquée pour calculer la solubilité des asphaltènes dans le mélange.

L'énergie de Gibbs de mélange pour les asphaltènes et le brut, à pression constante, selon la théorie de Flory-Huggins peut se mettre sous la forme suivante :

$$\Delta G_{mix} = RT[n_m \ln(\phi_m) + n_a \ln(\phi_a) + n_m \phi_a \frac{V_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2] \quad (I.8)$$

n : nombre de moles

ϕ : fraction volumique

v : volume molaire

δ : paramètre de solubilité

Les indices 'a' et 'm' dans l'expression de l'énergie libre de Gibbs représentent respectivement les asphaltènes et le mélange de composants non asphalténiques (maltènes, solvants et précipitants).

Les potentiels chimiques de ces deux composants 'a' et 'm' sont alors :

$$\mu_m = RT[\ln(\phi_m) + \phi_a (1 - \frac{V_m}{V_a}) + \phi_a^2 \frac{V_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2] \quad (I.9)$$

$$\mu_a = RT[\ln(\phi_a) + \phi_m (1 - \frac{V_a}{V_m}) + \phi_m^2 \frac{V_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2] \quad (I.10)$$

Il se passe une séparation de phase lorsque la solubilité des asphaltènes dans le mélange 'm' est réduite suite à différents ajouts de précipitant asphalténique (le n-heptane par exemple).

On obtient ainsi une phase légère et pauvre en asphaltènes , la phase 'L' et une deuxième phase riche en asphaltènes , la phase 'H'.

Les potentiels chimiques de chaque composant ('a' et 'm') doivent être égaux dans les deux phases 'L' et 'H' à l'équilibre :

$$\mu_m^L = \mu_m^H \quad (I.11)$$

$$\mu_a^L = \mu_a^H \quad (I.12)$$

Il est à noter que les grandeurs v_m et δ_m sont fonctions des quantités de précipitant et de solvant ajoutées selon les relations suivantes :

$$v_m = \frac{\phi_p + \phi_s}{\frac{\phi_p}{v_p} + \frac{\phi_s}{v_s}} \quad (I.13)$$

$$\delta_m = \frac{\phi_p \delta_p + \phi_s \delta_s}{\phi_p + \phi_s} \quad (I.14)$$

avec

$$\phi_m = \phi_p + \phi_s \quad (\text{I.15})$$

$$\phi_m + \phi_a = 1 \quad (\text{I.16})$$

Les indices 'p' et 's' représentent respectivement le précipitant et le solvant (tous les composants non-asphalténiques du brut ainsi que le solvant ajouté tel que le toluène). A partir des équations précédentes, on obtient les égalités suivantes :

$$\ln(1 - \phi_a^L) + \phi_a^L \left(1 - \frac{V_m}{V_a}\right) + (\phi_a^L)^2 \frac{V_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2 = \quad (\text{I.17})$$

$$\ln(1 - \phi_a^H) + \phi_a^H \left(1 - \frac{V_m}{V_a}\right) + (\phi_a^H)^2 \frac{V_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2$$

$$\ln(\phi_a^L) + (1 - \phi_a^L) \left(1 - \frac{V_a}{V_m}\right) + (1 - \phi_a^L)^2 \frac{V_a}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2 = \quad (\text{I.18})$$

$$\ln(\phi_a^H) + (1 - \phi_a^H) \left(1 - \frac{V_a}{V_m}\right) + (1 - \phi_a^H)^2 \frac{V_a}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2$$

On symbolisera dans la suite des équations le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, noté χ :

$$\chi = \frac{V_m}{RT} (\delta_a - \delta_m)^2 \quad (\text{I.19})$$

Le système obtenu précédemment devient :

$$\ln(1 - \phi_a^L) + \phi_a^L \left(1 - \frac{V_m}{V_a}\right) + (\phi_a^L)^2 \chi = \ln(1 - \phi_a^H) + \phi_a^H \left(1 - \frac{V_m}{V_a}\right) + (\phi_a^H)^2 \chi \quad (\text{I.20})$$

$$\ln(\phi_a^L) + (1 - \phi_a^L) \left(1 - \frac{V_a}{V_m}\right) + (1 - \phi_a^L)^2 \frac{V_a}{V_m} \chi = \quad (\text{I.21})$$

$$\ln(\phi_a^H) + (1 - \phi_a^H) \left(1 - \frac{V_a}{V_m}\right) + (1 - \phi_a^H)^2 \frac{V_a}{V_m} \chi$$

a) Phase des asphaltènes purs

Pour simplifier le problème, l'on considère que la phase lourde H est constituée uniquement des asphaltènes. Ceci revient à écrire : $\Delta\mu_a^H = 0$. L'équation I.21 devient alors :

$$\ln(\phi_a^L) + (1 - \phi_a^L) \left(1 - \frac{V_a}{V_m}\right) + (1 - \phi_a^L)^2 \frac{V_a}{V_m} \chi = 0 \quad (\text{I.22})$$

L'équation I.22 est simplifiée en supposant que $\phi_a^L \ll 1$

$$\ln(\phi_a^L) + 1 - \frac{V_a}{V_m} + \frac{V_a}{V_m} \chi = 0 \quad (\text{I.23})$$

D'où l'expression de ϕ_a^L :

$$\phi_a^L = \exp\left(-1 + \frac{V_a}{V_m} - \frac{V_a}{V_m} \chi\right) \quad (\text{I.24})$$

L'équation I.24 sera utilisée pour calculer la solubilité des asphaltènes dans le solvant pour n'importe quelle composition.

b) Phase de solvant pur

Considérons une phase de solvant pur à la place d'une phase d'asphaltènes purs, cela se traduit par $\Delta\mu_m^L = 0$

On obtient ainsi :

$$\ln(1 - \phi_a^H) + \phi_a^H \left(1 - \frac{V_m}{V_a}\right) + (\phi_a^H)^2 \chi = 0 \quad (\text{I.25})$$

Supposer une phase de solvant pur reviendrait à dire que tous les asphaltènes flocculent au seuil de floculation.

La fraction volumique des asphaltènes dans la phase H est considérée comme un paramètre ajustable; sa valeur est proche de 0.8.

L'équation I.25 ne peut être utilisée pour calculer la quantité d'asphaltènes floculés. Par contre, elle pourrait être utilisée pour calculer la quantité de précipitant nécessaire pour atteindre le seuil de floculation.

Chapitre II : Détection du seuil de floculation

II.1 Introduction

Dans le pétrole brut les asphaltènes forment des clusters stables qui peuvent être suspendus dans le pétrole brut sans précipiter. Par contre, lorsqu'un n-alcane est ajouté au pétrole brut ces clusters formés floculent. L'une des propriétés macroscopiques de pétrole telle que la densité, n'est pas très sensible aux phénomènes d'agrégation d'asphaltènes précédant la floculation à cause de leur faible concentration dans le brut. Cependant, l'existence des appareils commerciaux permettant la détermination de la densité du liquide avec la précision de 0.01% rend possible l'observation des phénomènes accompagnés par de très faibles changements de la masse volumique. Dans ce travail nous montrerons que cette précision sera nécessaire pour observer l'évolution d'agrégation d'asphaltènes au sein du brut. En effet, les mesures de densité étaient utilisées pour étudier le seuil de floculation des asphaltènes causé par le n-heptane.

II.2 Densimétrie

II.2.1 Définition de la densité

Densité : latin, densitas de densus, épais.

La densité absolue d'un corps est la masse de l'unité de ce corps. C'est donc la masse volumique.

La densité relative (d) d'un corps A par rapport à un corps B est le rapport de la masse m d'un certain volume du corps A et de la masse m' du même volume du corps B.

Si le volume choisi est l'unité de volume (soit 1 000ml), m et m' représentent les masses volumiques μ et μ' .

$$D = \frac{m}{m'} = \frac{\mu}{\mu'} \quad (\text{II.1})$$

Pour les solides et liquides, les corps de référence (B) est l'eau à 3.98°C, température à laquelle la masse volumique est maximale, et dont la valeur est égale à 1g/cm³ [68].

Dans ces conditions, la densité relative est égale au nombre qui mesure la masse volumique.

La masse volumique de pétrole brut est un paramètre facilement accessible et est largement utilisée pour la caractérisation des différents produits pétroliers.

En effet, la masse volumique de fractions lourdes, nous apporte une information sur la composition du fluide. Dans ce travail nous souhaitons exploiter le paramètre masse volumique pour étudier l'organisation moléculaire d'un fluide pétrolier. Malgré le fait évident

que la masse volumique ne peut pas tout expliquer sur la structure complexe d'un fluide, nous pouvons raisonnablement espérer que ses variations apportent une information sur le changement de la structure du fluide. Par exemple, la concentration micellaire critique d'un surfactant peut être déterminée à partir des changements de masses volumiques de solution en fonction de la concentration de surfactant.

Par ailleurs, la formation de micelles (agrégation du surfactant) dont la densité est différente de celle de la solution se traduit par apparition d'une discontinuité sur la courbe de masses volumiques. De même, les variations de la masse volumique d'un brut de pétrole en fonction de la concentration de solvant ou en fonction de la température peuvent nous indiquer les concentrations "critiques" correspondant à la formation d'agrégats au sein du brut ou à la floculation des asphaltènes.

Le seuil de floculation n'étant pas une transition de phase de premier degré, par conséquent il n'est pas accompagné des effets thermiques bien identifiables. En plus, les asphaltènes dissous dans un fluide pétrolier peuvent rester longtemps en suspension quand la concentration du floculant dépasse le seuil de floculation.

Les bruts pétroliers utilisés dans le cadre de ce travail ont été fournis par Total-Fina-Elf.

II.2.2 Composition des fluides

Tableau II.1 composition des pétroles bruts étudiés.

	Brut F1	Brut F7	Brut F3	Brut F2	Brut F4	Brut F5	Brut F6
Asphaltènes	21.0%	5.0%	0.7%	10.0%	—	10.99%	10.41%
Résines	25.8%	24.0%	—	—	—	—	—
Saturés	18.0%	40.7%	—	—	—	—	—
Aromaticité	30.2%	30.2%	—	—	—	—	—
ISC	1.56	1.19%	—	—	—	—	—

II.2.3 Technique expérimentale

II.2.3.1 Appareillage

Dans notre travail nous avons utilisé un densimètre conçu et fabriqué par Anton PAAR. Ce densimètre DMA 60, couplé avec une cellule DMA 602, permet d'effectuer les mesures de densité des liquides de haute précision (Figure II.1).

La cellule DMA 602 est thermostatée à l'aide d'un cryothermostat capable d'assurer la stabilité de la température de l'oscillateur de l'ordre de 0.01K. En effet, l'incertitude de la température de cet ordre correspond pour les liquides organiques à l'incertitude sur la densité de 1.10^{-5}g/cm^3 .

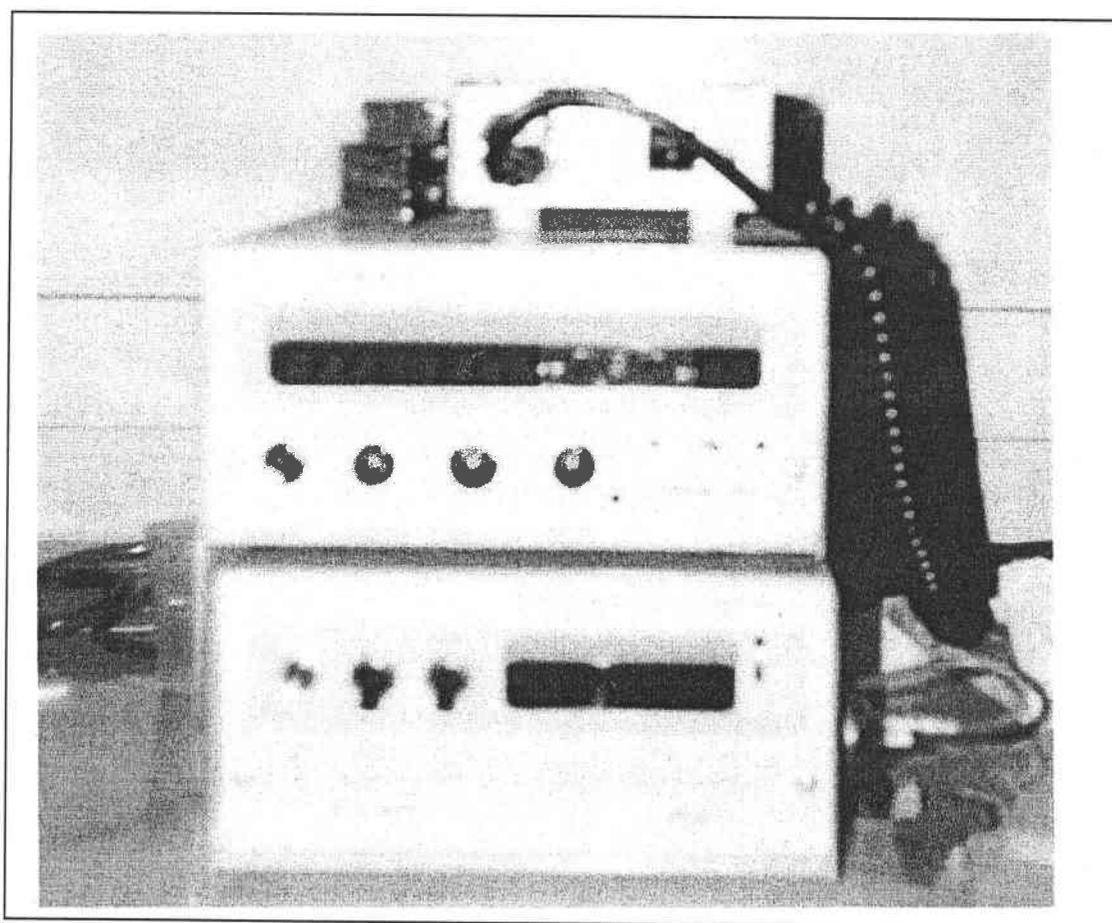


Figure II.1 Le densimètre DMA 60 couplé avec une cellule DMA 602

II.2.3.2 Principe de mesure

Le principe de mesure du densimètre que nous avons utilisé est basé sur le changement de fréquence naturelle de l'oscillateur creux quand il est rempli de fluides.

Un changement de la densité du liquide dans l'oscillateur change sa masse et par conséquent la fréquence de ses vibrations. Les échantillons doivent être très homogènes parce que toute inhomogénéité conduirait à une non-reproductibilité des résultats. L'oscillateur est un tube en verre qui peut être excité d'une manière harmonique par un système électronique. La direction de l'oscillation est perpendiculaire au plan du tube en forme de U qui contient l'échantillon.

La fréquence d'oscillation est influencée par la masse de l'oscillateur donc par la densité du liquide. Bien entendu, pour obtenir les résultats corrects, on doit s'assurer que l'oscillateur (tube contenant l'échantillon) est complètement rempli.

Pour calculer la densité on peut considérer un système représenté par un corps creux de masse M suspendu à un élastique de constante d'élasticité C , son volume V et un échantillon de densité ρ .

La fréquence naturelle de ce système sera :

$$F = (1/2\pi) \times [C/(M + \rho V)]^{1/2} \quad (\text{II.2})$$

Donc la période :

$$T = 2\pi \times [(M + \rho V)/C]^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

En prenant le carré de cette expression et en insérant les valeurs des constantes A et B

$$A = 4\pi^2 V / C \quad (\text{II.4})$$

$$B = 4\pi^2 M / C \quad (\text{II.5})$$

On obtient :

$$T^2 = A\rho + B \quad (\text{II.6})$$

Pour la différence de densité de deux échantillons,

$$\rho_1 - \rho_2 = (1/A) \times (T_1^2 - T_2^2) \quad (\text{II.7})$$

Ainsi les constantes A et B qui dépendent respectivement du volume V et de la masse M du ressort sont considérées comme les constantes de l'appareil. Elles peuvent être déterminées à partir des périodes d'oscillations de deux échantillons de densités connues (par exemple l'air et l'eau distillée) et vérifiées avant chaque série de mesures.

II.2.4 Application des mesures de la densité à la détermination du seuil de floculation d'asphaltènes

II.2.4.1 Principe de mesures

Le seuil de floculation des asphaltènes dans le pétrole brut ou dans un mélange pétrole brut-toluène ou cyclohexane peut être provoqué par des ajouts d'un flocculant tel que n-heptane. La floculation induit des changements de structure de la solution et la déposition d'une partie d'asphaltènes. Ainsi, la masse volumique de la solution à la floculation subit probablement un changement caractéristique. La première série d'expériences que nous avons menée, avait pour but de confirmer cette hypothèse et de valider la densimétrie en tant que méthode nécessaire pour la détermination du seuil de floculation.

II.2.4.2 Préparation d'échantillons et les mesures

Pour chaque fluide, une série de solutions brut-toluène (ou cyclohexane) correspondant aux différents rapports massiques de deux composés a été préparée à partir d'une solution concentrée (solution mère) contenant 50g masse du brut et 150g de toluène, dans le cas de fluides visqueux. Les échantillons utilisés dans les mesures densimétriques ont été obtenus en ajoutant à chacune de ces solutions de quantités progressives de n-heptane allant de 0 à 20g. Les masses correspondant ont été pesées à l'aide d'une balance analytique de précision 0.1mg. Après le dégazage, les échantillons ont été agités durant 48 heures à la température ambiante à l'aide d'un agitateur VARI MAG, Electronicrührer. La densité des échantillons équilibrés a été déterminée à la température 298.15K après une filtration préalable sur un filtre de diamètre de pores 0.45µm, afin d'éliminer les agrégats et les plus grosses particules non dissous.

Après chaque mesure l'oscillateur a été nettoyé avec un solvant volatil (THF, toluène) et séché dans un flux d'air. Ensuite la période du composé de référence (toluène) a été vérifiée.

La valeur de la constante d'instrument A à 298.15K dans l'équation

$$A = \frac{d_1 - d_2}{T_1^2 - T_2^2} \quad (\text{II.8})$$

a été déterminée à partir de masse volumique et de la période du toluène pur respectivement ($d_1 = 0.8669\text{g/cm}^3$ et $T_1 = 1.814043$) ainsi que de la masse volumique et de la période de n-heptane pur ($d_2 = 0.6837\text{g/cm}^3$ et $T_2 = 1.729443$).

La masse volumique du mélange {pétrole brut+toluène(cyclohexane)+n-heptane} est calculée à partir de l'expression suivante :

$$\rho = A(T_x^2 - T_1^2) + d_1 \quad (\text{II.9})$$

où T_x : la période du mélange lue

Les valeurs des masses volumiques des composés de référence ont été prises dans la littérature [68].

II.2.5 Résultats et discussion

II.2.5.1 Masse volumique du mélange (dm)

Les masses volumiques de mélanges ternaires { pétrole brut + toluène ou cyclohexane (solvants) + n-heptane (floculant)} en fonction de la quantité de n-heptane rajoutée ont été présentées sur les figures II.2-II.7.

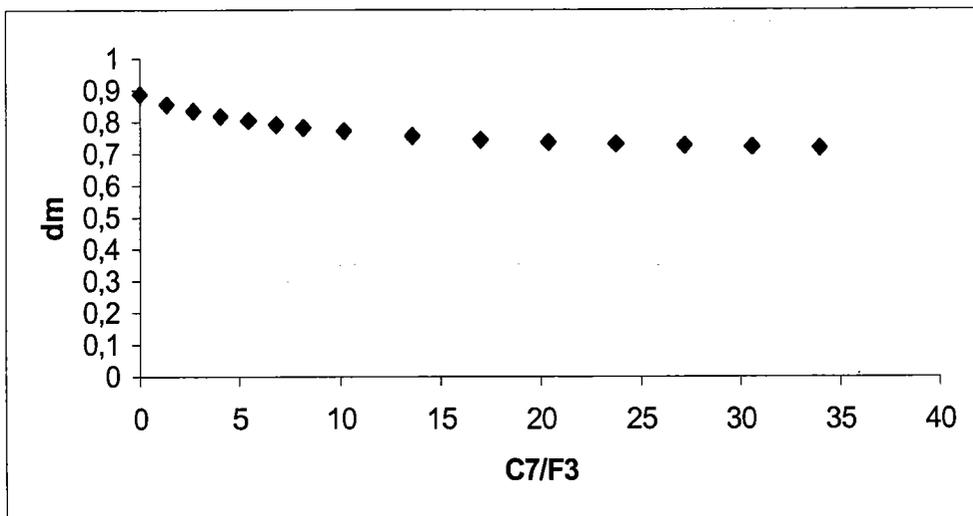


Figure II.2 Evolution de la masse volumique du mélange {pétrole brut F3 (5g) + toluène (5g) +n-heptane (Xg)}

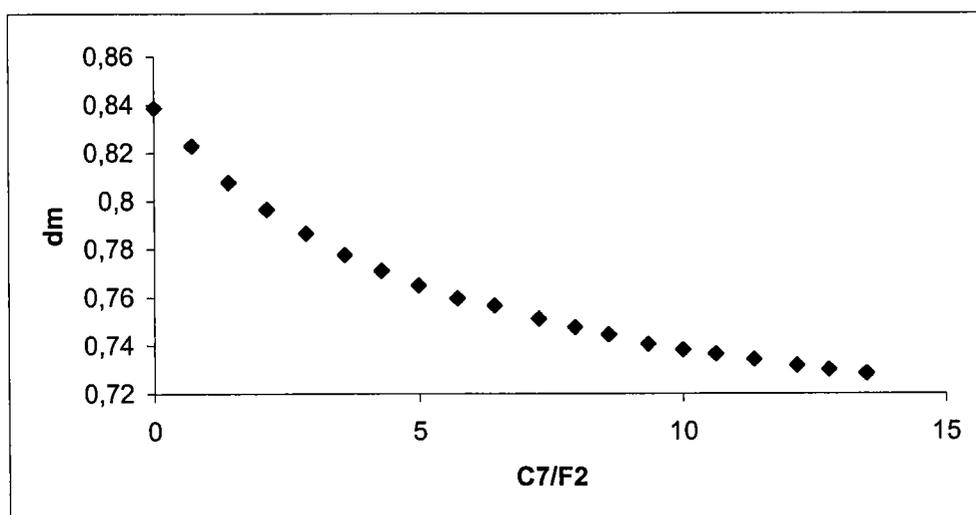


Figure II.3 Evolution de la masse volumique du mélange {pétrole brut F2 (5g) + toluène (5g) + n-heptane (Xg)}

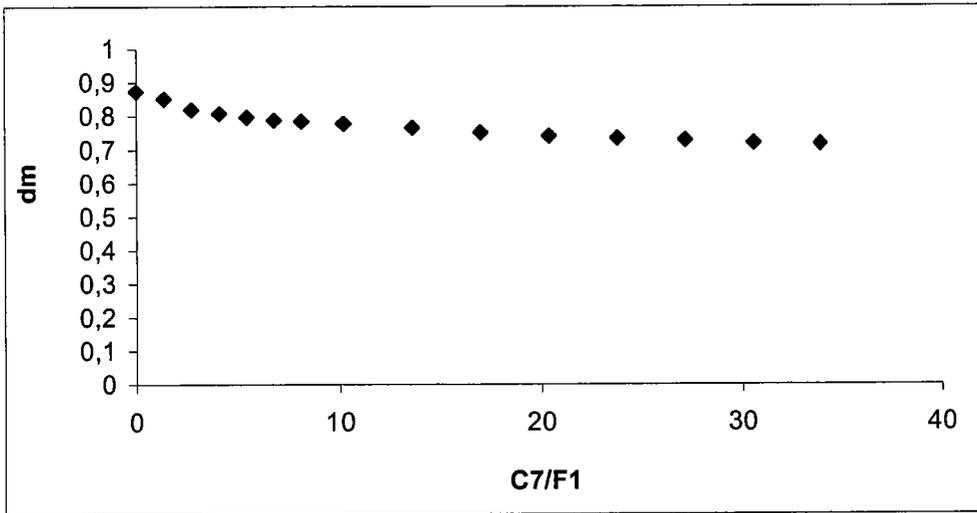


Figure II.4 Evolution de la masse volumique du mélange
 {pétrole brut F1 (5g) + toluène (5g) + n-heptane (Xg)}

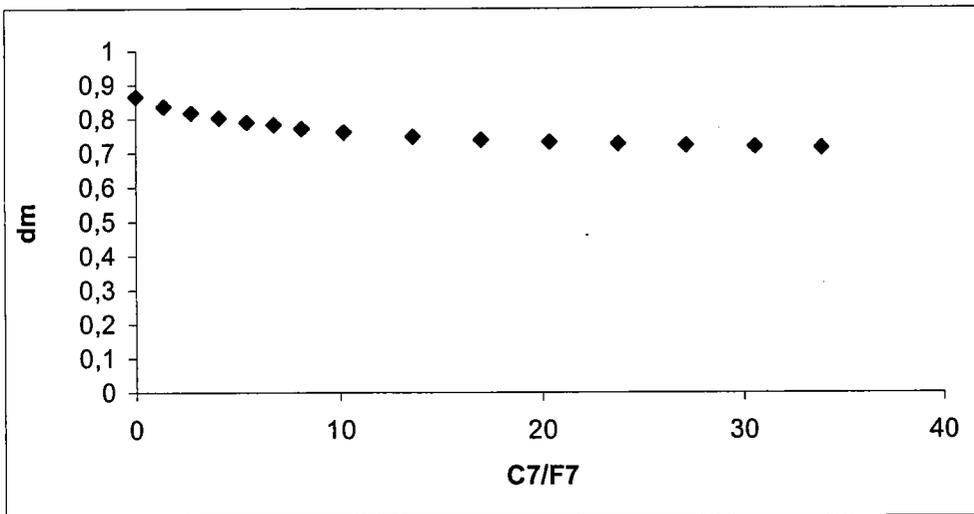


Figure II.5 Evolution de la masse volumique du mélange
 {pétrole brut F7 (5g) + toluène (5g) + n-heptane (Xg)}

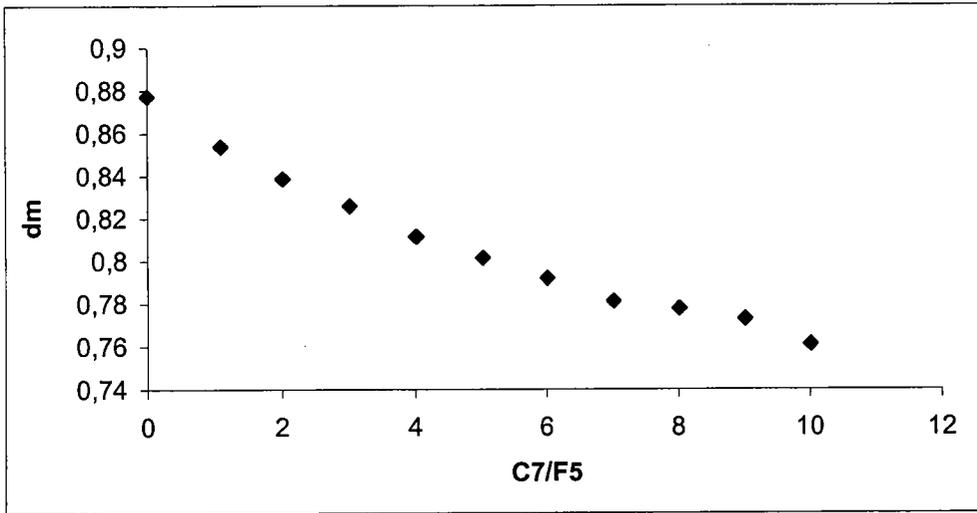


Figure II.6 Evolution de la masse volumique du mélange {pétrole brut F5 (5g) + toluène (5g) + n-heptane (Xg)}

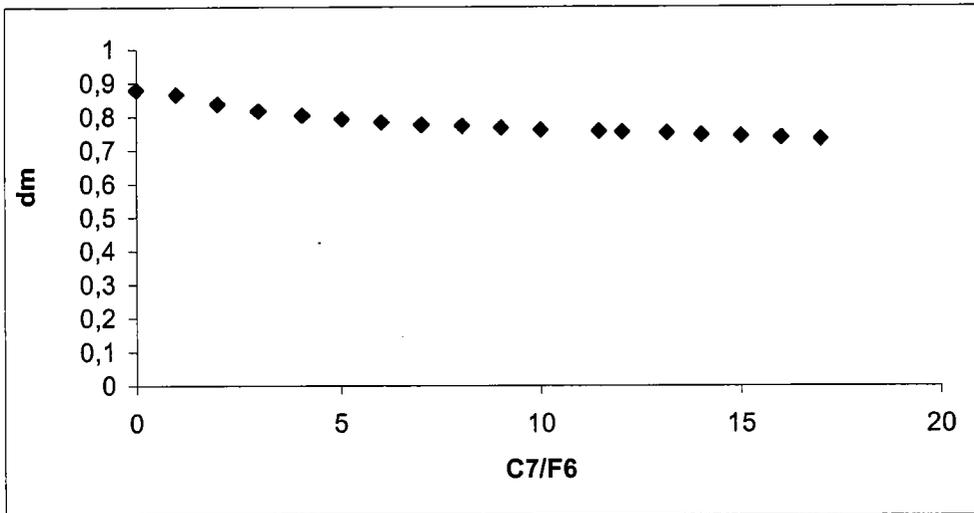


Figure II.7 Evolution de la masse volumique du mélange {pétrole brut F6 (5g) + toluène (5g) + n-heptane (Xg)}

Les résultats présentés dans les différentes figures ci-dessus montrent une décroissance de la masse volumique du mélange avec l'augmentation de n-heptane. Les allures de ces courbes ne permettent pas de bien identifier le seuil de floculation, il s'avérait ainsi indispensable de définir une nouvelle variable que nous appelée la masse volumique réduite (d_r).

II.2.5.2 Masse Volumique réduite (dr)

La masse volumique réduite est définie comme la différence entre la masse volumique du mélange {pétrole brut + toluène + n-heptane} et la masse volumique d'un système de référence {pétrole brut désasphalté + toluène + n-heptane }.

La masse volumique réduite définie de cette façon prend en considération seulement les effets d'interactions entre les asphaltènes et le n-heptane. Cette façon de présenter les résultats est justifiée par l'observation selon laquelle l'allure de la courbe de la masse volumique du mélange {fluide désasphalté + n- heptane} est très similaire à celle observée avec le système { toluène + n- heptane}, Il est à noter qu'après traitement du système {toluène + n-heptane} d'une part et du système {brut désasphalté +n-heptane} d'autre part les courbes de variation de la masse volumique de ces deux systèmes suivaient le même parcours.

Le pétrole brut désasphalté était obtenu par précipitation des asphaltènes avec le n-pentane. Après séparation des asphaltènes déposés, le n-pentane était évaporé à 40°C. Le désasphaltage changeait peu la composition de pétrole brut. Par ailleurs, la masse volumique réduite permet de suivre les variations de la masse induite par les changements de l'organisation des asphaltènes dans la solution.

Les figures II.8–II.12 présentent les masses volumiques réduites obtenues avec comme système de référence le mélange {pétrole brut désasphalté + n-heptane } de quatre pétroles bruts. Dans ce cas, pour les concentrations de n-heptane correspondant au seuil de floculation nous observons un changement de pente de la courbe de la masse volumique.

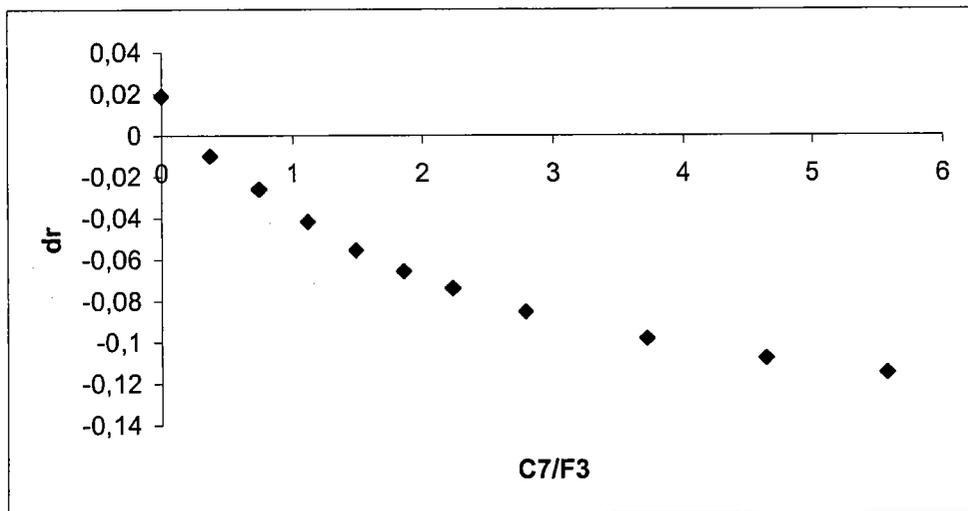


Figure II.8 Evolution de la masse volumique réduite
 {pétrole brut F3 (5g) + toluène (5g) + n-heptane (Xg)}

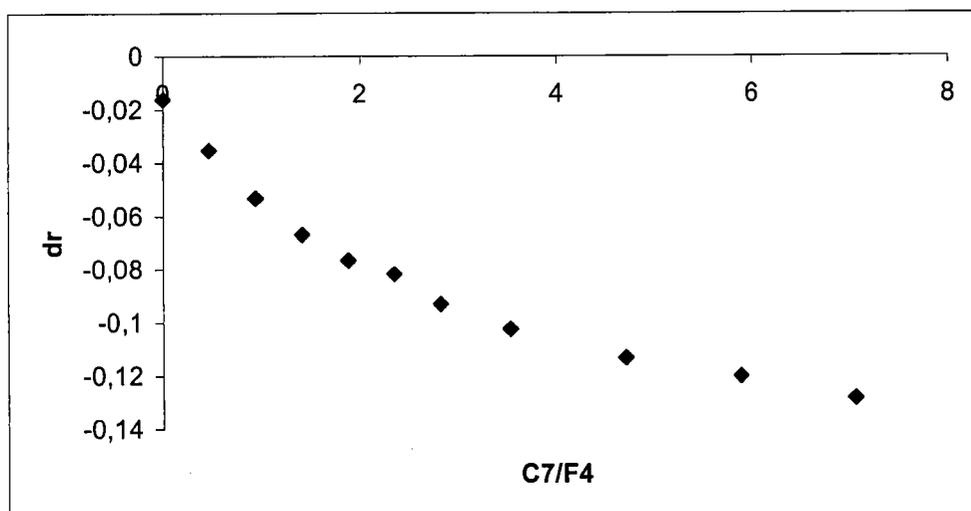


Figure II.9 Evolution de la masse volumique réduite
 {pétrole brut F4 (5g) + toluène (5g) + n-heptane (Xg)}

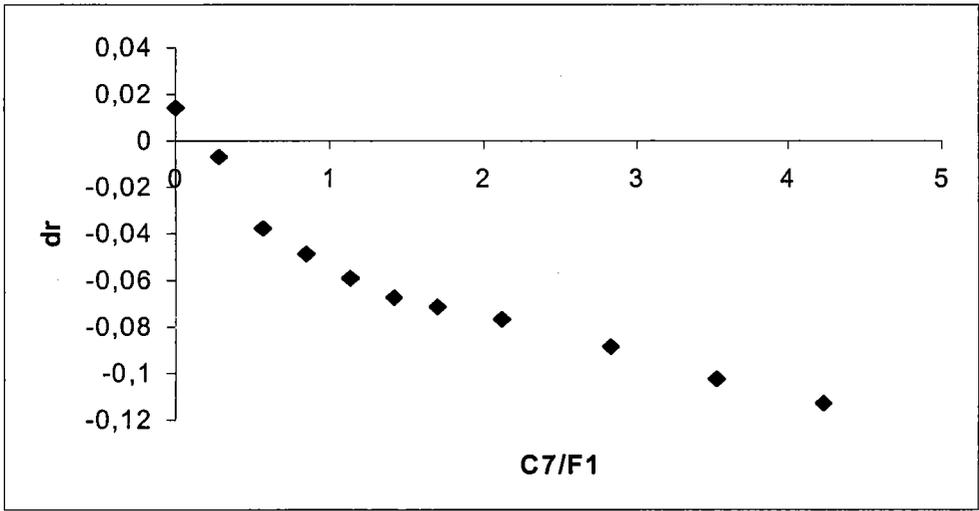


Figure II.10 Evolution de la masse volumique réduite
 {pétrole brut F1(5g) + toluène (5g) + n-heptane (Xg)}

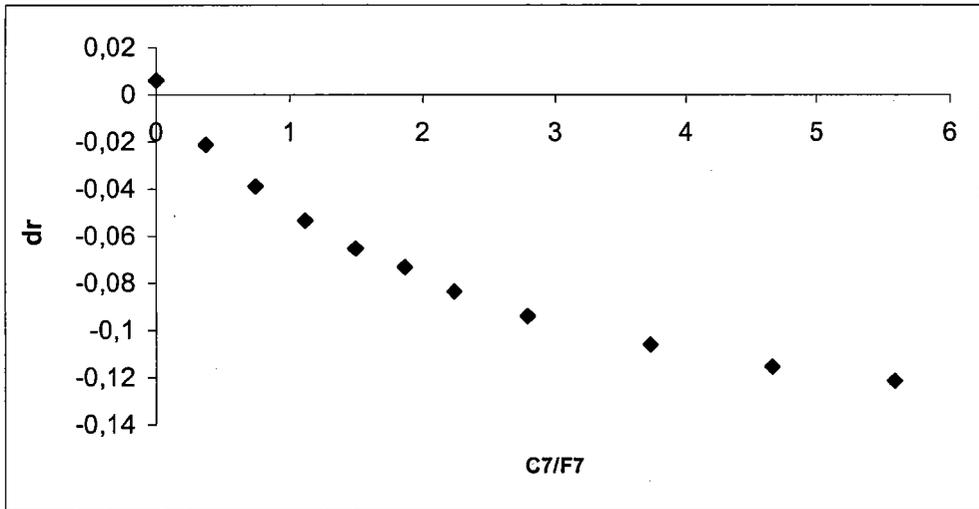


Figure II.11 Evolution de la masse volumique réduite
 {pétrole brut F7 (5g) + toluène (5g) + n-heptane (Xg)}

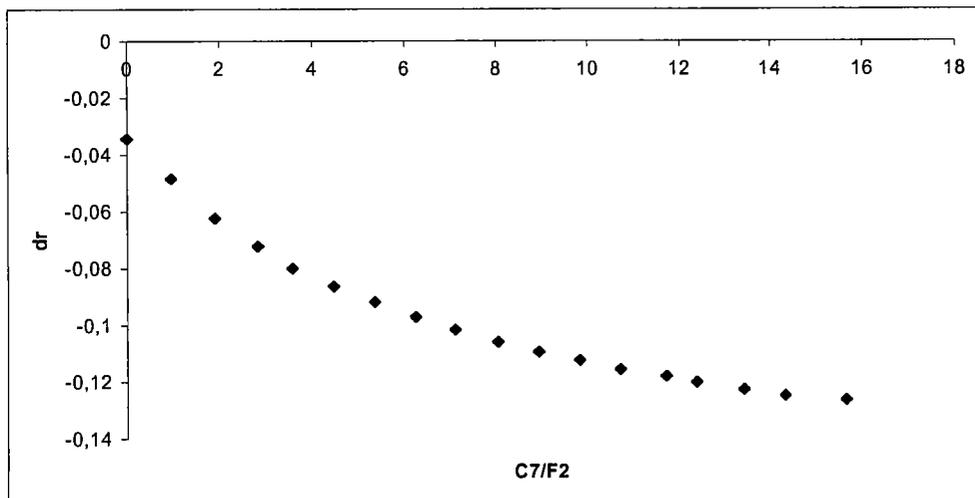


Figure II.12 Evolution de la masse volumique réduite
 {pétrole brut F2 (5g) + toluène (5g) + n-heptane (Xg)}

Cependant, le désasphaltage de brut de pétrole est une manipulation longue qui n'est pas sans risques d'altérer la composition du brut. Pour ces raisons nous avons redéfini la masse volumique réduite en utilisant un état de référence basé sur la masse volumique du mélange {toluène + n-heptane } contenant la même fraction volumique de n-heptane que le mélange étudié.

Cet état de référence a été établi en utilisant les données expérimentales que nous avons déterminées nous mêmes.

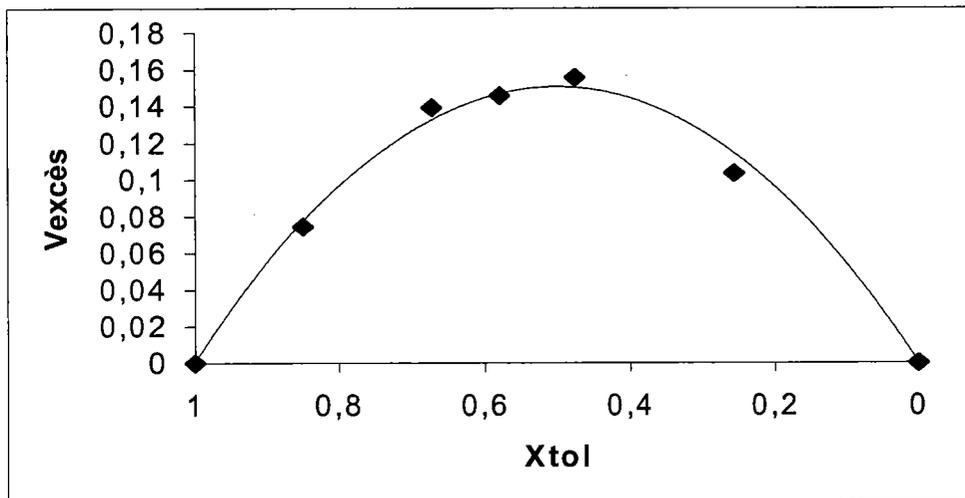


Figure II.13 Volume d'excès du système {toluène + n-heptane}

De la même façon, nous avons établi une relation pour le système de référence {cyclohexane + n-heptane } :

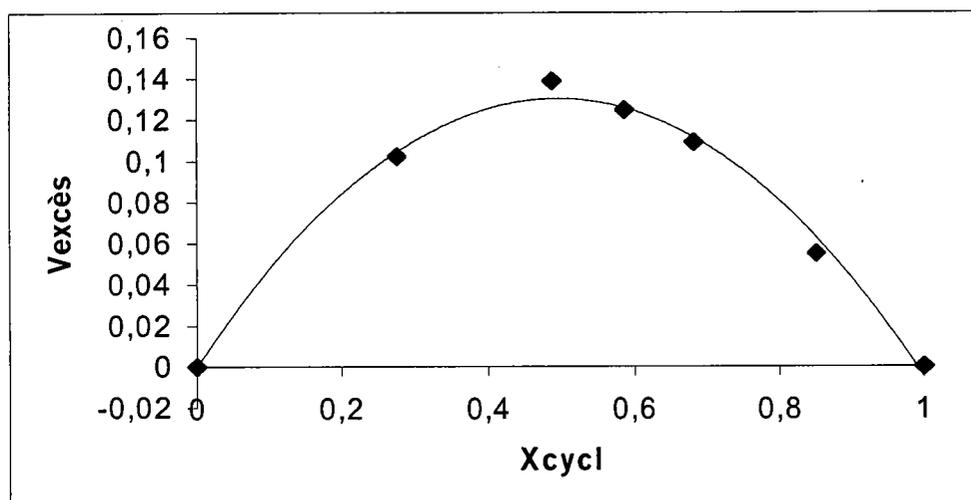


Figure II.14 Volume d'excès du système {cyclohexane + n-heptane}

A partir de ces mesures nous avons établi une relation qui permet de calculer les masses volumiques de systèmes de référence dans le cas de { toluène ou cyclohexane + heptane}.

$$d = 0.8669X_{tol} + 0.6837X_{hept} + X_{tol}X_{hept}[-0.6014 + 0.6022(X_{tol} - X_{hept})] \quad (II.10)$$

$$d = 0.7791X_{cycl} + 0.6837X_{hept} + X_{cycl}X_{hept}[-0.5312 + 0.526(X_{cycl} - X_{hept})] \quad (II.11)$$

Toutes les expériences ont été réalisées à la température de 25°C et à la pression atmosphérique.

Ainsi les masses volumiques réduites calculées avec comme système de référence {toluène ou cyclohexane + n-heptane} sont données dans les figures II.15-II.19.

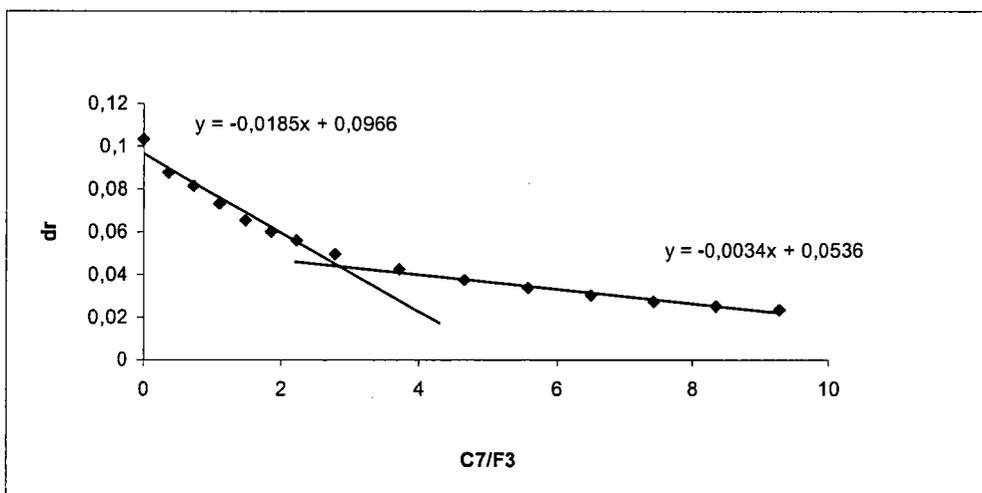


Figure II.15 Masse volumique réduite du fluide F3 dans le toluène en fonction de la quantité de n-heptane

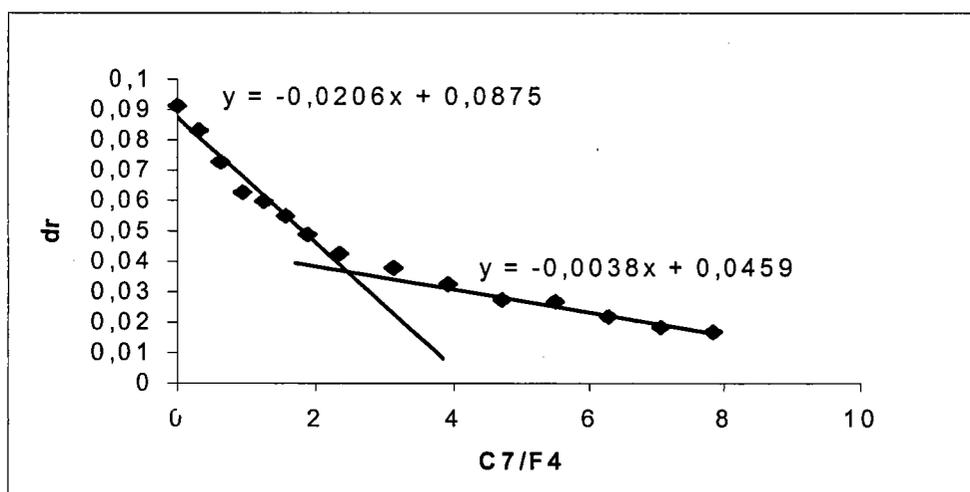


Figure II.16 Masse volumique réduite du fluide F4 dans le toluène en fonction de la quantité de n-heptane

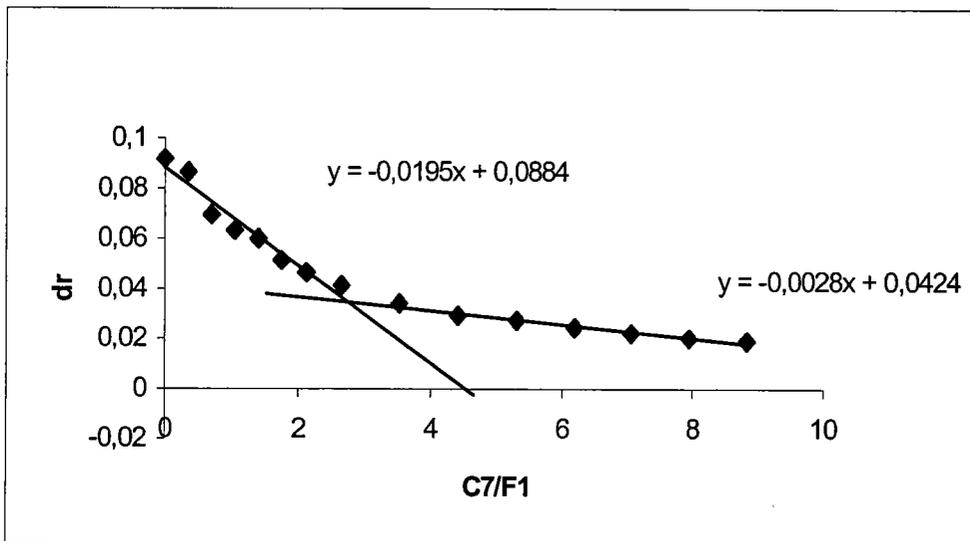


Figure II.17 Masse volumique réduite du Fluide F1 dans le toluène en fonction de la quantité de n-heptane

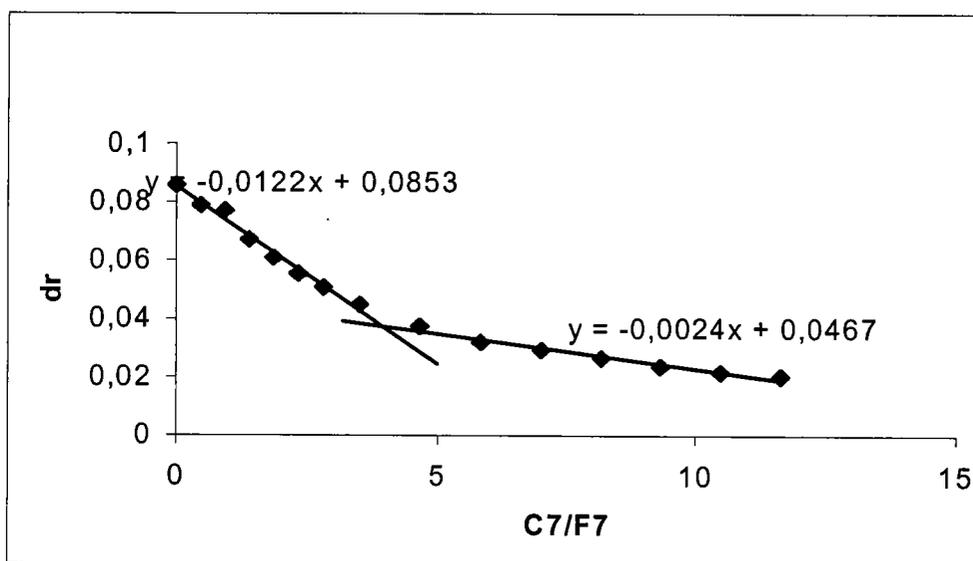


Figure II.18 Masse volumique réduite du fluide F7 dans le toluène en fonction de la quantité de n- heptane

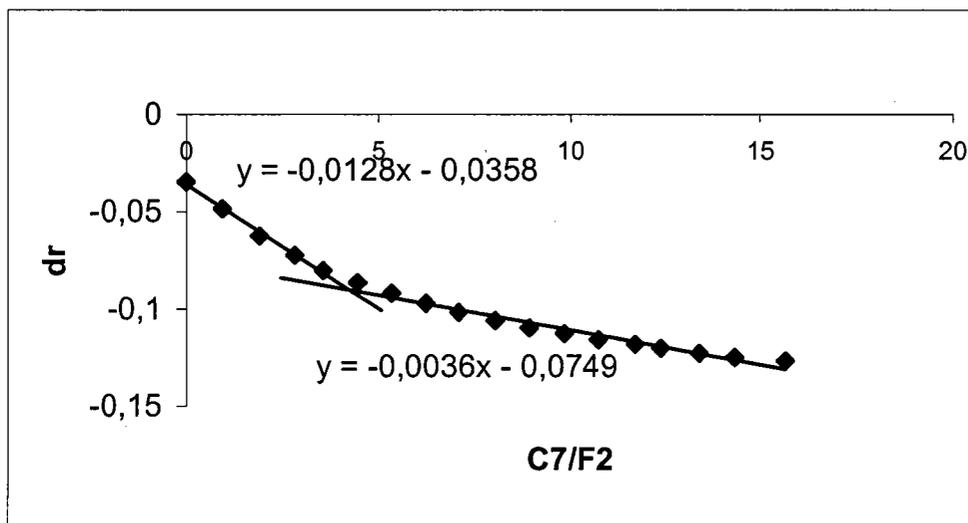


Figure II.19 Masse volumique réduite du fluide F2 dans le toluène en fonction de la quantité de n- heptane

Les résultats présentés sur les figures II.15–II.19 ont été obtenus avec des échantillons contenant 1.5g de solvant par 1g du pétrole brut.

La courbe de la masse volumique réduite en fonction de rapport de n-heptane/brut peut être remplacée par deux segments de droites. Ce phénomène est encore plus net avec la masse volumique réduite utilisant comme système de référence {toluène + n-heptane}. Nous montrerons que le point d'intersection de ces deux lignes droites correspond au seuil de floculation.

La comparaison des résultats obtenus avec ces deux états de références montre que la masse volumique réduite établie avec comme référence le brut désasphalté décroît plus vite que pour le système {toluène + heptane}.

Cela signifie que la présence de n-heptane influence non seulement la masse volumique d'asphaltènes mais aussi d' autres composés du brut.

Dans le cas des fluides F5 et F6 le changement de pente n'était pas suffisamment net pour localiser le seuil de floculation. Pour ces fluides nous avons suivi l'évolution de la dérivée première de la masse volumique par rapport à la quantité de n-heptane.

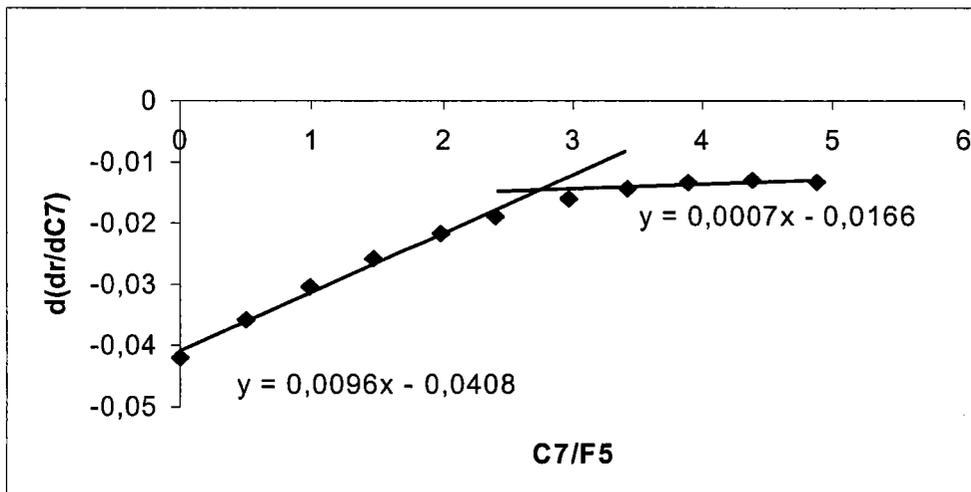


Figure II.20 Dérivée de la masse volumique réduite du fluide F5 dans le toluène en fonction de la quantité de n-heptane ajoutée

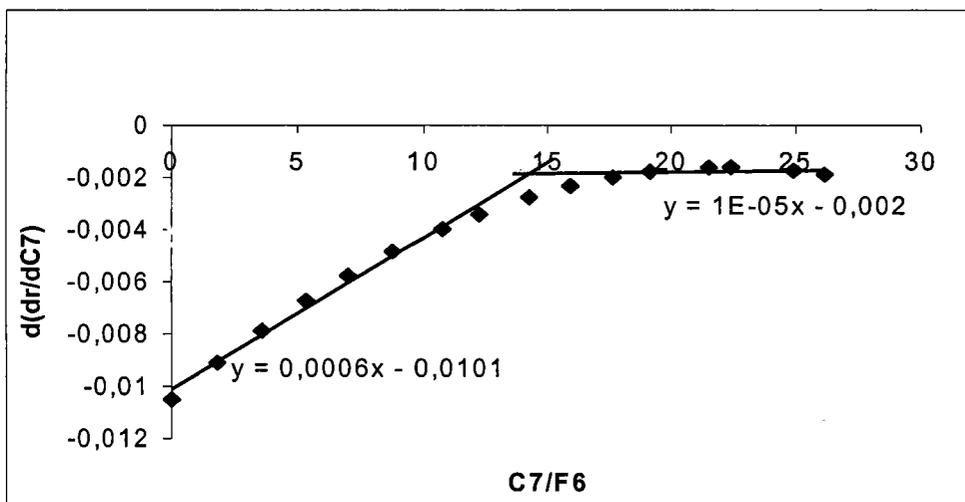


Figure II.21 Dérivée de la masse volumique réduite du fluide F6 dans le toluène en fonction de la quantité n-heptane ajoutée

Les résultats montrés sur les figures II.20 et II.21 permettent de constater un net changement de pente de la dérivée.

Les résultats sensiblement identiques obtenus avec ces deux états de références nous ont conduits à utiliser dans notre travail comme référence le mélange {n-heptane + toluène}. Les densités réduites obtenues avec cette référence sont faciles à établir et permettent une bonne détermination du point caractéristique correspondant au seuil de floculation.

II.2.5.3 Identification du point de changement de pente avec le seuil de floculation d'asphaltènes

Pour vérifier l'hypothèse selon laquelle le seuil de floculation correspondrait au changement de pente observé sur la courbe de la masse volumique réduite, nous avons déterminé le seuil de floculation de nos pétroles bruts en utilisant deux techniques traditionnelles : le test de

tâche et la méthode optique. Une description détaillée de la méthode optique est donnée dans le paragraphe II.3. Le test de tâche était effectué en utilisant le protocole décrit dans la littérature [29]. Les résultats obtenus par la méthode optique, le test de tâche ainsi que les concentrations correspondant au changement de pente de la masse volumique sont regroupés dans la figure II.22. Sur l'ordonnée de cette figure est portée la masse du floculant (n-heptane) par gramme de pétrole brut et sur l'abscisse la masse du solvant (toluène) par gramme de pétrole brut. Ce choix de coordonnées conduit à une présentation lisible des résultats de seuil de floculation.

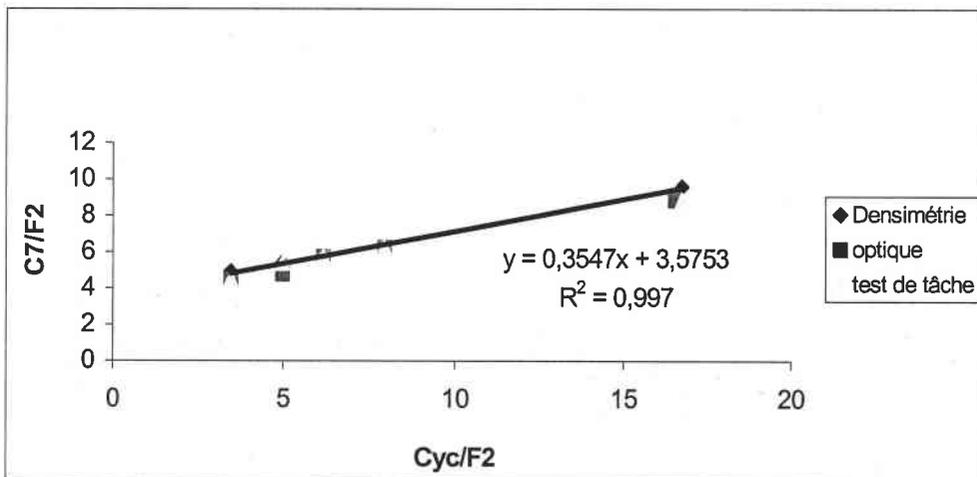


Figure II.22 Seuils de floculation du brut F2 par densimétrie, méthode optique et test de tâche. Cyc/F2 : masse du cyclohexane par gramme de fluide, C7/F : masse de n-heptane à la floculation par gramme de fluide

Les résultats obtenus par les trois méthodes pour le brut F2 sont cohérents. La figure II.23 donne une comparaison des résultats obtenus par la méthode densimétrique et le test de tâche dans le cas de 4 bruts de pétrole.

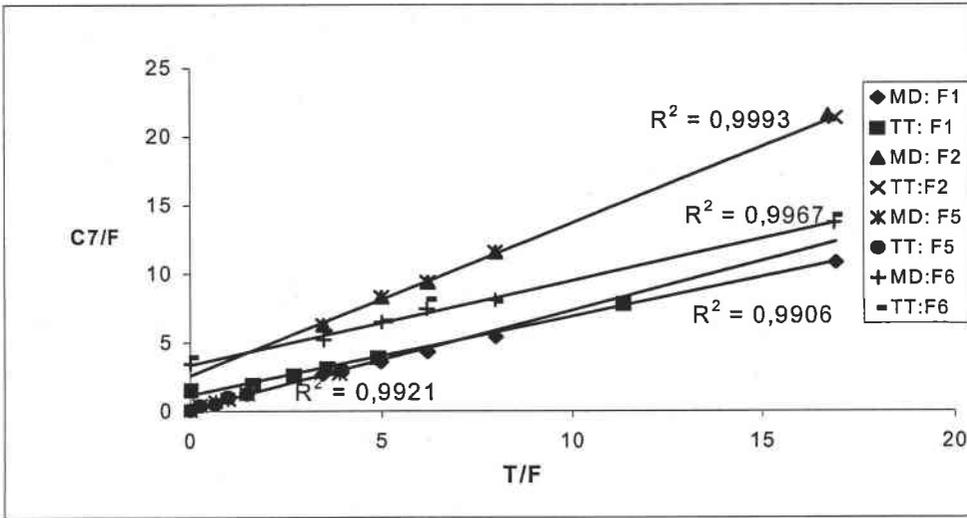


Figure II.23 Seuils de floculation des fluides F1, F2, F5 et F6 par densimétrie et test de tâche. T/F : masse de toluène par gramme de fluide, C7/F : masse de n- heptane à la floculation par gramme de fluide

Pour tous les fluides étudiés nous observons un bon accord entre les résultats obtenus par ces deux méthodes. Nous considérons que ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle le changement de pente de la masse volumique du pétrole brut dilué au n-heptane correspond au seuil de floculation.

II.2.5.4 Détermination du seuil de floculation à l'aide de la méthode densimétrique

La méthode densimétrique a été utilisée pour déterminer le seuil de floculation de 7 bruts étudiés en fonction de la nature et de la quantité du solvant. Les résultats sont présentés sur les figures II.24 et II.25 et dans le tableau II.2.

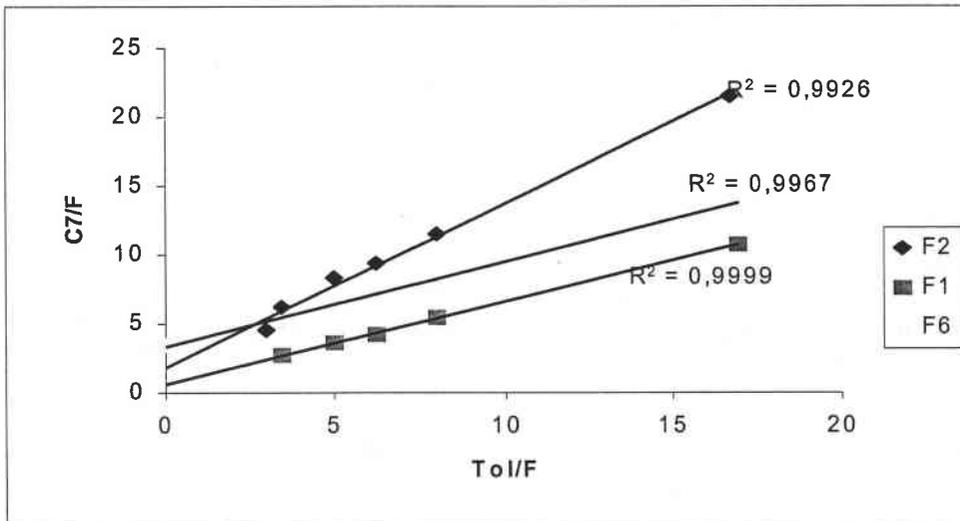


Figure II.24 Seuils de floculation des pétroles bruts F2, F1, F6. T/F : masse de toluène par gramme de fluide, C7/F : masse de n- heptane à la floculation par gramme de fluide

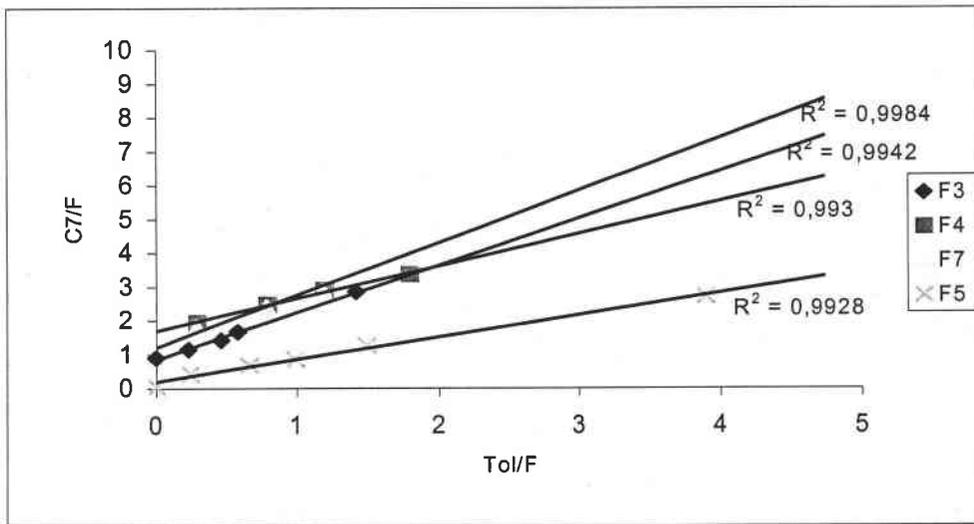


Figure II.25 Seuil de floculation de différents pétroles bruts. T/F : masse de toluène par gramme de fluide, C7/F : masse de n- heptane à la floculation par gramme de fluide

La figure II.24 présente les résultats obtenus avec les fluides visqueux pour des solutions fortement diluées de pétrole brut.

Les résultats présentés sur les figures II.24 et II.25 confirment la thèse selon laquelle les données de seuil de floculation obtenues dans un système ternaire {pétrole brut + toluène + n-heptane } sont linéaires dans le système de coordonnées choisi pour ces figures.

Tableau II.2 Les seuils de floculation de différents pétroles bruts par densimétrie.

	Brut F1	Brut F2	Brut F3	Brut F4	Brut F7	Brut F5	Brut F6
Tol/F	C7/F1	C7/F2	C7/F3	C7/F4	C7/F7	C7/F5	C7/F6
0.1426	1.5962						
0.299	1.7614						
0.8967	2.0909						
1.345	2.7545						
3.5868		4.472					
3.4845		6.2724					
4.9792		8.3073					
6.178		9.3786					
7.9708		11.5797					
16.7245		21.5623					
0			0.9114				
0.2357			1.154				
0.4714			1.4165				
0.5892			1.6689				
1.4142			2.8478				
3.7711				10.9375			
0.2986				1.9458			
0.7963				2.4761			
1.1944				2.9085			
1.7916				3.3731			
0.2957					1.8135		
0.7884					2.3957		
1.1826					2.8904		
1.7739					3.93877		
4.7305					8.5792		
0						0.06782	
0.25						0.4268	
0.67						0.6879	
0.99						0.8642	
1.49						1.2547	
3.9						2.7191	
0							3.443
3.49							5.2136
4.99							6.4772
6.15							7.4369
7.96							8.1
16.89							13.7288

Les paramètres a et b des droites $C7/F = b + a T/F$ (II.12) sont présentés dans le tableau II.3.

Tableau.II.3 Paramètres des droites $C7/F = b + a T/F$ représentant le seuil de floculation des bruts de pétrole étudiés.

	a	b
F1	0.6063	0.5576
F2	1.1895	1.8718
F3	1.397	0.8424
F4	0.9612	1.6952
F5	0.6546	0.207
F6	0.6135	3.3633
F7	1.5516	1.2016

Le paramètre b correspond à la quantité de n-heptane par gramme de fluide, nécessaire pour provoquer la floculation du fluide non-dilué. La pente a quantifie l'effet stabilisateur du solvant. Ce dernier paramètre varie fortement en fonction de la nature du fluide. Il est intéressant d'observer que, le paramètre b de fluide F5 est 16 fois plus petits que pour le fluide F6, bien que le paramètre a soit similaire dans les deux cas.

La figure II.26 présente les résultats obtenus avec les fluides F1 et F2 utilisant comme solvants le toluène puis le cyclohexane. L'influence de solvant sur le seuil de floculation dépend de son paramètre de solubilité. Le cyclohexane, dont le paramètre de solubilité est plus faible que celui de toluène, stabilise moins bien les deux fluides considérés.

Cependant, l'effet stabilisateur de solvant dépend également de la nature de fluide. Le fluide F1 est mieux stabilisé par les solvants que le fluide F2, quoique les paramètres de solubilité de ces deux fluides soient très proches (voir Chapitre III).

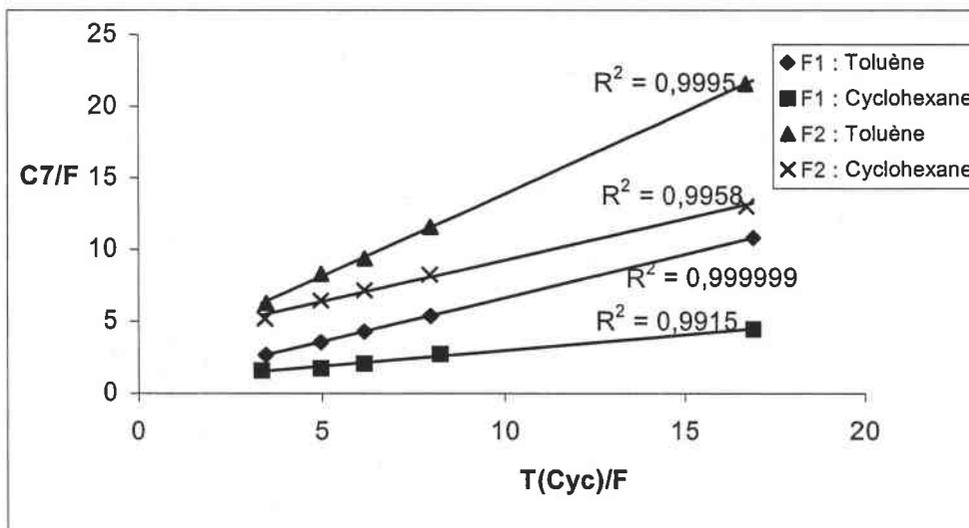


Figure II.26 L'influence de solvant sur le seuil de floculation de fluides F1 et F2

Solvant/F : masse de toluène ou de cyclohexane par gramme de fluide, C7/F : masse de n-heptane à la floculation par gramme de fluide.

Ces résultats suggèrent que le seuil de floculation d'un fluide pétrolier est observé au même rapport de masses de solvant et d'antisolvant. Cela signifie que la floculation d'un fluide pétrolier est observée quand le paramètre de solubilité de la solution atteint une valeur caractéristique pour ce fluide. Par conséquent la floculation d'asphaltènes dépend essentiellement des forces de dispersion. En effet, le paramètre de solubilité de cyclohexane $\delta = 16.8 \text{ (J.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ est plus faible que celui de toluène $\delta = 18.2 \text{ (J.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ et il faut moins de n-heptane $\delta = 15.3 \text{ (J.cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ pour atteindre une valeur caractéristique de paramètre de solubilité de mélange avec le cyclohexane comme solvant.

II.2.5.5 Floculation d'asphaltènes contenus dans un fluide

Au seuil de floculation un fluide pétrolier commence à déposer les asphaltènes. Pour déposer la totalité d'asphaltènes il faut rajouter une quantité de n-heptane caractéristique pour ce fluide. Ainsi, nous avons déterminé les quantités de n-heptane nécessaires pour déposer les asphaltènes contenus dans un fluide.

La figure II.27 montre le taux de récupération d'asphaltènes en fonction de la masse de n-heptane ajoutée.

Le fractionnement d'un échantillon d'asphaltènes à l'aide de quantités croissantes de n-heptane a permis d'isoler différentes fractions d'agrégats.

Dans le cas de quatre fluides étudiés il a fallu entre 4 et 20g d'heptane par gramme de fluide pour précipiter la totalité d'asphaltènes. Ce résultat est en accord avec les conclusions de Speight [11].

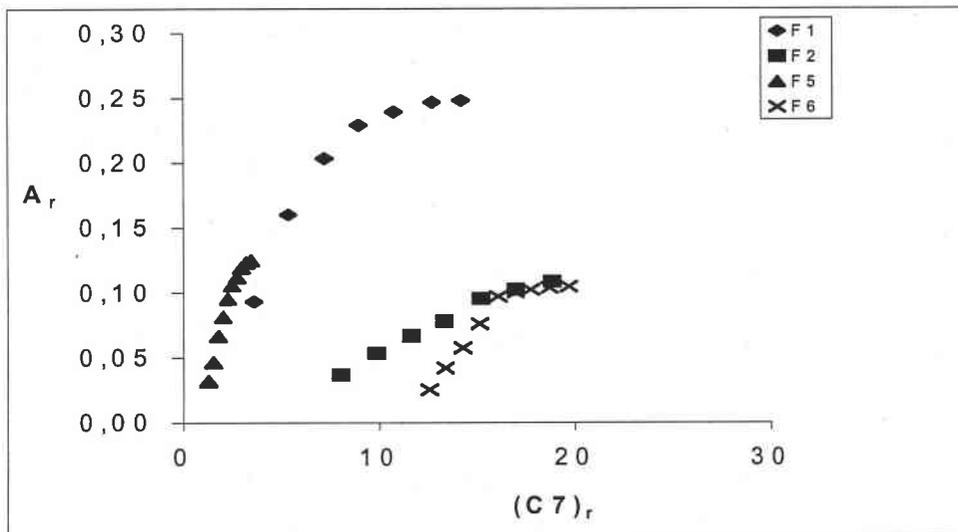


Figure II.27 Floculation des asphaltènes avec un excès de C7. A/F - masse réduite des asphaltènes déposés, C7/F - masse réduite de n-heptane. Mesures effectuées à T/F =3

II.2.6 Masses volumiques et le mécanisme d'agrégation d'asphaltènes

Nous avons démontré que les variations de la masse volumique d'un fluide pétrolier permettent de localiser le seuil de floculation. Elles reflètent les changements structuraux du fluide dosé à n-heptane. Dans ce chapitre nous proposerons une interprétation des variations de masses volumiques en termes des propriétés structurales des fluides pétroliers.

II.2.6.1 Volumes apparents de fluides pétroliers dans le toluène

Il a été montré que la masse volumique réduite fournit une bonne information sur le mécanisme d'agrégation des asphaltènes et de seuil de floculation. Cependant la masse volumique réduite est calculée en utilisant un état de référence arbitraire et sa signification physique n'est pas clairement établie. Nous supposons que le volume apparent pourrait permettre de mieux comprendre le mécanisme d'agrégation se produisant dans le pétrole brut. Nous avons calculé les volumes apparents de cinq bruts de pétrole dans le toluène. Ces volumes apparents sont présentés sur les figures II.28 et II.29. Les fluides F2, F7 et F6 présentent un changement de pente observé aux alentours de 8 – 10g de toluène par gramme de fluide. Les volumes apparents sont constants à partir de ces valeurs. Les courbes similaires ont été présentées dans la littérature avec d'autres propriétés physico-chimiques de fluides pétroliers, telles que, la tension superficielle, enthalpies de dilutions [69]. En considérant que les asphaltènes fortement dilués dans le toluène sont monomériques, les auteurs [70,71] ont suggéré qu'en augmentant la concentration des asphaltènes on induit leur agrégation suivie par la formation d'agrégats de taille constante "micelles". Le changement de pente correspondrait

à la concentration micellaire critique (CMC). En effet pour les fluides F2, F7 et F6 les volumes apparents deviennent constants à partir d'une concentration de fluide d'environ 8g/1 000g de toluène. Ce cas pouvant être identifié à la concentration micellaire critique (CMC) rapportée dans la littérature et qui a été observée pour la concentration de 3.5g d'asphaltènes par 1 000g de toluène.

Nous restons réservés par rapport à cette interprétation. Premièrement, les asphaltènes dans le pétrole sont déjà agrégés. Deuxièmement, il serait difficile d'expliquer pourquoi le toluène favorise l'agrégation d'asphaltènes tout en restant leur bon solvant. Nous suggérons la formation d'agrégats mixtes formés par les asphaltènes et le toluène. A partir d'une concentration de toluène caractéristique pour un fluide donné, les agrégats asphalténiques sont saturés en toluène et le volume apparent du pétrole brut reste stable.

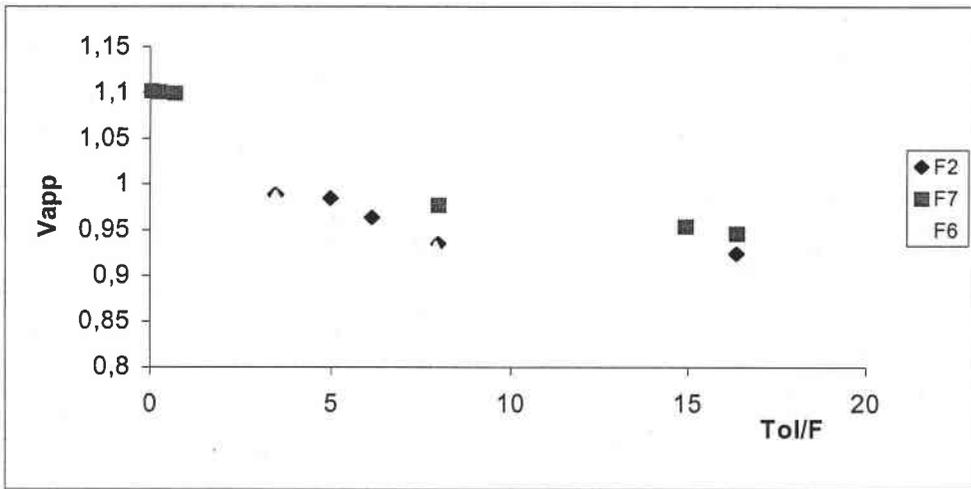


Figure II.28 Volumes apparents des pétroles bruts F2, F7, F6 dans le toluène

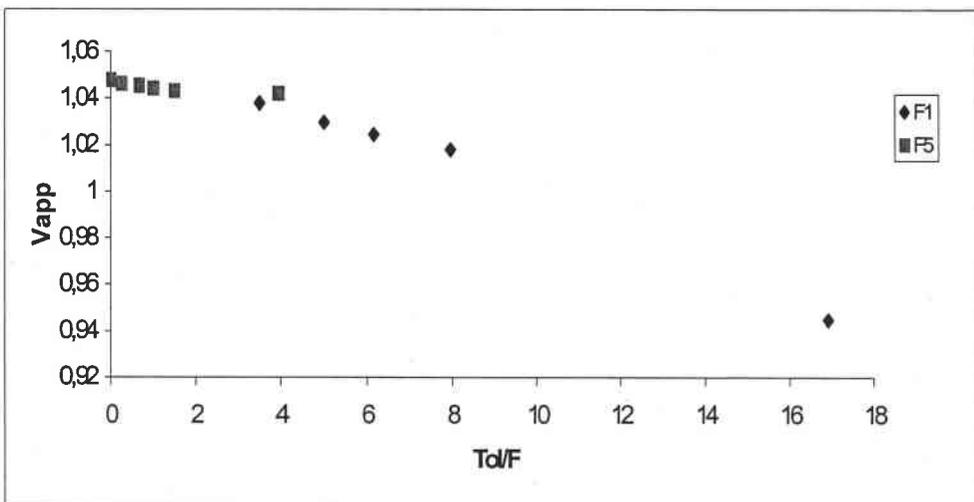


Figure II.29 Volumes apparents des pétroles bruts F1, F5 dans le toluène

Dans le cas du fluide F5 la stabilisation du volume apparent a lieu après l'ajout d'un gramme de toluène par gramme de fluide comme le montre la figure II.29. La capacité d'agrégats

asphalténiques de ce fluide à absorber les molécules de toluène est faible. Au contraire, le fluide F1, très épais et fortement aromatique diminue son volume apparent de façon monotone sans atteindre sa stabilisation dans le domaine de concentration de n-heptane couvert par l'expérience.

Par conséquent, nous pensons que les asphaltènes dans un solvant aromatique forment un système diphasique : une pseudophase micellaire et une solution dont la concentration est constante.

II.2.6.2 Volumes apparents de n-heptane dans les fluides pétroliers

Les figures II.30-II.32 présentent les volumes apparents de n-heptane dans un fluide pétrolier.

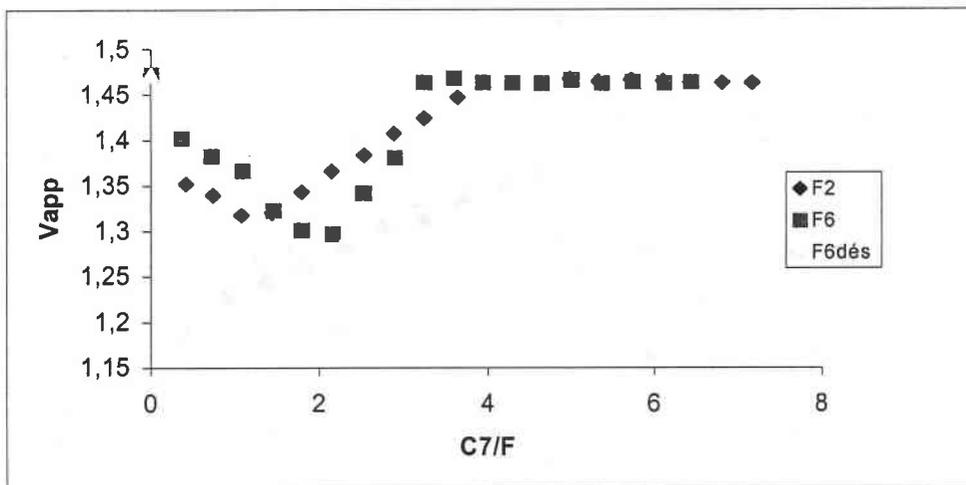


Figure II.30 Volume apparent de n-heptane dans le pétrole brut F2, F6 et F6 désasphalté à la température $T = 298.2K$

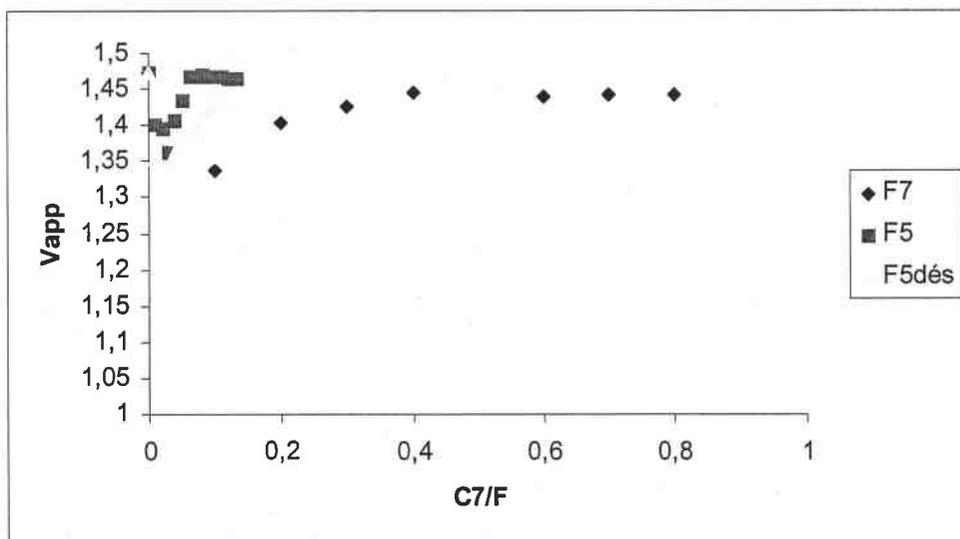


Figure II.31 Volume apparent de n-heptane dans les pétroles brut F7, F5 et F5 désasphalté à la température $T = 298.2K$

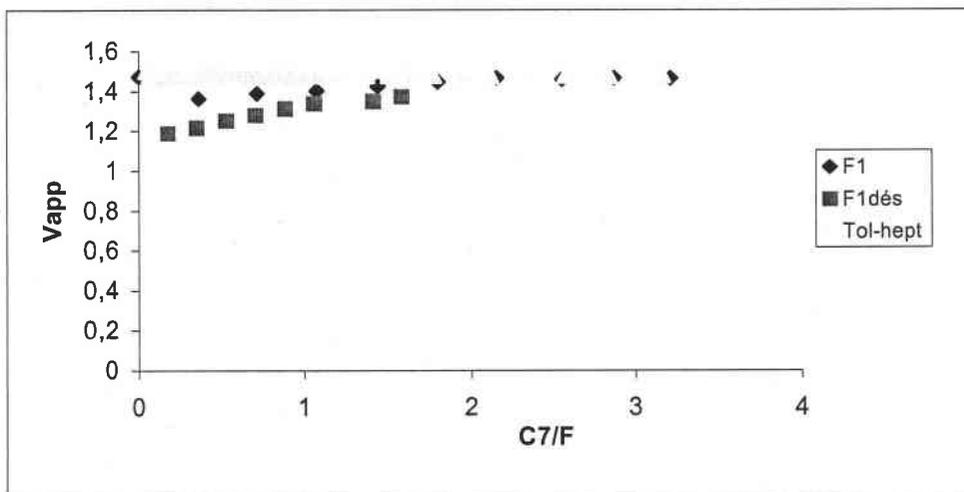


Figure II.32 Volume apparent de n-heptane dans le brut F1 et F1 désasphalté à la température $T=298.2K$, le volume de n-heptane pur à cette température est de $1.476\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$

Le volume de n-heptane pur à cette température est de $1.476\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$

A de faibles concentrations de n-heptane son volume apparent décroît d'abord et puis augmente jusqu'à atteindre un palier où il devient constant. Nous avons constaté que le début du palier correspond au seuil de floculation. Cependant, il est difficile d'interpréter les phénomènes qui précèdent la floculation. Il faut observer que les variations du volume apparent de n-heptane sont très importantes et confirment la formation de structures compactes au sein de la solution. Pour un excès important de n-heptane, son volume apparent devient identique avec le volume de C_7H_{16} pur. On ne peut pas attribuer à cette observation une signification physique particulière, vu qu'elle concerne les résultats obtenus dans la zone de floculation.

Cependant, à l'instar du système {fluide pétrolier + toluène} nous observons avant la floculation la formation des structures plus compactes. Est ce que le n-heptane s'associe-t-il avec les agrégats asphalténiques existant dans l'huile? Les éléments de réponse à cette question peuvent être trouvés avec les résultats rapportés sur la figure II.31. Le volume apparent de n-heptane dans le fluide F1 est plus faible que dans le toluène mais sensiblement plus grand que dans le fluide désasphalté. Les mesures calorimétriques [15] ont apportés des preuves sur le rôle actif de n-heptane dans la formation d'agrégats asphalténiques. Nos mesures montrent que le n-heptane agit non seulement sur les agrégats d'asphaltènes mais également sur d'autres structures présentes dans le pétrole. Il peut s'agir des domaines de gels formés par des alcanes à longue chaîne soit par des agrégats de résines.

II.2.6.3 Masses volumiques de fluides pétroliers chauffés à des températures entre 30 et 60°C

Nous avons étudié l'influence de la température sur la masse volumique des fluides pétroliers ou des mélanges {fluide pétrolier + toluène} dans le cas de fluides visqueux. Les échantillons de fluides ont été chauffés pendant une heure à des températures entre 30 et 60 °C. Les masses volumiques ont été mesurées à la température de 20°C.

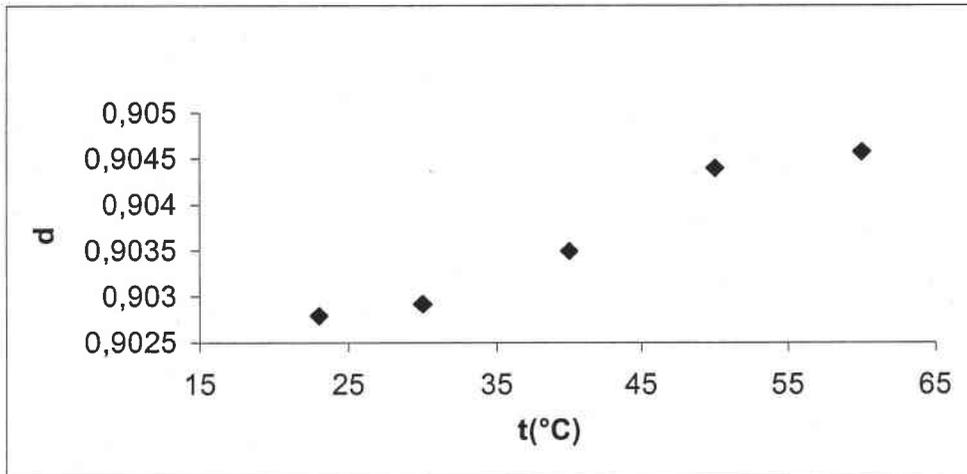


Figure II.33 La masse volumique (d), des échantillons de mélange {pétrole brut F2 + toluène + n-heptane } dans des conditions de floculation à T = 25°C

Les échantillons étaient thermostatés pendant une heure à des températures entre 30 et 60°C. Les résultats sont montrés sur les figures II.33–II.36.

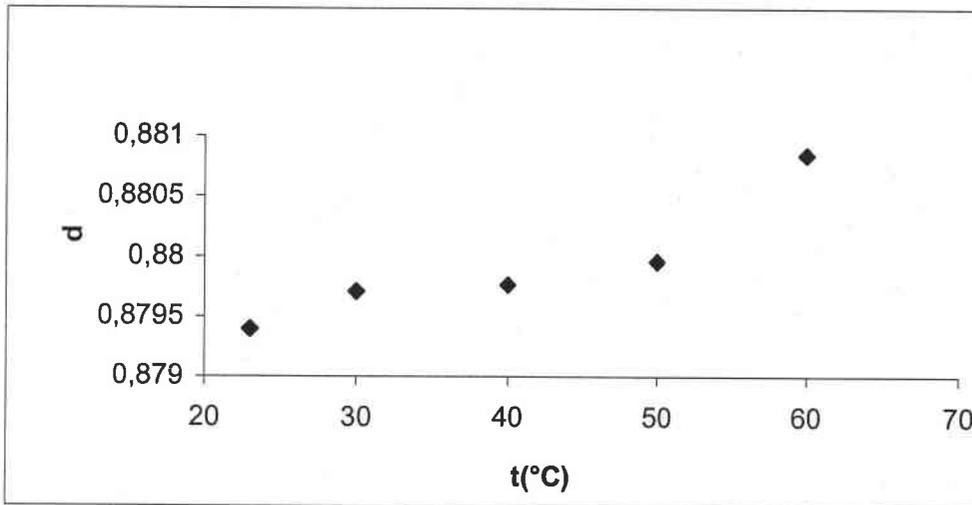


Figure II.34 La masse volumique (d), des échantillons de mélange {pétrole brut F5 + toluène + n-heptane } dans des conditions de floculation à T = 25°C. Les échantillons étaient thermostatés pendant une heure à des températures entre 30 et 60°C

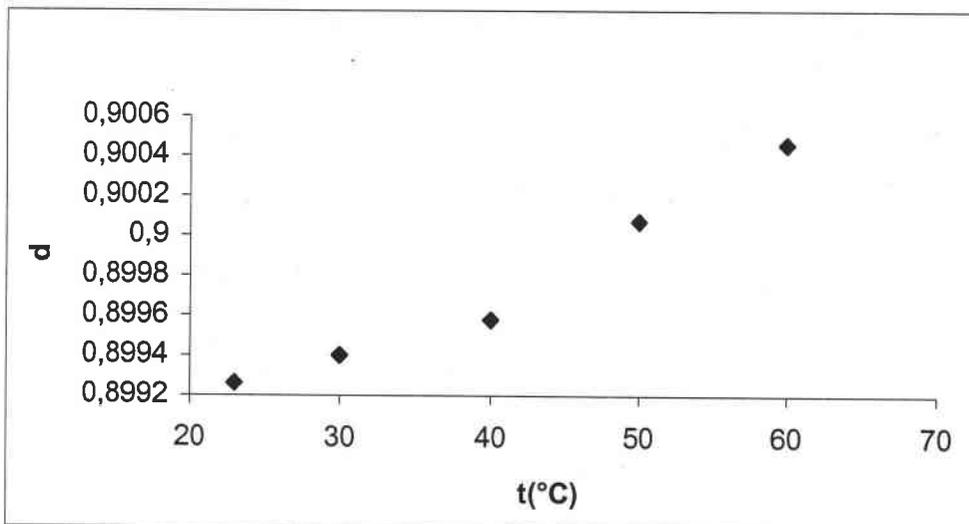


Figure II.35 La masse volumique (d), des échantillons de mélange {pétrole brut F6 + toluène + n-heptane } dans des conditions de floculation à T = 25°C. Les échantillons étaient thermostatés pendant une heure à des températures entre 30 et 60°C

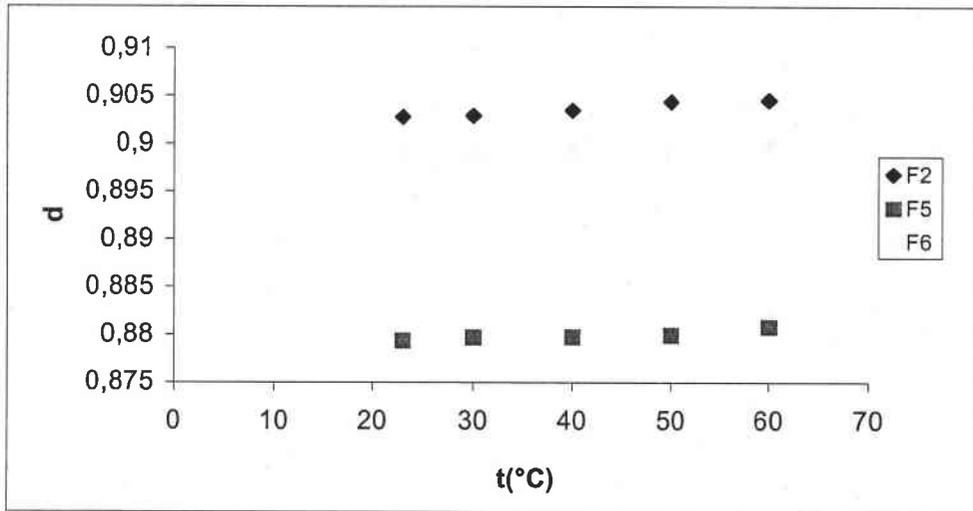


Figure II.36 La masse volumique(d), des échantillons de mélange {Pétrole brut F2 ou F5 ou F6 + Toluène + n-heptane } dans des conditions de floculation à T = 25°C. Les échantillons étaient thermostatés pendant une heure à des températures entre 30 et 60°C

Dans tous les cas nous avons observé une augmentation de la masse volumique. Nous pensons que les phénomènes cinétiques sont à l'origine de cette variation. L'augmentation de la température permet de franchir la barrière énergétique permettant la formation d'un arrangement plus compact des molécules d'asphaltènes dans les agrégats.

II.3 Méthode optique

Pour valider les résultats du seuil de floculation obtenus à l'aide de la méthode densimétrique nous avons construit un dispositif permettant de suivre le processus de floculation à partir de changements des propriétés optiques du pétrole brut. Il faut souligner, que les différentes variantes de cette méthode ont été décrites dans la littérature [31] et qu'elles ont souvent été utilisées pour déterminer le seuil de floculation.

Le principe de cette méthode est basé sur la variation de l'intensité de la lumière transmise (ou diffusée) pendant l'agrégation d'asphaltènes. En effet, au seuil de floculation on observe (voir Chapitre IV) une forte augmentation de taille d'agrégats [74].

II.3.1 Absorption de la lumière

Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière transmise décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur l du milieu absorbant augmente ce qui exprime la loi de Bouguer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-al} \quad (\text{II.13})$$

a est une constante appelée coefficient d'absorption, caractéristique du milieu et de la longueur d'onde considérée.

De l'autre côté, la loi de Beer tient compte de l'influence de concentrations sur l'absorption et s'exprime sous une forme tout à fait semblable à la précédente,

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l} \quad (\text{II.14})$$

où ϵ est un coefficient d'absorption caractéristique de la substance appelé coefficient d'extinction, l est l'épaisseur de la cuve et c la concentration de la solution.

Finalement la relation fondamentale utilisée en spectrophotométrie est la loi de Beer-Lambert présentée sous la forme :

$$\log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon c l \quad (\text{II.15})$$

L'épaisseur de la cuve est exprimée en centimètre et le coefficient d'extinction dépend de la manière dont est exprimée la concentration de la solution.

Si la concentration est exprimée en grammes par litre, ϵ est appelé coefficient d'extinction spécifique. Si la concentration est exprimée en moles par litre, ϵ est appelé coefficient d'extinction molaire.

Certains termes sont d'usage courant en spectrophotométrie: La densité optique D.O ou D, encore appelée extinction, est le logarithme du rapport de l'intensité incidente à l'intensité transmise. La transmission T est définie comme le rapport de l'intensité transmise à l'intensité incidente.

Enfin, pour que la loi de Beer-Lambert soit vérifiée, il faut utiliser une lumière monochromatique.

II.3. 2 Appareillage

Nous avons mesuré l'intensité de la lumière transmise par une cuve optique contenant les échantillons de mélanges {fluide pétrolier + cyclohexane + n-heptane} à l'aide d'un dispositif expérimental construit au laboratoire. Le schéma de cet appareil est représenté sur la figure II.36.

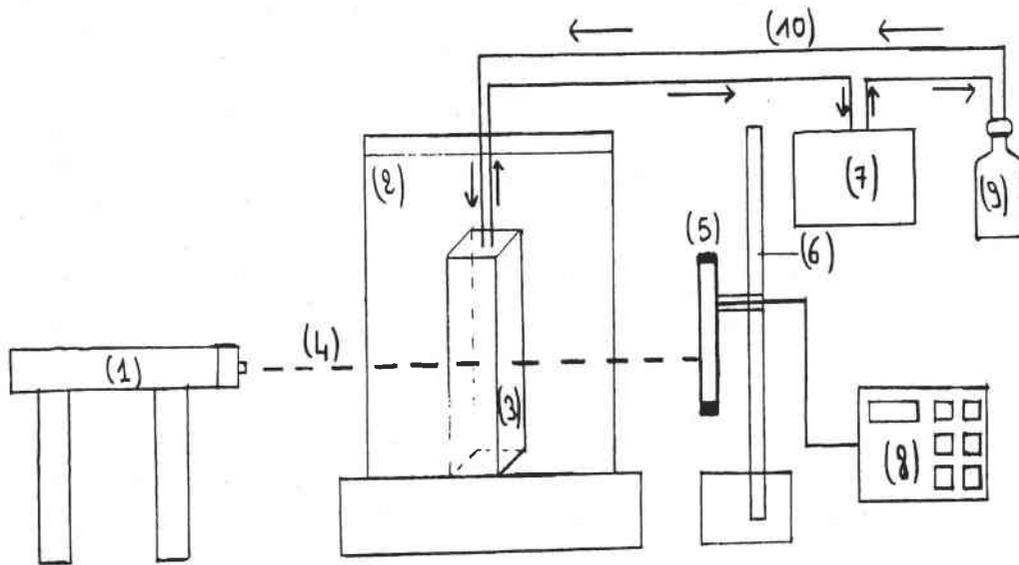


Figure II.36 Appareillage utilisé dans la méthode optique

- (1) système optique
- (2) chambre noire
- (3) Cellule
- (4) lumière laser
- (5) photodiode
- (6) support
- (7) pompe peristaltique
- (8) Multimètre
- (9) Solution
- (10) tubes en élastomère

Le mélange {fluide pétrolier + cyclohexane + n-heptane} placé initialement dans un réservoir (9) est mis en circulation à travers les tubes en élastomère par une pompe péristaltiques (7) et est introduit dans une cuve en quartz, Hellma 170.700-QS, voie optique $d = 0.1\text{mm}$ (3). Le choix d'une cuve à la voie optique tellement faible était dicté par une très forte absorption de la lumière par le fluide pétrolier. La détection du phénomène de floculation s'est effectuée à l'aide d'un système optique composé d'un faisceau de lumière émis par un laser rouge (JDS-Uniphase, 10mW, $\lambda = 633\text{nm}$) qui diffuse à travers la solution. La lumière transmise par la solution est détectée et convertie en signal électrique par une photodiode (5) en sélénium (Modèle SMS-30A) dont la surface active est de 1cm^2 . Un filtre interférentiel de 632.8nm de longueur d'onde est placé sur la surface active de la photodiode pour éviter la lumière parasite.

L'ensemble échantillon, tube laser et phototransistor est placé dans une chambre noire (2) pour éviter des phénomènes d'interférence entre la lumière naturelle et le faisceau laser.

Les signaux électriques obtenus à partir du système optique sont envoyés à un multimètre HP-6001 (8) pour l'acquisition des données.

La relation suivante peut être utilisée pour suivre l'évolution de l'intensité de la lumière transmise en fonction de la concentration :

$$\text{Log}_{10} \frac{I_0}{I} = [K_A C_A (1 - \gamma) + \chi C_A \gamma + K_S C_S] V_0 / (V_0 + V_T) \quad (\text{II.16})$$

où

I_0 : Intensité transmise par la solution initiale (solvant+asphaltènes)

I : Intensité transmise mesurée après l'addition de flocculant

C_A : Concentration initiale en asphaltènes dissous

C_S : Concentration initiale en solvant

K_A : Coefficient d'extinction des asphaltènes dissous (≈ 0.075)

K_S : Coefficient d'extinction des produits non précipitables (≈ 0.0375)

$C_A \gamma$: Concentration des asphaltènes floculés

χ : Coefficient d'extinction des asphaltènes floculés

V_0 : Volume initial de la solution

V_T : Volume de flocculant injecté depuis le temps zéro jusqu'au temps t .

Cependant, cette relation n'est exacte que dans le cas de précipitation d'asphaltènes. En réalité, seulement une petite partie d'asphaltènes flocule. Les changements de propriétés optiques de la solution sont principalement dus aux phénomènes d'agrégation et à la diffusion de la lumière.

II.3.3 Préparation des échantillons et mesures

La préparation des échantillons se faisait de la même manière que pour les mesures densimétriques : pour une valeur de rapport fluide/cyclohexane donnée la concentration de n-heptane était ajoutée progressivement. La méthode optique permet de suivre la cinétique du processus d'agrégation avant la floculation. Il faut noter deux inconvénients pratiques de cette méthode :

- les échantillons doivent être transparents ce qui implique la nécessité de travailler avec les échantillons très dilués;
- une forte adsorption des agrégats d'asphaltènes sur le quartz perturbe les mesures;

Les figures II.37, II.38 et II.39 présentent l'évolution de l'intensité de la lumière transmise en fonction des temps enregistrés de trois échantillons avec la concentration croissante de n-heptane.

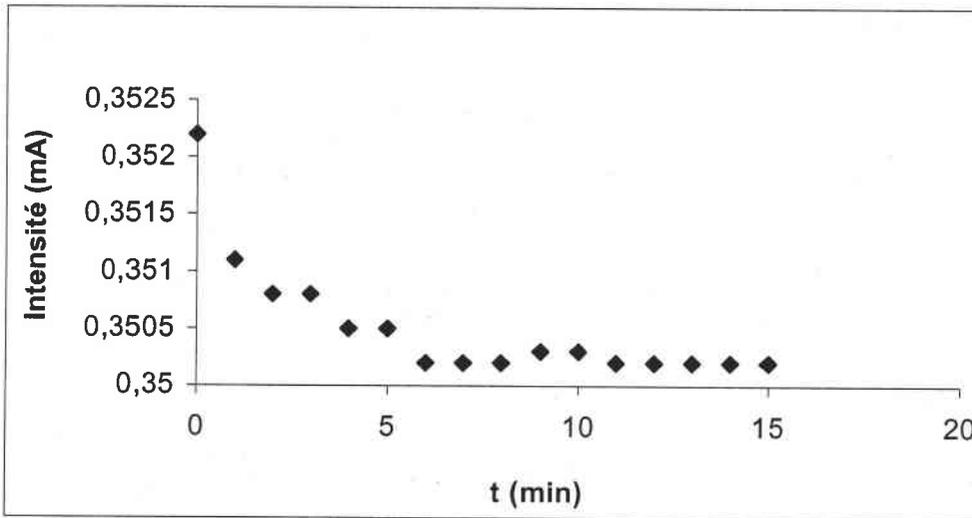


Figure II.37 Mesure de l'intensité de la lumière transmise de mélange {pétrole brut F2 (6g) + cyclohexane (4g)}

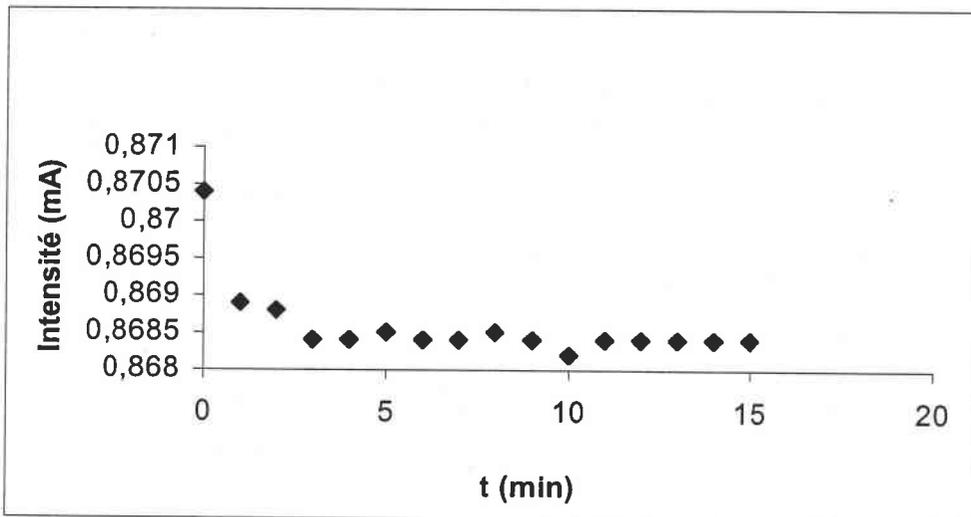


Figure II.38 Mesure de l'intensité de la lumière transmise de mélange {pétrole brut F2 (6g) + cyclohexane (4g) + n-heptane (7g)}

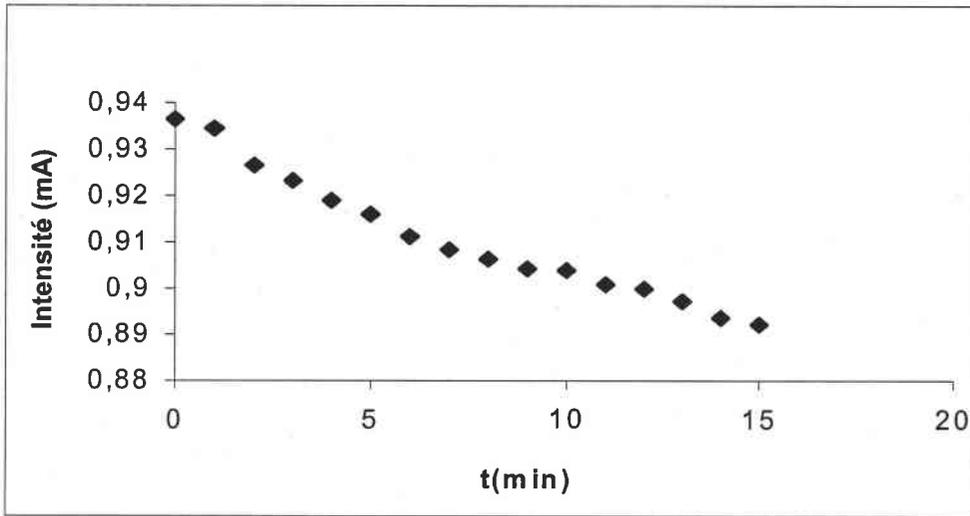


Figure II.39 Mesure de l'intensité de la lumière transmise de mélange {pétrole brut F2 (6g) + cyclohexane (4g) + n-heptane (9g)}

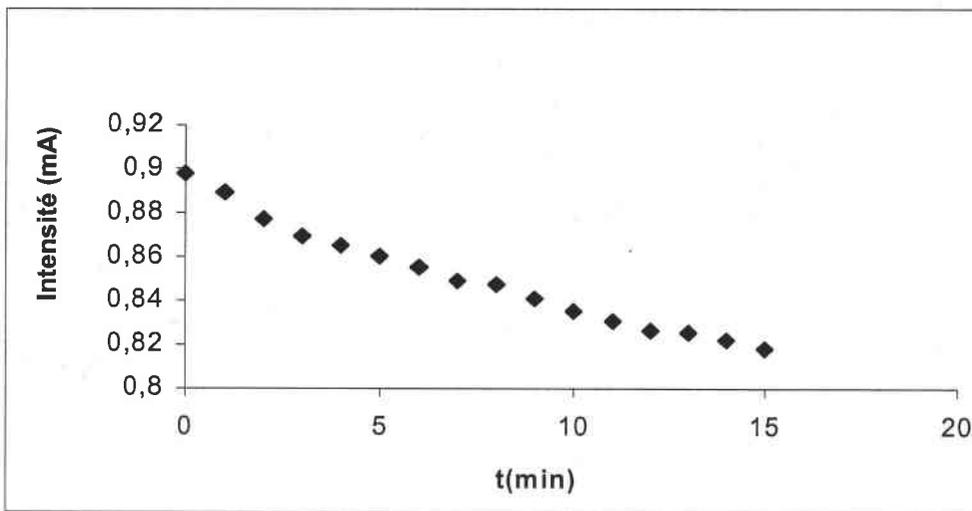


Figure II.40 Mesure de l'intensité de la lumière transmise de mélange {pétrole brut F2 (6g) + cyclohexane (4g) + n-heptane (10g)}

La figure II.37 présente l'évolution de l'intensité de la lumière transmise avec le temps pour le mélange {F2 (6g) + cyclohexane (4g)}. Nous observons une diminution de l'intensité pendant les cinq premières minutes de l'expérience, après, l'intensité se stabilise.

La figure II.38 montre les résultats d'une expérience similaire effectuée avec un mélange {F2 (6g) + cyclohexane(4g) + n-heptane (7g)}. La concentration de mélange formé se situe en dessous du seuil de floculation. De même, dans l'expérience précédente nous observons une diminution de l'intensité avec le temps, mais cette fois-ci, la solution est stabilisée après environ trois minutes. La diminution de l'intensité est plus importante dans ce cas.

La figure II.39 correspond à un mélange au seuil de floculation {F2 (6g) + cyclohexane(4g) + n-heptane (9g)}. Nous observons dans ce cas, un changement de la courbe cinétique.

L'intensité diminue beaucoup plus vite avec le temps et n'est pas stabilisée au bout de 15 minutes.

De ce qui précède, il s'ensuit qu'avant la floculation le solvant ainsi que le flocculant induisent une agrégation d'asphaltènes présents dans le fluide. Cette agrégation s'arrête au bout d'un temps relativement court et les agrégats restent solubilisés en solution. Lorsque la quantité de flocculant correspond au seuil de floculation, le mécanisme d'agrégation semble être différent que dans le cas précédent. On observe une rapide agrégation des espèces asphalténiques. La figure II.40 montre que l'augmentation de la quantité de n-heptane induit une décroissance plus rapide de l'intensité, donc une accélération de l'agrégation.

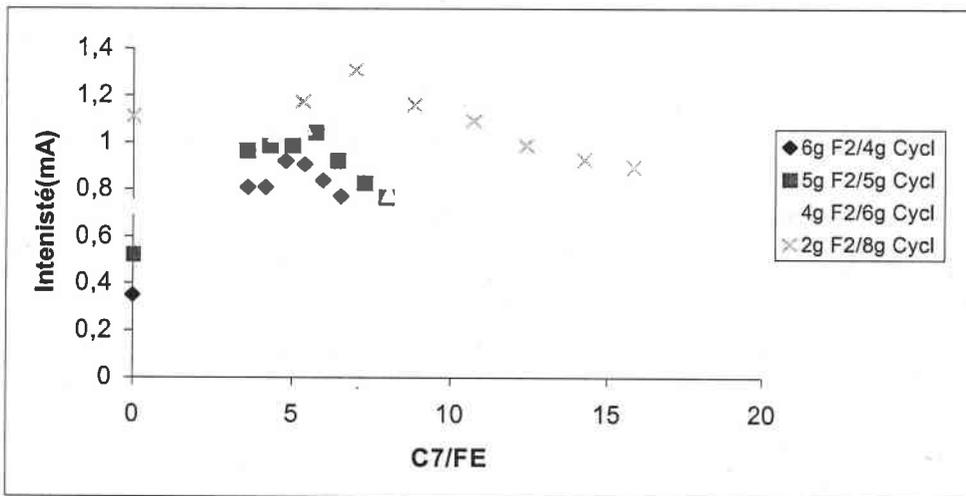


Figure II.41 Intensité de la lumière transmise en fonction de la quantité de n-heptane, C7/F

Les courbes présentées dans la figure II.41 permettent de situer le seuil de floculation. Pour les concentrations inférieures au seuil de floculation, l'intensité de la lumière transmise croît du fait de la dilution par le n-heptane.

Après le seuil de floculation l'intensité diminue ce qui s'explique par l'agrégation des asphaltènes en suspension dans la solution.

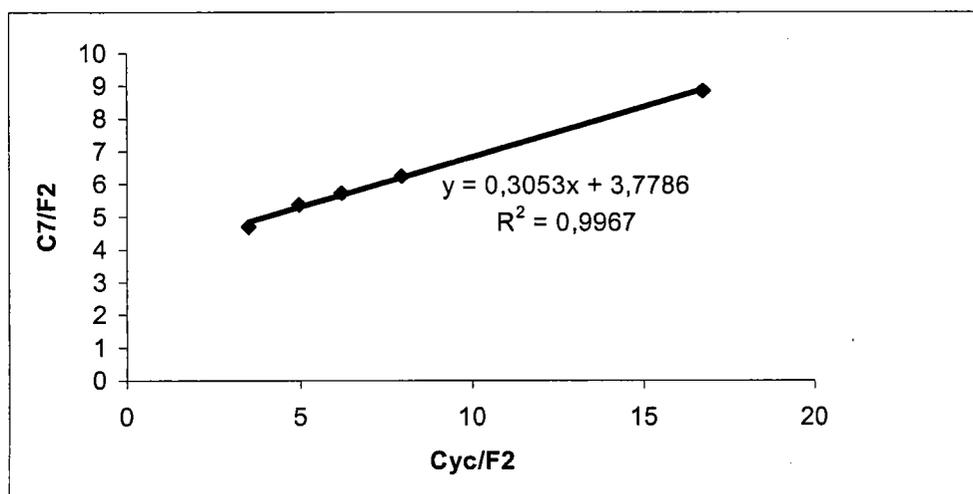


Figure II.42 Seuil de floculation de F2 par la méthode optique

La figure II.42 montre la relation entre C7/F et (Cyc/F) obtenue pour le fluide F2 à l'aide de la méthode optique. Nous avons montré dans le paragraphe II.2.5.3, figure II.22 que les résultats obtenus par la méthode optique concordent bien avec celles obtenus par la méthode densimétrique.

II.4 Conclusion

Il a été montré que les mesures densimétriques peuvent être utilisées pour accéder au phénomène d'agrégation se produisant dans le pétrole brut sous l'influence des facteurs physico-chimiques. En utilisant le volume apparent ou la masse volumique réduite comme défini ci-dessus, nous obtenons des courbes indiquant nettement le phénomène d'agrégation.

Les points caractéristiques de ces courbes correspondent au phénomène bien connu se produisant dans le pétrole brut tel que le seuil de floculation des asphaltènes. Cependant, il est possible d'utiliser la masse volumique du système {pétrole brut + toluène + n-heptane} pour déterminer le seuil de floculation des asphaltènes. Cette méthode est vérifiée pour la détermination de seuil de floculation de plusieurs bruts de pétrole de différentes origines.

Le changement de la masse volumique du mélange est utilisé pour quantifier le changement moléculaire de l'assemblage des composants du pétrole brut. Les données densimétriques obtenues avec le pétrole brut et le pétrole brut désasphalté montrent que l'agrégation ne peut pas expliquer tous les changements structuraux se produisant dans le pétrole brut. En effet, le n-heptane augmente l'assemblage moléculaire de pétrole brut mais aussi de pétrole brut désasphalté. Donc, le phénomène d'agrégation se produisant dans le pétrole brut concerne non seulement les asphaltènes mais aussi les autres composés de pétrole brut.

Chapitre III : Caractérisation de bruts pétroliers par chromatographie inverse en phase gazeuse

III.1 Introduction

La chromatographie inverse en phase gazeuse permet de déterminer les propriétés physico-chimiques de la phase stationnaire en y injectant des solutés dont les propriétés sont connues. Dans le cas de cette étude, la phase stationnaire à déterminer sera formée du pétrole ou les asphaltènes étudiés.

La chromatographie en phase gazeuse permet de déterminer les coefficients de partage du soluté injecté dans la colonne chromatographique entre la phase mobile (gaz) et la phase stationnaire (solvant liquide) [27]. En effet, ce coefficient de partage d'un soluté est lié au temps de sa rétention chromatographique sur la colonne. La rétention du soluté définit le facteur de capacité, k' :

$$k' = \frac{V_1 - V_0}{V_0} = \frac{t_1 - t_0}{t_0} = \frac{t_R}{t_0} \quad (\text{III.1})$$

où t_1 et t_0 sont respectivement les temps de rétention d'un soluté retenu et non retenu par la phase stationnaire. Les volumes de rétention correspondants sont obtenus en multipliant les temps de rétention par le débit du gaz vecteur. Le facteur de capacité exprime le rapport molaire d'équilibre du soluté dans la phase stationnaire et dans la phase mobile :

$$k' = \frac{n_s}{n_m} \quad (\text{III.2})$$

On obtient le coefficient de partage en divisant le nombre de mole par les volumes de la phase stationnaire V_s et de la phase mobile V_m , respectivement.

$$L = k' V_m / V_s = \frac{C_s}{C_m} \quad (\text{III.3})$$

C_s est la concentration molaire du soluté dans la phase stationnaire

C_m est la concentration molaire du soluté dans la phase mobile

Le coefficient de partage L possède une signification thermodynamique bien établie et correspond au coefficient de partage d'Ostwald. L'équation III.3 ouvre la voie vers des

applications de la chromatographie à la détermination des propriétés thermodynamiques aussi bien du soluté que de la phase stationnaire (chromatographie inverse).

Dans la pratique les fonctions thermodynamiques de dissolution sont obtenues à partir d'une grandeur de rétention normalisée et indépendante des conditions de l'expérience chromatographique. Il s'agit de volume spécifique de rétention défini par :

$$V_g^0 = \frac{t'_R F 273.15}{w T_R} \times \frac{3}{2} \times \frac{\left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 - 1 \right]}{\left[\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^3 - 1 \right]} \quad (\text{III.4})$$

Comme il a été indiqué ci-dessus, le temps de rétention réduit t'_R est calculé comme la différence entre les temps de rétention du soluté retenu et non retenu.

F est le débit de gaz vecteur mesuré à la température de la salle, T_R ; tandis que P_i et P_0 sont respectivement les pressions d'entrée et de sortie et w est la masse de la phase stationnaire.

Ainsi, le coefficient d'activité de la fraction massique, Ω_1^∞ ainsi que l'énergie libre molaire partielle, ΔG_1^∞ et l'enthalpie molaire partielle, ΔH_1^∞ à dilution infinie dans la phase stationnaire peuvent être calculés par les expressions suivantes [73] :

$$\Omega_1^\infty = \frac{273.15R}{V_g^0 P_0 M_1} \times \exp \left(\frac{-P_1^0 (B_{11} - V_1)}{RT} \right) \quad (\text{III.5})$$

$$\Delta G_1^\infty = RT \ln \Omega_1^\infty \quad (\text{III.6})$$

$$\Delta H_1^\infty = R \frac{\partial \ln(\Omega_1^\infty)}{\partial (1/T)} \quad (\text{III.7})$$

où B_{11} est le second coefficient de viriel, P_1^0 est la pression de vapeur à la température T (K) et M_1 est la masse moléculaire du soluté. R est la constante de gaz et V_1 est le volume spécifique du soluté dans la phase gazeuse.

Si la thermodynamique de dissolution dans la phase stationnaire peut être décrite par la théorie de Flory-Huggins, le paramètre χ_{12}^∞ qui caractérise les interactions entre le soluté et la phase stationnaire peut être calculé en utilisant l'expression suivante :

$$\chi_{12}^{\infty} = \ln \left(\frac{273.15 R v_2}{v_0 p_0 v_1} \right) - P_1 \frac{(B_{11} - V_1)}{RT} \quad (\text{III.8})$$

où v_2 est le volume spécifique de la phase stationnaire.

Les relations données ci-dessus ont été utilisées dans notre étude pour caractériser les propriétés thermodynamiques des fluides pétroliers.

III.2 Instruments et matériels utilisés

Un GC8 de Shimadzu à injecteurs verticaux équipé d'un catharomètre est utilisé pour les mesures en isotherme.

Le gaz vecteur utilisé est de l'hélium de pureté alpha gaz I. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont de l'ordre de 250°C. La température du four réglée selon l'étude a été mesurée à l'aide d'une sonde de platine Pt100 avec une précision de $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Le débit de gaz vecteur est mesuré à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon et fixé à 20 ml/min par régulateur de débit massique. Les temps de rétention sont collectés à l'aide du logiciel Borwin 2.1.

Les phases stationnaires faites de colonnes remplies étaient préparées en trempant 10% de fluide pétrolier dans une solution de cyclohexane. Après évaporation du cyclohexane sous vide, le support était équilibré à 50°C durant 6 heures.

Ce protocole de préparation de colonnes peut être utilisé uniquement pour déposer les huiles lourdes qui ne contiennent pas de fractions plus volatiles que C_9 . La masse du matériel déposée et déterminée à partir de la différence des masses des colonnes remplies et vides, était vérifiée durant l'expérience. Le volume du soluté injecté sur la colonne était de 0,1 μl .

III.3 Modèle LSER

Le modèle LSER peut être utilisé en chromatographie inverse en phase gazeuse pour pouvoir caractériser la phase stationnaire

L'influence de la polarité et de la basicité des pétroles bruts sur le paramètre de solubilité a été analysée à l'aide de l'approche LSER (Linear Solvation Energy Relationship). Les bases physico-chimiques de ce modèle sont brièvement exposées ci-dessous.

III.3.1 Bases théoriques

Le modèle LSER est basé sur l'analyse du processus chromatographique en termes de la théorie de solvation. La solvation d'une molécule de soluté est composée de 3 étapes, chacune apportant une contribution à l'énergie libre de solvation ΔG^{solv} . La première étape

correspond à la formation d'une cavité dans le solvant de volume égale à celui de la molécule du soluté et donnant lieu à un changement de l'énergie libre $(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{cav}}$ qui peut être représentée par l'expression suivante :

$$(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{cav}} = A\delta_1^2 \frac{V_2}{100} \quad (\text{III.9})$$

où V_2 est le volume molaire du soluté, δ_1 est le paramètre de solubilité d'Hildebrand et A est une constante.

Ensuite, une réorganisation des molécules du solvant autour de la cavité et celle de la conformation du soluté à l'intérieur de la cavité correspondent à une contribution $(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{reorg}}$ qui est faible dans la majorité de cas et peut être négligée.

La mise en jeu des interactions de Keesom et Debye entre la molécule de soluté et les molécules voisines de solvant donne lieu à la contribution :

$$(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{Dip}} = B\pi_1^* \pi_2^* \quad (\text{III.10})$$

où π_1^* et π_2^* sont respectivement les paramètres solvatochromatiques de dipolarité / polarisabilité des molécules du solvant et de la molécule du soluté et B est une constante.

Enfin, la formation d'une liaison hydrogène entre la molécule de soluté et les molécules voisines de solvant implique une variation de l'énergie de Gibbs donnée par :

$$(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{HB}} = C\alpha_1\beta_2 + D\alpha_2\beta_1 \quad (\text{III.11})$$

où α_1 et α_2 représentent respectivement la capacité du solvant et du soluté à former une liaison hydrogène en cédant un électron (acidité) ; β_1 et β_2 sont respectivement la capacité du solvant et du soluté à former une liaison hydrogène en acceptant un électron (basicité).

Selon Taft et al [74,75], l'énergie molaire de solvation est égale à la somme de toutes ces contributions.

$$(\Delta G^{\text{solv}})_{\text{total}} = (\Delta G^{\text{solv}})_{\text{cav}} + (\Delta G^{\text{solv}})_{\text{reorg}} + (\Delta G^{\text{solv}})_{\text{DP}} + (\Delta G^{\text{solv}})_{\text{HB}} \quad (\text{III.12})$$

D'un point de vue thermodynamique, l'étude de la solvation pour un couple soluté-solvant implique la décomposition de l'énergie libre totale mise en jeu [76,77] en termes des contributions correspondant aux interactions de différentes natures.

L'hypothèse selon laquelle cette décomposition est linéaire conduit au développement de relations linéaires avec des paramètres susceptibles de quantifier les variations de l'énergie libre lors des changements d'état d'un système (LFER ou Linear Free Energy Relationships) [78,79,80].

Dans le modèle LFER proposé par Taft et al.:

$$(\Delta G^{\text{soliv}})_{\text{total}} = A\delta_1^2 \frac{V_2}{100} + B\pi_1^* \pi_2^* + C\alpha_1 \beta_2 + D\alpha_2 \beta_1 \quad (\text{III.13})$$

les paramètres π^* , α et β sont issus de mesures spectroscopiques [15, 16, 81].

Abraham et al [82,83] ont démontré que les paramètres π^* , α et β peuvent être déterminés à partir des mesures chromatographiques. Leur modèle se résume par l'équation générale suivante :

$$\text{Log(SP)} = c + rR^2 + s\pi^2_{\text{H}} + a\Sigma\alpha^2_{\text{H}} + b\Sigma\beta^2_{\text{H}} + l\log L^{16} \quad (\text{III.14})$$

où SP est une grandeur qui reflète les variations de l'énergie de Gibbs pendant des transformations chimiques ou des transitions de phases. L'expression III.14 est appelée Linear Solvation Energy Relationship (LSER). Elle est définie en mettant en jeu les paramètres correspondant au solvant-phase stationnaire (c , r , s , a , b et l) d'une part et d'autre part les paramètres qui caractérisent les solutés (R_2 , π_2^{H} , $\Sigma\alpha_2^{\text{H}}$, $\Sigma\beta_2^{\text{H}}$ et $\log L^{16}$).

III.3.2 Paramètres caractéristiques des solutés injectés et de la phase stationnaire

a) Paramètres caractéristiques des solutés

Abraham et al ont suggéré d'introduire dans l'équation III.14 Le paramètre L^{16} qui est le coefficient de partage d'Ostwald d'un soluté entre un gaz parfait sous la pression d'une atmosphère et à la température de 25°C dans le n-hexadécane.

$$L^{16} = \frac{\text{concentration du soluté dans l'hexadécane}}{\text{concentration du soluté dans la phase gazeuse}} \quad (\text{III.15})$$

Ce paramètre caractérise l'énergie de Gibbs de formation dans la cavité et les interactions de dispersion soluté-solvant.

La réfraction molaire MR dépend des forces de London et de Debye. Cette grandeur représente la polarisation électronique de la molécule. Pour soustraire la partie dispersive déjà prise en compte dans $\log L^{16}$, Abraham et al. ont défini l'excès de réfraction molaire R_2 [84] comme étant la réfraction molaire du soluté moins la réfraction molaire d'un alcane ayant le même volume.

$$R_2 = \text{MR}(\text{soluté}) - \text{MR}(\text{n-alcane ayant le même volume } V_x \text{ que le soluté})$$

où MR est la réfraction molaire définie par la relation de Lorentz-Lorentz

$$\text{MR} = V_x \frac{(\eta^2 - 1)}{(\eta^2 + 2)} \quad (\text{III.16})$$

où η est l'indice de réfraction d'un liquide à 20°C, V_x le volume calculé en supposant l'additivité de contributions de liaisons et d'atomes dans la molécule [85].

Le paramètre π_2^* a été mis en place pour caractériser la polarisabilité des molécules, et reformulé à l'aide d'une nouvelle échelle de dipolarité – polarisabilité, notée π_2^H , réalisée par chromatographie en phase gazeuse [86].

L'acidité α_2^H par liaison hydrogène, [87,88] ainsi que la basicité par liaison hydrogène, β_2^H , [87,89] ont été établies selon deux échelles réalisées en mesurant des constantes d'équilibre de complexation par liaisons hydrogène.

Les paramètres $\log L^{16}$, $\sum \alpha_2^H$, $\sum \beta_2^H$, R_2 et π_2^H d'un soluté peuvent être déterminés à partir des mesures chromatographiques. Abraham et al. ont estimé les paramètres $\log L^{16}$, $\sum \alpha_2^H$, $\sum \beta_2^H$, R_2 et π_2^H de nombreux composés. Les valeurs de ces paramètres peuvent être trouvées dans la littérature.

b) Paramètres caractéristiques de la phase stationnaire.

Les coefficients r, s, a, b et l sont complémentaires aux $R_2, \pi_2^H, \alpha_2^H, \beta_2^H$ et $\log L^{16}$ et reflètent les interactions entre le soluté et la phase stationnaire.

- r définit les interactions de la phase stationnaire avec les électrons π et les paires d'électrons du soluté;
- s définit les interactions dipôle/dipôle et dipôle induit/dipôle et mesure la polarité/polarisabilité de la phase stationnaire;
- a mesure la composante basique (accepteur de proton par liaison hydrogène) et présente une propriété complémentaire à l'acidité du soluté;
- b mesure la composante acide (donneur de proton par liaison hydrogène);
- l indique la capacité de la phase à séparer des membres d'une série homologue;

C'est une traduction chromatographique de l'énergie de cohésion des molécules de la phase stationnaire. Il exprime le travail effectué pour créer une cavité dans la phase stationnaire et la composante dispersive d'énergie d'interaction entre la phase stationnaire et le soluté.

La détermination des paramètres LSER d'une phase stationnaire se fait par l'injection de n solutés de référence permettant d'obtenir n équations de type :

$$\text{Log(SP)} = c + rR^2 + s\pi_2^H + a\sum \alpha_2^H + b\sum \beta_2^H + l\log L^{16}$$

Les paramètres c, r, s, a, b et l sont alors déterminées par régression linéaire multiple. Le choix des solutés doit permettre de caractériser les interactions liées aux différents coefficients du modèle LSER. Pour déterminer les 6 paramètres de la phase stationnaire par

une régression linéaire multiple, il est nécessaire d'obtenir les temps de rétention corrigés d'un nombre minimum de 15 solutés.

Cette procédure est appliquée à chacune des phases stationnaires sélectionnées. Dans le cas de notre étude les phases stationnaires des colonnes chromatographiques étaient constituées soit par les asphaltènes de pétrole soit par le pétrole brut.

III.3.3 Caractérisation des fluides

L'équation III.14 est utilisée pour caractériser les 6 bruts du pétrole ou fluides étudiés. Les coefficients c , r , s , a , b et l de fluides ont été obtenus par régression linéaire multiple de données de rétention de 24 solutés. Les paramètres LSER des solutés utilisés ont été rapportés dans la littérature [82] et sont donnés dans le tableau III.1.

Les valeurs de paramètres LSER des fluides obtenus à partir des mesures chromatographiques sont données dans le tableau III.2. Il est à noter que les fluides F1 et F2 sont fortement basiques et légèrement acides et que les fluides F3 et F4 sont légèrement basiques seulement.

Le caractère polaire de F1, F2 et F6 est prouvé par la valeur du paramètre de polarisabilité laquelle est deux fois aussi grande que celle des fluides F3, F4 et F5.

Les interactions dispersives sont décrites avec les paramètres r et l . Pour tous les fluides étudiés le paramètre l a des valeurs importantes. Cela n'est pas surprenant dans le cas d'un mélange d'hydrocarbures tel que le pétrole brut dans lequel les interactions de dispersion jouent un rôle essentiel.

On pourrait s'attendre à ce que la partie aromatique du fluide augmente sensiblement l'importance de ce terme.

Le fait que le paramètre r soit égal à zéro dans le cas de fluides pétroliers mérite une analyse plus approfondie.

Table III.1 Paramètres LSER des solutés utilisés pour caractériser les fluides pétroliers.

Solutés	R_2	π_2^H	$\Sigma\alpha_2^H$	$\Sigma\beta_2^H$	$\log L^{16}$
n-hexane	0	0	0	0	2.668
n-heptane	0	0	0	0	3.173
n-octane	0	0	0	0	3.677
n-nonane	0	0	0	0	4.182
cyclohexane	0.305	0.1	0	0	2.964
1-hexene	0.078	0.08	0	0.07	2.572
benzène	0.61	0.52	0	0.14	2.768
toluène	0.601	0.52	0	0.14	3.325
éthylbenzene	0.613	0.51	0	0.15	3.778
CH ₂ Cl ₂	0.387	0.57	0.1	0.05	2.019
CHCl ₃	0.425	0.49	0.15	0.02	2.48
CCl ₄	0.458	0.38	0	0	2.833
1-butanol	0.224	0.42	0.37	0.48	2.601
2-methyl-1-propanol	0.217	0.39	0.37	0.48	2.413
2-propanol	0.212	0.36	0.33	0.56	1.764
2-pentanone	0.143	0.68	0	0.51	2.755
méthyléthyl cétone	0.166	0.7	0	0.51	2.287
triéthylamine	0.101	0.15	0	0.79	3.04
pyridine	0.631	0.84	0	0.52	3.022
thiophene	0.687	0.57	0	0.15	2.819
nitropropane	0.242	0.95	0	0.31	2.894
trifluoroethanol	0.015	0.6	0.57	0.25	1.224
diethylether	0.041	0.25	0	0.45	2.015
1.4-dioxane	0.329	0.75	0	0.64	2.892

Tableau III.2 Descripteurs LSER des fluides pétroliers déterminés à 323K.

Fluide	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>l</i>
F1	-2.79	0	0.517	1.08	0.188	0.801
F2	-3.02	0	0.528	1.2	0.302	0.854
F3	-2.17	0	0.374	0.732	0	0.805
F4	-2.35	0	0.396	0.911	0	0.822
F5	-2.64	0	0.32	0.7	1.72	0.842
F6	-2.33	0	0.594	0.943	0.087	0.826

III.4 Paramètre de solubilité

III.4.1 Introduction

Eu égard à la stabilité des asphaltènes, le pétrole peut être traité comme un système pseudo-binaire contenant les asphaltènes et le reste du pétrole. Buckley et al [90] ont observé que le début de précipitation des asphaltènes a lieu à l'indice de réfraction caractéristique pour chaque combinaison huile/précipitant. Ils ont conclu que les forces de dispersion de London contrôlent la précipitation des asphaltènes. Cette approche est équivalente à la théorie de Hildebrand des solutions régulières qui a été souvent utilisée pour modéliser la précipitation des asphaltènes.

Les paramètres de solubilité des mélanges définis peuvent être calculés sur base des propriétés physico-chimiques des composés de mélange. Cependant, cette méthode n'est pas applicable dans le cas de mélanges complexes. Dans ce cas, on utilise souvent une méthode expérimentale qui consiste à noter la solubilité du soluté en fonction du paramètre de solubilité du solvant. Une autre méthode, souvent utilisée pour caractériser les polymères est basée sur les expériences de la chromatographie inverse en phase gazeuse. Dans ce cas, la matière à étudier est déposée dans une colonne chromatographique comme une phase stationnaire et son paramètre de solubilité est déduit des temps de rétention de solutés injectés dans la colonne. Dans cette étude deux méthodes (l'une utilisant les données du seuil de floculation et l'autre les données chromatographiques) étaient utilisées pour déterminer le paramètre de solubilité des asphaltènes dans le pétrole brut. Une comparaison des résultats obtenus à l'aide de ces deux méthodes permettra de valider l'utilisation de la théorie de Hildebrand à la modélisation des phénomènes de floculation d'asphaltènes.

III.4.2 Détermination de paramètres de solubilité de Hildebrand en utilisant les données du seuil de floculation

Les paramètres de solubilité obtenus en utilisant les données de seuil de floculation ont été calculés avec la méthode proposée par Donaggio et al.[91]. Ils sont appliqués au brut asphalténique. Quand les interactions des unités de monomères non voisines dans les asphaltènes polymériques sont répulsives, bien entendu qu'en présence d'un bon solvant les asphaltènes se trouvent dans la situation de non interaction. Cela se produit quand les interactions entre les unités monomériques et les molécules de solvant deviennent comparables. En présence de mauvais solvant, les unités de monomères s'interagissent entre elles et la contraction résultant fournit à la conformation compacte des agrégats lesquels pourraient floculer.

La floculation se produit quand la valeur du paramètre χ est de 0.5 (voir l'équation III.19) cela permet de calculer les paramètres de solubilité de brut pétrolier ainsi que des asphaltènes suivant l'équation ci-après :

$$(\delta_{Asph.} - \delta_{brut}) + (\Phi_{Toluene} + \Phi_{n-heptane}) \times \delta_{brut} = \sqrt{\frac{0.5RT}{v_1}} + (\Phi_{Toluene} \delta_{Toluene} + \Phi_{n-heptane} \delta_{n-heptane}) \quad (III.17)$$

où $\delta_{Asph.}$ et δ_{brut} sont respectivement les paramètres de solubilité des asphaltènes et de brut pétrolier après la floculation, et $\Phi_{Toluene}$ et $\Phi_{n-heptane}$ sont les fractions molaires du toluène et de n-heptane et v_1 le volume molaire de mélange de solvants.

En effet, Selon la théorie de Hildebrand, le paramètre de solubilité du mélange de deux liquides mutuellement solubles est proportionnel à la fraction volumique de chaque liquide et est donné par l'expression suivante :

$$\delta_{brut} = \left(\frac{\Phi_{brut} \delta_{brut} + \Phi_{Asph.} \delta_{Asph.}}{\Phi_{brut} + \Phi_{Asph.}} \right) \quad (III.18)$$

où $\Phi_{Asph.}$ et Φ_{brut} sont respectivement les fractions molaires des asphaltènes et des bruts pétroliers après floculation des asphaltènes.

La méthode de Donaggio permet d'estimer le paramètre de solubilité du brut de pétrole (sans asphaltènes) et des asphaltènes dissous dans le brut. Ces estimations de paramètres de solubilité des fluides étudiés sont regroupés dans le tableau III.5.

III.4.3 Détermination de paramètres de solubilité de Hildebrand en utilisant les données chromatographiques

Le paramètre de solubilité peut être déterminé à partir de données obtenues par la chromatographie inverse. Dans ce cas le paramètre χ de Flory est établi à l'aide de l'équation III.19 utilisant le volume spécifique de rétention du soluté. Ainsi le paramètre de solubilité de la phase stationnaire, δ_2 peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{x_{12}^\infty}{V_1} \right) = \left(\frac{2\delta_2}{RT} \right) \delta_1 - \frac{\delta_2^2}{RT} \quad (\text{III.19})$$

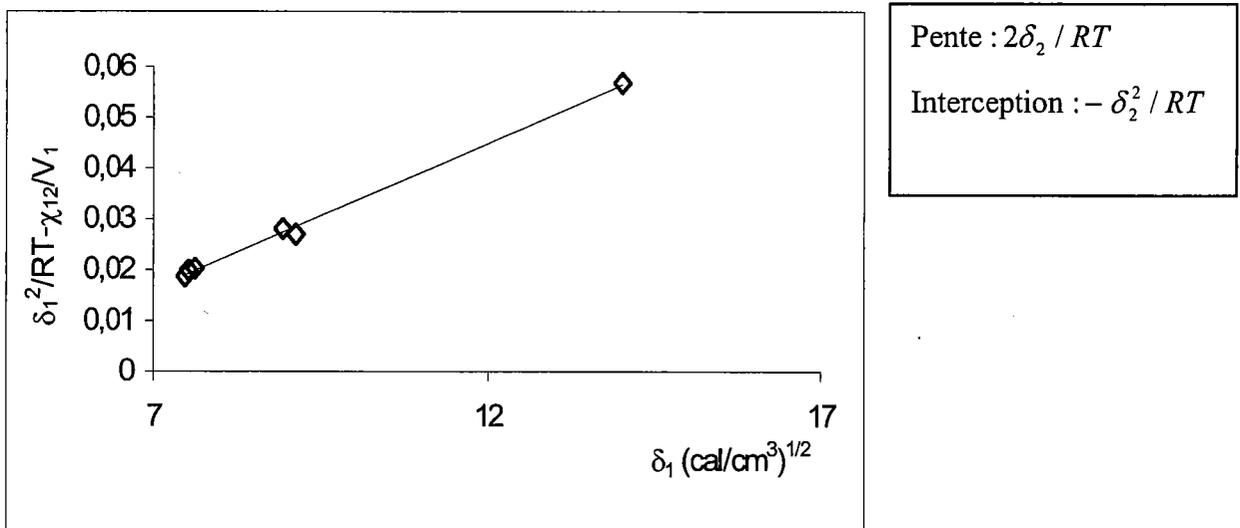


Figure III.1 Détermination de paramètre de solubilité du fluide F1 à partir de l'équation III.19

Pour une série de solutés nous obtenons une ligne droite de pente $2\delta_2 / RT$ et une ordonnée à l'origine $-\delta_2^2 / RT$. Si les valeurs du paramètre de solubilité, δ_2 , obtenues de la pente et de l'ordonnée concorde il est légitime de considérer que le modèle choisi décrit correctement le système.

A titre d'exemple, nous montrons sur la figure III.1, les résultats de traitements des mesures chromatographiques effectuées avec le fluide F1.

Le paramètre de solubilité du brut pétrolier était calculé à partir de l'équation III.19 utilisant les résultats obtenus avec les 8 solutés de différentes polarités.

Le volume de rétention spécifique V_g^0 , le coefficient d'activité de fraction massique Ω_1^∞ , l'énergie libre molaire partielle du mélange ΔG_1^∞ , et les coefficients d'interaction de soluté χ_{12}^∞ obtenus avec différents solutés sont donnés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 Volume spécifique V_g^0 (cm³/g), coefficient d'activité Ω_1^∞ , énergie libre molaire partielle de mélange, ΔG_1^∞ (kcal/mol) et le coefficient d'interaction de Flory-Huggins χ_{12}^∞ des fluides F1 et F2 déterminés à 323K.

Soluté	1				2			
	V_g^0	Ω_1^∞	ΔG_1^∞	χ_{12}^∞	V_g^0	Ω_1^∞	ΔG_1^∞	χ_{12}^∞
Toluène	266.71	7.473	54.03	0.1957	236.07	8.442	57.31	0.2055
n-heptane	109.93	10.805	63.94	0.3246	95.51	12.435	67.71	0.353
n-octane	281.12	9.317	59.96	0.1944	246.88	10.609	63.45	0.2121
n-nonane	690.2	9.741	61.15	0.2638	627.12	10.721	63.73	0.2474
Butanol	194.62	34.587	95.2	1.6142	192.82	34.91	95.45	1.5113
Benzène	95.51	8.284	56.8	0.3181	82.9	9.545	60.61	0.3475
Triéthylamine	122.54	16.308	75	0.8128	421.69	4.739	41.8	-0.5352
Pyridine	295.54	26.404	87.94	1.5969	299.14	26.086	87.62	1.4725

Tableau III.5 Paramètres de solubilité δ_2 des fluides pétroliers (Kcal/cm³)^{1/2}, δ_2^a déterminé à l'aide de l'équation III.19 à partir des données chromatographiques à 323K, δ_2^b calculé à partir du seuil de floculation des asphaltènes mesuré à 298K et δ_{asp}^D des asphaltènes.

Fluide	Interception	Pente	δ_2 interception	δ_2 pente	δ_2^a	δ_2^b	δ_{asp}^D
1	-0.02452	0.00579	8.12	7.78	7.95	8.12	15.6
2	-0.02526	0.0059	8.24	7.93	8.08	8.19	15.4
3	-0.03191	0.00804	9.26	10.8	10.03	10.37	15.7
4	-0.03088	0.00788	9.11	10.58	9.84		-
5	-0.03088	0.00788	9.11	9.81	8.98	8.32	16.0
6	-0.024335	0.007626	8.15	9.63	10.21		16.1

II.4.4 Le paramètre de solubilité des asphaltènes obtenus avec différentes quantités de n-heptane

Nous avons utilisé la chromatographie inverse pour déterminer les paramètres de solubilité des asphaltènes déposés à partir de brut pétrolier. Les résultats sont présentés dans le tableau III.6. Il peut être observé que la valeur de $\delta_{Asph.}^{IC}$ décroît avec l'augmentation de la quantité de n-heptane (Tableau III.7). Ce rapport est linéaire comme présenté dans la figure III.2. Quand la ligne droite présentée dans la figure est extrapolée à la quantité de n-heptane correspondant au seuil de floculation de brut pétrolier F5, on trouve que la valeur de paramètre de solubilité correspondant à cette concentration est $14.6(\text{Kcal/cm}^3)^{1/2}$. Cette valeur peut être comparée avec la valeur obtenue utilisant les données de seuil de floculation et le modèle Donaggio qui est $\delta_{Asph.}^D = 15.6 (\text{Kcal/cm}^3)^{1/2}$. Vu la différence considérable de température entre deux expériences, il est légitime de considérer que les résultats obtenus avec ces deux méthodes soient similaires. Cette conclusion est importante pour la compréhension du processus de floculation. En effet, les valeurs similaires des paramètres de solubilité des asphaltènes dans la solution et à l'état déposé indiquent que la floculation n'implique pas nécessairement le changement d'état des agrégats des asphaltènes. Une décroissance de la valeur du paramètre de solubilité avec l'augmentation de la quantité de n-heptane peut être interprétée comme une confirmation de l'hypothèse selon laquelle les molécules de n-heptane participent à la formation des agrégats des asphaltènes.

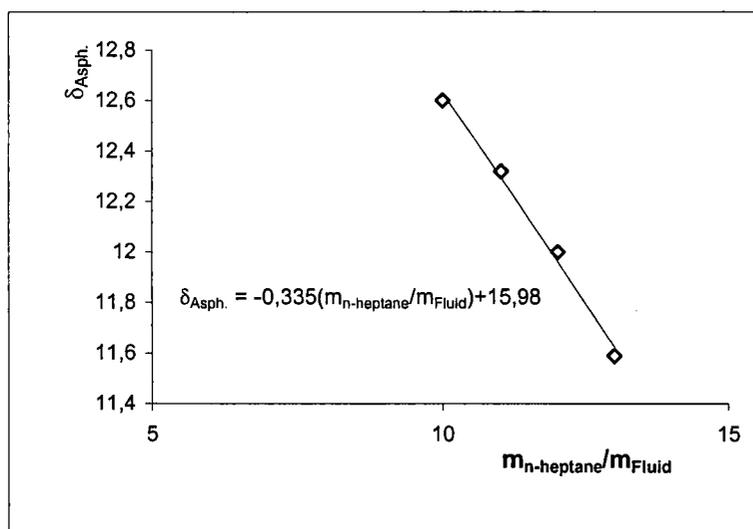


Figure III.2 Le paramètre de solubilité des asphaltènes $\delta_{Asph.}$ en fonction du rapport de la quantité de n-heptane ($m_{n\text{-heptane}}/m_{\text{brut}}$) utilisée pour provoquer la floculation

Nous avons également déterminé les paramètres LSER des asphaltènes obtenus par fractionnement du fluide F5 avec des différentes quantités de n-heptane. Le but de cette étude

était de déterminer l'influence de la quantité de n-heptane sur les propriétés physico-chimiques d'asphaltènes.

Tableau III.6 Descripteurs LSER d'asphaltènes issus de différents fractionnements du fluide F5.

Asphaltènes provenant de F5:	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>l</i>	δ_2
4VFluide-6VToluène-10VC7	-3.63	0	0.60	1.060	0.100	0.920	12.04
4VFluide-6VToluène-11VC7	-3.02	0	0.590	0.998	102	0.830	11.80
4VFluide-6VToluène-12VC7	-3.04	0	0.623	1.160	0.109	0.804	12.10
4VFluide-6VToluène-13VC7	-2.94	0	0.580	0.980	0.090	0.820	12.01

Tableau III.7 Les descripteurs LSER et le paramètre de solubilité des asphaltènes à 323K $\delta_{Asph.} (Kcal/cm^3)^{1/2}$ obtenus à partir de brut pétrolier F1 déterminé.

Brut F1+ 6 volumes de toluène	<i>c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>l</i>	δ_2
10 volumes C7	-3.63	0	0.60	1.060	0.100	0.920	12.60
11 volumes C7	-3.02	0	0.590	0.998	102	0.830	12.32
12 volumes C7	-3.04	0	0.623	1.160	0.109	0.804	12.00
13 volumes C7	-2.94	0	0.580	0.980	0.090	0.820	11.59

Les tableaux ci-dessus montrent que la quantité de n-heptane utilisée pour provoquer la floculation change très peu les paramètres LSER des asphaltènes.

La polarité de toutes les fractions reste inchangée (paramètres *s*, *a* et *b*) tandis que le paramètre *l* diminue légèrement avec l'augmentation du volume de n-heptane. Ainsi, les asphaltènes du pétrole brut F5 issus de différents fractionnements ont des propriétés physico-chimiques similaires.

Les changements de propriétés physico-chimiques d'asphaltènes dus au fractionnement sont mieux cernés par le paramètre de solubilité. Ces résultats indiquent tout simplement que le changement des propriétés d'asphaltènes est trop faible pour être exprimé à l'aide de 6 paramètres LSER significatifs.

III.4.5 Utilisation des résultats de la chromatographie inverse pour caractériser la floculation des asphaltènes

III.4.5.1 Prédiction du seuil de floculation des bruts pétroliers utilisant le paramètre de solubilité de Hildebrand

Selon la figure III.3, les concentrations de solvant ($m_{\text{toluène}}/m_{\text{brut}}$) et des antisolvants ($m_{\text{n-heptane}}/m_{\text{brut}}$) sont linéairement corrélés pour un fluide donné. Se basant sur ces résultats, nous avons observé que pour une corrélation empirique, il était possible d'établir une forme linéaire générale en vue d'évaluer les conditions du seuil de floculation. Comme il est montré dans la figure III.4, tous les points expérimentaux obtenus avec quatre bruts pétroliers peuvent être représentés par l'unique ligne droite passant par l'origine de graphique.

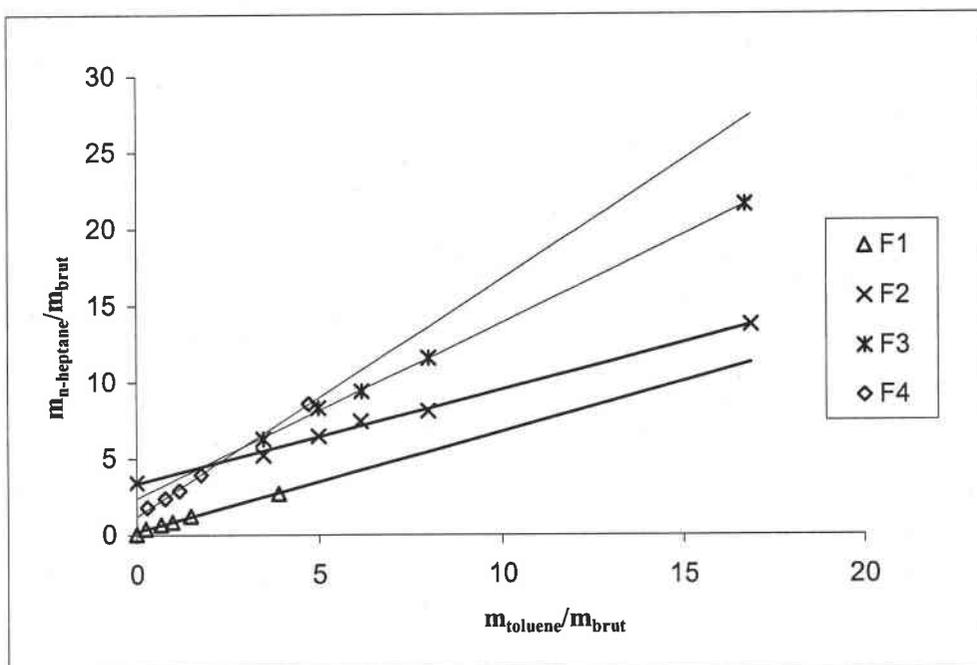


Figure III.3 Les données de seuil de floculation de bruts pétroliers F1, F2, F3 et F4

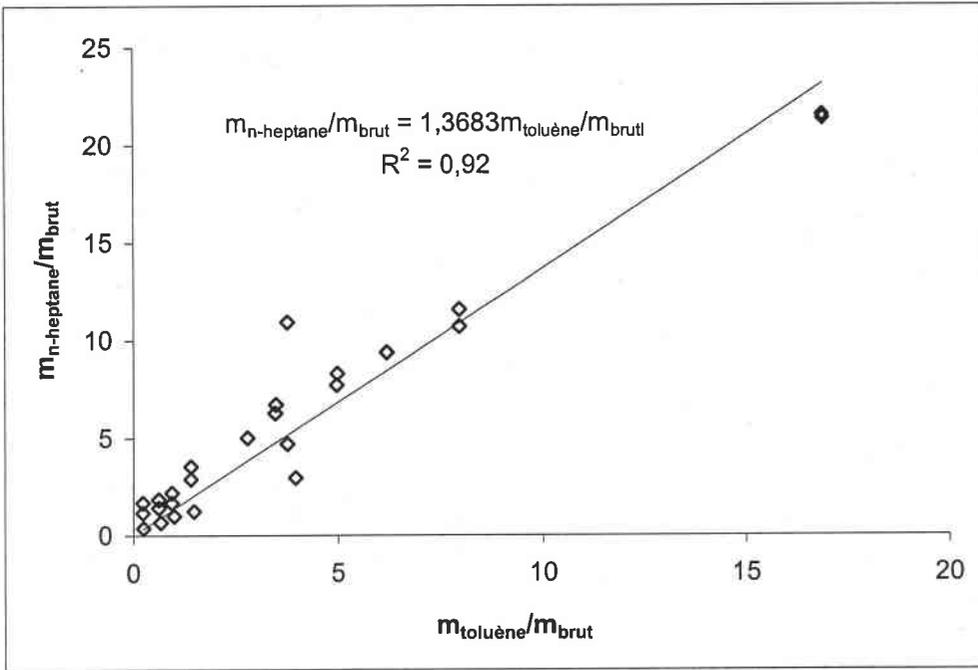


Figure III.4 Seuil de floculation de différents pétroles bruts

L'équation correspondante est la suivante :

$$\frac{m_{n\text{-heptane}}}{m_{\text{brut}}} = 1,3683 \frac{m_{\text{toluene}}}{m_{\text{brut}}} \quad (\text{III.20})$$

$$d. = 1.14; r^2 = 0.920$$

Etant donné que le coefficient de régression est de 0,92, nous admettons que l'équation III.20 est importante et exprime qualitativement le rapport entre les quantités de solvant et antisolvant au seuil de floculation. Suivant ces résultats, le seuil de floculation se produit à un rapport constant entre le solvant et l'antisolvant pour tous les bruts pétroliers étudiés. Dans la corrélation suivante, nous avons proposé de différencier les bruts pétroliers avec leurs paramètres de solubilité. La meilleure relation donnant la composition du seuil de floculation en fonction de paramètre de solubilité de brut pétrolier était donnée par:

$$\frac{m_{n\text{-heptane}}}{m_{\text{brut}}} = \frac{m_{\text{toluene}}}{m_{\text{brut}}} \frac{\rho_{n\text{-heptane}}}{\rho_{\text{toluene}}} \left[\frac{\delta_{\text{toluene}} - 7.96}{7.96 - \delta_{n\text{-heptane}}} \right] + \frac{\rho_{n\text{-heptane}}}{\rho_{\text{brut}}} \left[\frac{7.96 - 1.09\delta_{\text{brut}}}{\delta_{n\text{-heptane}} - 7.96} \right] \quad (\text{III.21})$$

$$s.d. = 0.610; r^2 = 0.965$$

L'équation III.21 était établie avec les données de seuil de floculation de 5 bruts pétroliers dilués dans le toluène. Les résultats de floculation obtenus avec différents bruts pétroliers représentaient une série de lignes droites parallèles. Ce modèle permet d'évaluer la concentration de seuil de floculation avec une déviation moyenne de 16%. Ce résultat est loin de la précision expérimentale mais il ne peut pas être amélioré en utilisant une corrélation

basée sur le seul paramètre de solubilité. L'équation III.21 pourrait être présentée sous forme équivalente suivante :

$$\delta_{\text{floc}} = \delta_{\text{C7}} \Phi_{\text{C7}} + \delta_{\text{toluene}} \Phi_{\text{toluene}} + \delta_{\text{brut}} \Phi_{\text{brut}} = 7.96 - 0.09 \delta_{\text{brut}} \Phi_{\text{brut}} \quad (\text{III.22})$$

L'équation III.22 montre que les bruts pétroliers très dilués flocculent à la valeur constante de paramètre de solubilité de mélange. La corrélation de seuil de floculation donnée dans cette équation pourrait être considérée comme une évaluation qualitative de la propension de brut pétrolier à flocculer. Dans certains cas, il permet l'estimation quantitative du seuil de floculation.

III.4.5.2 Relation entre le paramètre de solubilité de Hildebrand et la description LSER

L'équation permettant de d'établir la relation entre le paramètre de solubilité de Hildebrand et les paramètres LSER est donnée par la relation suivante :

$$\delta_2 = 18.524 \times 1 - 6.343 \times a \quad (\text{III.23})$$

$$r^2 = 0.938$$

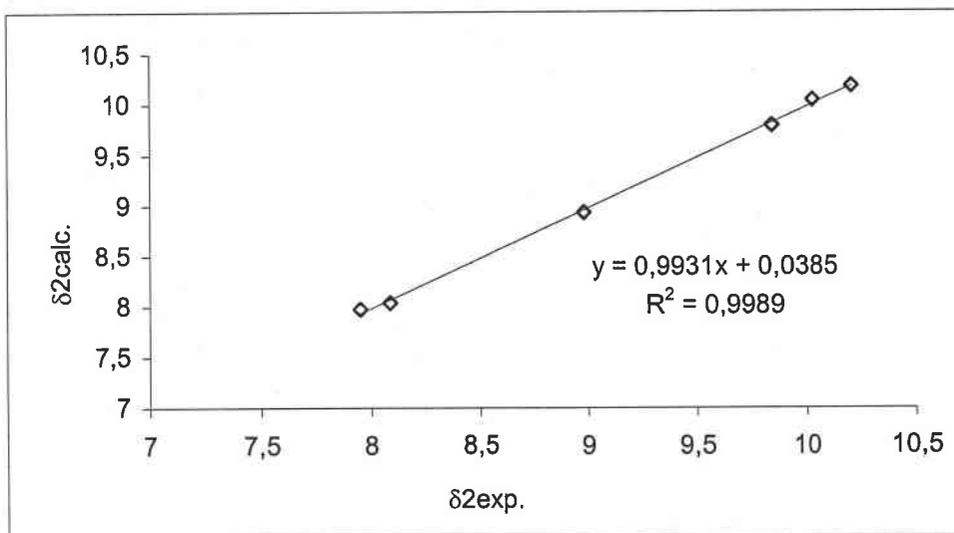


Figure III.5 Estimation du paramètre de solubilité à partir du modèle LSER

L'équation III.23 montre que le paramètre de solubilité est déterminé principalement avec les interactions de dispersion et la basicité de la liaison hydrogène.

Ceci confirme l'hypothèse selon laquelle la floculation des asphaltènes est principalement dépendant de l'équilibre de la force dispersive dans le brut pétrolier. La basicité de la liaison hydrogène exprimée par le paramètre a , fait diminuer le paramètre de solubilité et augmente la stabilité de fluide par rapport à la floculation.

III.5 Discussion

Le paramètre de solubilité du brut pétrolier a été calculé à partir de l'équation III.19 utilisant les résultats chromatographiques obtenus avec les solutés de différentes polarités. Les valeurs de ce paramètre sont données dans le tableau III.5. Dans le même tableau les paramètres de solubilité obtenus avec les expériences de floculation pour les bruts F1, F2 et F3 et F5 sont rapportés.

Dans le cas des fluides F1, F2 et F5 les valeurs de paramètre de solubilité obtenues à partir de la pente et de l'interception de la ligne droite de l'équation III.19 convergent ce qui justifie l'utilisation de la méthode de détermination de δ montrée dans la figure III.1. Pour les bruts F3, F4 et F6 l'accord est moins satisfaisant. Cependant, les valeurs moyennes de δ concordent bien avec les valeurs obtenues à partir des données de seuil de floculation. Il faut noter que les fluides F1, F2 et F5 ont une capacité à former une liaison hydrogène avec un donneur d'électrons, paramètre b dans le tableau III.2, nettement supérieur à d'autres fluides.

Un bon accord obtenu entre les résultats chromatographiques et les expériences de floculation laissent croire que le paramètre de solubilité de brut pétrolier déterminé par la méthode proposée dans ce travail peut être utilisée pour prédire le seuil de floculation des asphaltènes. De plus, les valeurs similaires de paramètre de solubilité des asphaltènes ont été trouvées avec deux méthodes en dépit de différences de l'état des asphaltènes. Les valeurs similaires de paramètres de solubilité suggèrent que l'état physique des asphaltènes ne change pas durant la transition solution-précipité.

Le modèle LSER permet de bien appréhender la nature chimique des asphaltènes. Il permet également de quantifier des forces moléculaires impliquées dans le processus de floculation. La relation entre les paramètres de solubilité de Hildebrand et les paramètres LSER a été établie. Il a été démontré que le paramètre de solubilité est déterminé principalement par les interactions de dispersion et la basicité de la liaison hydrogène. Malgré que, l'acidité et la basicité d'un brut pétrolier jouent un second rôle, elles ne peuvent pas pour autant être négligées.

Un des résultats de cette étude est la validation des théories de Hildebrand appliquées au phénomène de floculation d'asphaltènes.

Nous avons également utilisé la chromatographie inverse pour caractériser les fractions d'asphaltènes obtenues par précipitation avec le taux croissant n-heptane/brut de pétrole; il s'avère que l'augmentation de ce taux entraîne une diminution du paramètre de solubilité des asphaltènes déposés.

F3, F4 et F6 l'accord est moins satisfaisant. Cependant, les valeurs moyennes de δ concordent bien avec les valeurs obtenues à partir des données de seuil de floculation. Il faut noter que les fluides F1, F2 et F5 ont une capacité à former une liaison hydrogène avec un donneur d'électrons, paramètre b dans le tableau III.2, nettement supérieur à d'autres fluides.

Un bon accord obtenu entre les résultats chromatographiques et les expériences de floculation laissent croire que le paramètre de solubilité de brut pétrolier déterminé par la méthode proposée dans ce travail peut être utilisée pour prédire le seuil de floculation des asphaltènes. De plus, les valeurs similaires de paramètre de solubilité des asphaltènes ont été trouvées avec deux méthodes en dépit de différences de l'état des asphaltènes. Les valeurs similaires de paramètres de solubilité suggèrent que l'état physique des asphaltènes ne change pas durant la transition solution-précipité.

Le modèle LSER permet de bien appréhender la nature chimique des asphaltènes. Il permet également de quantifier des forces moléculaires impliquées dans le processus de floculation. La relation entre les paramètres de solubilité de Hildebrand et les paramètres LSER a été établie. Il a été démontré que le paramètre de solubilité est déterminé principalement par les interactions de dispersion et la basicité de la liaison hydrogène. Malgré que, l'acidité et la basicité d'un brut pétrolier jouent un second rôle, elles ne peuvent pas pour autant être négligées.

Un des résultats de cette étude est la validation des théories de Hildebrand appliquées au phénomène de floculation d'asphaltènes.

Nous avons également utilisé la chromatographie inverse pour caractériser les fractions d'asphaltènes obtenues par précipitation avec le taux croissant n-heptane/brut de pétrole; il s'avère que l'augmentation de ce taux entraîne une diminution du paramètre de solubilité des asphaltènes déposés.

Chapitre IV : L'étude des propriétés colloïdales cinétiques d'agrégation des asphaltènes de bruts pétroliers par la méthode de diffusion dynamique de la lumière

IV.1 Introduction

Le comportement rhéologique non-Newtonien des systèmes de pétrole (spécialement ceux avec une grande quantité d'asphaltènes et paraffines) suggère la présence des structures mésoscopiques supramoléculaires. Cette hypothèse a été également confirmée par nos études sur la masse volumique et les propriétés thermiques des fluides pétroliers. Il est généralement admis que la formation de ces structures mésoscopiques est d'une manière ou d'une autre associée avec les asphaltènes.

Cependant, la nature physique de ces structures n'est pas bien connue. Les méthodes basées sur la dispersion du rayonnement ont été utilisées pour étudier le phénomène d'agrégation des asphaltènes dans le brut pétrolier. Ravey et Espinat [92] ont initié l'étude des agrégats asphalténiques à l'aide de la diffusion des neutrons. L'utilisation des méthodes basées sur la diffusion de la lumière pour étudier les agrégats d'asphaltènes [93] pose des problèmes techniques liés à une forte absorption du rayonnement par les composés du pétrole. Les travaux publiés dans ce domaine [72] utilisent une méthode élaborée pour le milieu optiquement dense qui consiste à traiter la lumière réfléchie de l'échantillon.

Nous avons décidé d'utiliser la technique de dispersion dynamique de la lumière pour étudier la taille d'agrégation d'asphaltènes dans des solutions très diluées des bruts pétroliers. En effet, il a été récemment démontré [94] que l'agrégation des asphaltènes dépend essentiellement du rapport solvant/floculant et non de la concentration du brut dans l'échantillon. Ainsi, nous espérons que nos résultats obtenus dans le domaine de très fortes dilutions peuvent être utilisés pour interpréter le comportement des pétroles bruts.

IV.2 Appareillage et Principe

IV.2.1 Appareillage

Nous avons utilisé un spectrogoniomètre 4700 fabriqué par la société Malvern avec une source de lumière, un laser rouge de 35mW (He-Ne, longueur d'ondes de 632.8nm.) permettant d'effectuer les mesures de tailles de particules dans l'intervalle 3nm - 5 μ m. Le laser est équipé d'un filtre spatial et d'une optique de focalisation du faisceau au milieu de la

cellule. Le photomultiplicateur est placé sur le goniomètre afin d'obtenir un angle d'incidence variable de 8 à 150°.

Le dispositif expérimental utilisé pour nos mesures est montré sur la figure IV.1.

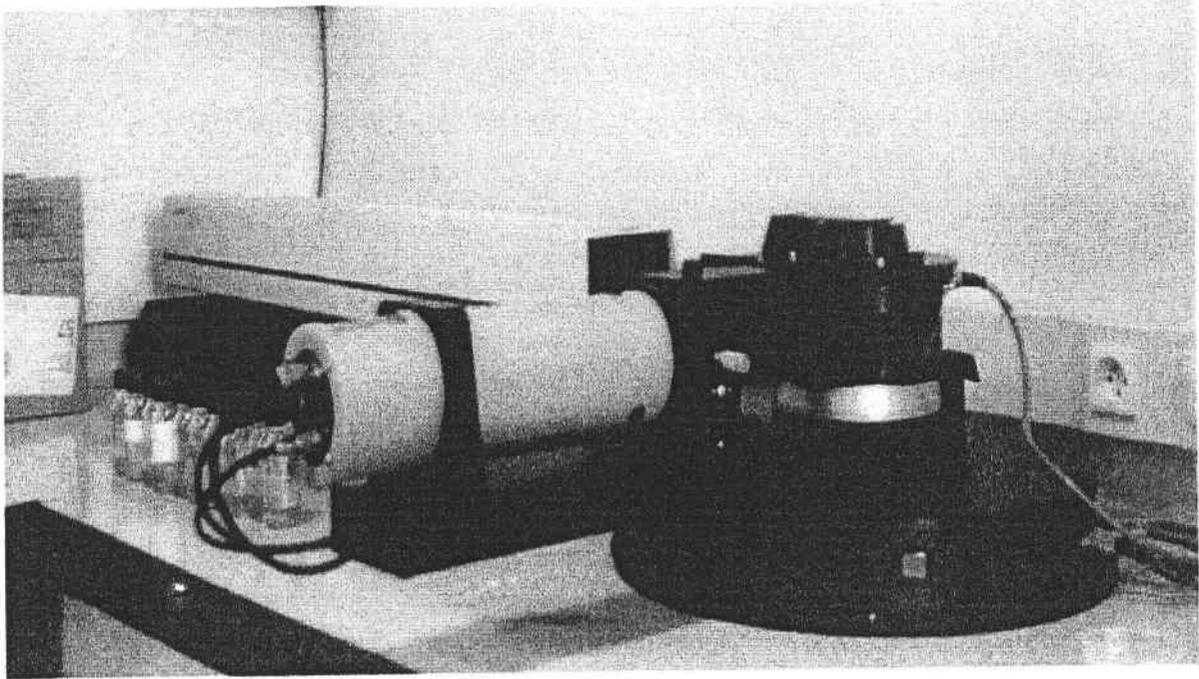


Figure IV.1 Le granulomètre

IV.2.2 Les sous ensembles du granulomètre

a) Le photomultiplicateur

Le photomultiplicateur permet d'intensifier le signal optique provenant de l'échantillon et de le transformer en signal électrique.

b) Le goniomètre

On positionne de façon générale à 90° mais il peut être intéressant de faire tourner le goniomètre pour enregistrer les intensités en fonction de l'angle.

On ne peut pas descendre en dessous d'un angle de 8°. La raison qui pousse à changer l'angle est que certaines particules vont avoir une intensité maximum à un angle différent de 90°, on diminuera ainsi l'erreur sur la mesure.

La zone observée par le photomultiplicateur à l'aide d'une petite ouverture doit être représentative pour un échantillon <<gros>> ou polydispersé.

c) La cellule de mesure

La mesure de taille par corrélation des photons concerne des particules en suspension (dans un liquide dans notre cas).

Les particules ne doivent pas avoir des mouvements autres que ceux dus à l'agitation thermique, sinon la mesure ne sera pas possible (exemple : mouvement dû à la sédimentation).

d) Corrélation numérique ou notion d'auto-corrélation.

Pour avoir une bonne corrélation, on limite la zone d'ouverture à une petite fenêtre dans laquelle on pourra détecter les mouvements et ainsi obtenir des informations liées à la taille à partir du mouvement Brownien plus ou moins rapide.

e) Fonctionnement du corrélateur.

Le corrélateur est un comparateur des signaux à deux instants t et $t+\delta t$. On cherche une relation entre les deux signaux afin qu'ils soient bien corrélés et que les informations obtenues soient exploitables. La corrélation va décroître de façon exponentielle. On obtient cette fonction de la manière suivante :

$$G(\tau) = \sum I(t)^* I(t + \delta t)$$

où

$G(\tau)$: fonction de corrélation

I : intensité diffusée par les particules

τ : temps d'échantillonnage

Remarques :

- les particules doivent être en suspension durant la mesure. Il faut éviter les phénomènes de sédimentation qui se superposent aux mouvements Browniens et rend la mesure inexploitable;
- il faut éviter la présence des particules parasites dans le système;
- la température doit être fixée durant la mesure. La viscosité si elle est trop importante, peut poser des problèmes en faisant diminuer les mouvements Brownien;

IV.3 Principe

La spectroscopie de Photon-corrélation est généralement employée pour déterminer la taille des nanoparticules dans une suspension en mesurant la dynamique des fluctuations d'intensité de la lumière dispersée [93]. Le signal mesuré correspond aux fluctuations de la lumière diffusée lesquelles dues aux mouvements Browniens des particules. On obtient une fonction d'auto-corrélation par traitement du signal au corrélateur numérique. Cette fonction représente la probabilité de trouver une particule au même point et à deux instants t et $t+\tau$ ainsi plus la particule est grosse, plus cette probabilité est grande. La fonction d'auto-corrélation permet d'accéder à la répartition granulométrique des particules présentes dans le système. Le logiciel de l'appareil laisse le choix entre les différentes méthodes de traitement de la fonction d'auto-corrélation :

- méthode des cumulants (distribution monomodale);
- méthode exponentielle (distribution multimodale);
- traitement multiangle (distribution avec population anisotropique);
- méthode de Contin;

IV.4 Matériels et expériences

La méthode granulométrique peut être utilisée uniquement dans le cas des solutions diluées. Comme les produits contenus dans le pétrole brut absorbent fortement la lumière, les échantillons étudiés doivent être très dilués. Ainsi, les échantillons de pétrole ont été dissous dans un solvant mixte contenant le toluène et n-heptane.

Une solution mère avait été préparée par dissolution de 2g de fluide pétrolier dans 200ml de toluène. A partir de cette solution mère, nous avons préparé des échantillons en rajoutant différentes quantités de n-heptane.

Nous avons effectué deux types de mesures :

- distribution de tailles d'asphaltènes;
- cinétiques d'agrégation des asphaltènes;

IV.5 Résultats et discussion

Nous espérons que nos résultats obtenus dans le domaine de très forte dilution peuvent être utilisés pour interpréter les phénomènes d'agrégation dans les pétroles bruts.

IV.5.1 Etude des tailles d'agrégats restant en solution après la floculation

Systèmes {Pétrole brut + toluène + n-heptane}.

Après les ajouts de n-heptane, les échantillons ont été équilibrés pendant 24h et filtrés sur un filtre de $0.45\mu\text{m}$. La taille moyenne des agrégats restant en solution en fonction de la proportion de n-heptane est montrée sur la figure IV.2.

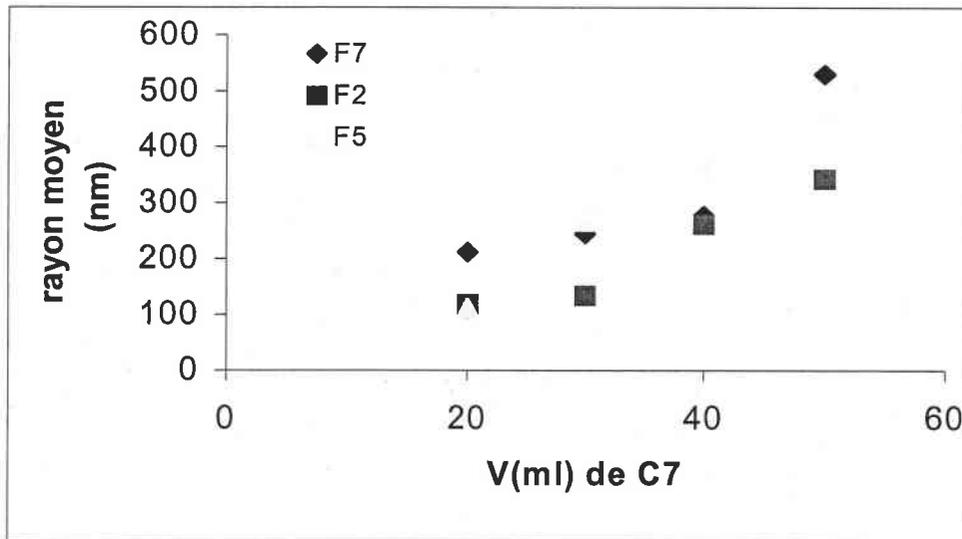


Figure IV.2 Rayon moyen des agrégats des asphaltènes

Pour tous les fluides étudiés nous observons une considérable augmentation de la taille moyenne des agrégats d'asphaltènes en fonction du volume de n-heptane ajouté.

IV.5.2 Etude de la cinétique de formation des agrégats

Les figures IV.3 et IV.4 montrent que les courbes cinétiques d'agrégation sont caractéristiques des pétroles bruts étudiés; cependant, il apparaît une stabilisation de taille d'agrégats après 2 – 6 minutes avec une taille moyenne d'environ 400nm pour les bruts pétroliers F2, F5, F6 étudiés. Dans le cas de fluide F1 l'agrégation croît rapidement après 2 minutes et les asphaltènes commencent à flocculer.

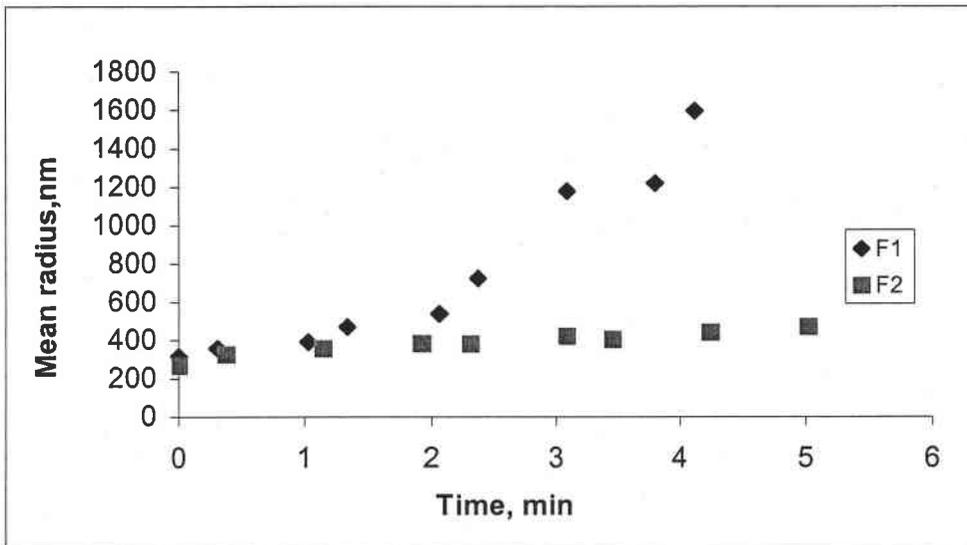


Figure IV.3 Rayon moyen des agrégats des asphaltènes pour 40ml de n-heptane

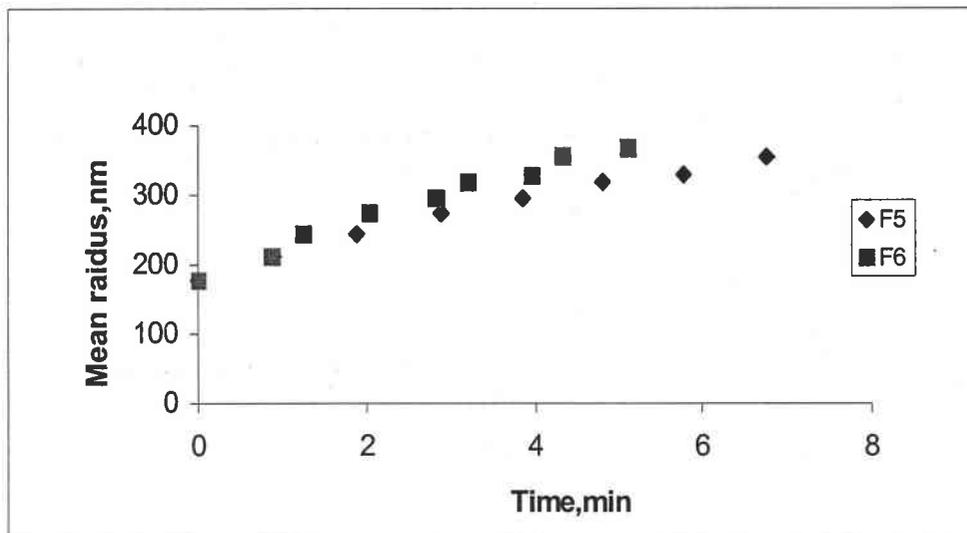


Figure IV.4 Rayon moyen des agrégats des asphaltènes pour 30ml de n-heptane

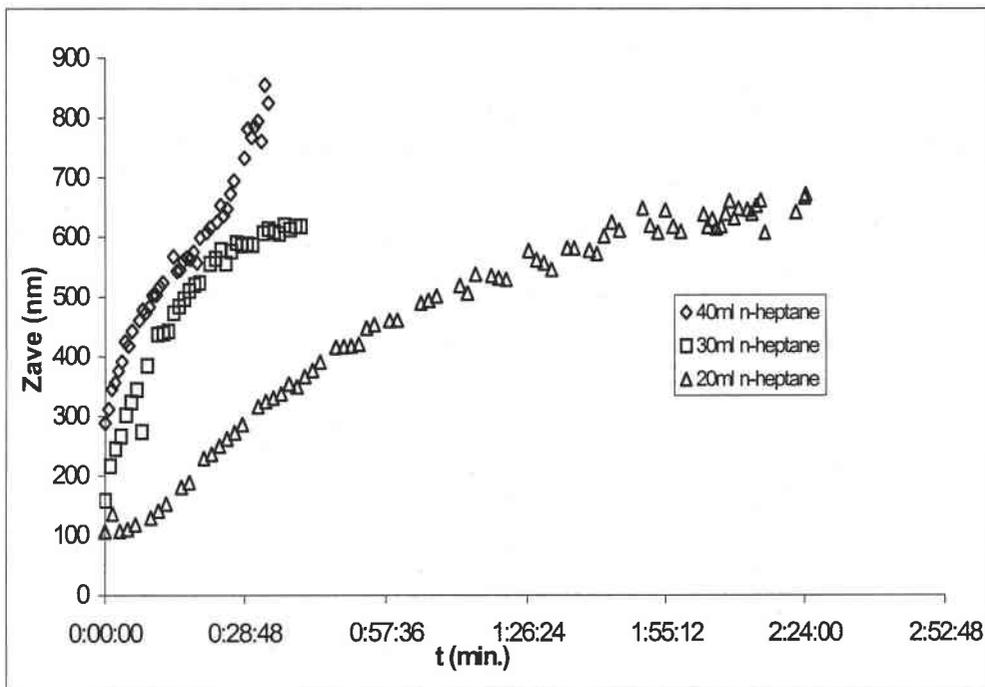


Figure IV.5 Rayon moyen d'agrégats d'asphalthènes du brut F6 en fonction de temps dans le mélange {toluène + n-heptane }

Une étude systématique effectuée avec le F6 (Figure IV.5) montre que pour les quantités de n-heptane en dessous du seuil de floculation l'agrégation progresse jusqu'à une taille de l'ordre de 500 – 600nm, après, les agrégats formés deviennent stables ou évoluent lentement avec le temps.

Cependant, la cinétique et le mécanisme d'agrégation diffèrent d'un brut à l'autre. Dans tous les cas étudiés on observe une accélération de l'agrégation induite par l'augmentation de la quantité de n-heptane dans la solution. La quantité de n-heptane ajoutée augmente également la vitesse de floculation.

IV.5.3 Etude cinétique en fonction de la température

Une augmentation de la température entre 25 et 50°C augmente la vitesse d'agrégation. Cette augmentation est caractéristique pour les cinétiques des processus limités par la diffusion.

L'augmentation de la température (Figure IV.6) augmente la vitesse d'agrégation jusqu'à la température de 50°C. Mais pour la température de 60°C on observe un ralentissement.

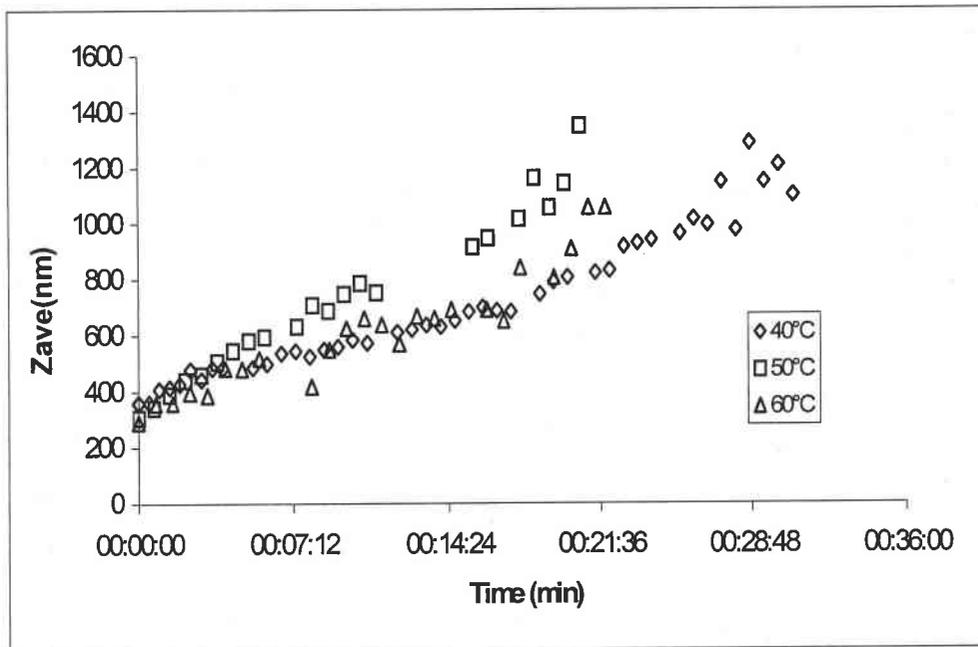


Figure IV.6 Rayon moyen d'agrégats d'asphalthènes du brut F6 en fonction de temps et de la température dans le mélange {toluène + n-heptane}

Cependant, à des températures plus élevées la croissance d'agrégats diminue. Cette observation peut indiquer que l'énergie de cohésion d'agrégats est de l'ordre de l'énergie thermique. Ainsi, les agrégats de grande taille qui augmente leurs dimensions jusqu'à la floculation se caractérisent après par une énergie de cohésion très faible. Cette observation qui concorde avec les résultats d'autres mesures (les variations de la tensions superficielles et la densité du brut en fonction de la température) doit être confirmée par des résultats obtenus avec d'autres fluides pétroliers.

IV.6 Conclusion

Nous avons étudié les dimensions colloïdales et les cinétiques d'agrégation des asphaltènes contenus dans différents pétroles bruts par la méthode de la diffusion de la lumière. Nous avons montré que le phénomène d'agrégation dépend essentiellement du rapport solvant/floculant. Il s'ensuit que plus le rapport de dilution augmente, plus les micelles s'agglomèrent, augmentant ainsi la taille des particules des asphaltènes. Par ailleurs, l'augmentation de la température accélère la cinétique jusqu'à 50°C et après cette température, elle ralentit; nous interprétons ce phénomène comme étant la preuve de l'existence de deux contributions opposées: celle d'une augmentation normale de cinétique due à la température et d'une diminution de nombre de liaisons spécifiques responsables de la formation d'agrégats. ceci suggère que les asphaltènes ne sont pas agrégés par empilement de structures aromatiques mais par la formation de liaisons hydrogène fortement directionnelles.

Les courbes cinétiques que nous avons obtenues dans le cas de solutions très diluées ressemblent beaucoup aux résultats de Yudin et al.[93], qui travaillaient avec les pétroles bruts non dilués.

Chapitre V : Calorimétrie différentielle à balayage

V.1 Introduction

La calorimétrie différentielle à balayage permet de détecter et de caractériser les transitions de phases et le changement de la structure des matériaux. Le pétrole brut forme une matrice partiellement organisée suite à des phénomènes d'agrégation et de gélification de certains composés. Nous avons choisi cette technique calorimétrique pour mettre en évidence l'existence dans le pétrole des domaines organisés et de déterminer l'intervalle dans lequel ils existent. En effet, les effets thermiques observés pendant le chauffage d'un pétrole brut peuvent être interprétés comme les enthalpies de transformation de phases. Ensuite, nous avons étudié le comportement calorimétrique des mélanges de pétroles bruts avec des solvants aliphatiques et aromatiques.

V.2 Description de l'appareil

Nous avons utilisé un analyseur enthalpique différentielle DSC 2010 CE de TA (Figure V.1). Ce calorimètre permet de déterminer la température et le flux de chaleur associés au changement de l'état de matériaux en fonction de la température.

Le DSC 2010 CE est constitué de deux éléments principaux : le module 2010 CE, contenant l'électronique du système, et la cellule contenant ses propres thermocouples (capteurs de température) pour mesurer le flux de chaleur différentiel et les températures.

La capsule contenant l'échantillon, ainsi que la capsule de référence sont toutes les deux placées sur un disque de constantan jouant en même temps le rôle de thermocouple. Cette solution assure un bon échange de chaleur entre le disque et les capsules. Le flux de chaleur est calculé à partir de la différence de températures entre les capsules. Les caractéristiques techniques de l'appareil sont listées dans le tableau V.1.

Le module 2010 CE fonctionne en conjonction avec un contrôleur et un logiciel, de façon à constituer un système d'analyse thermique.

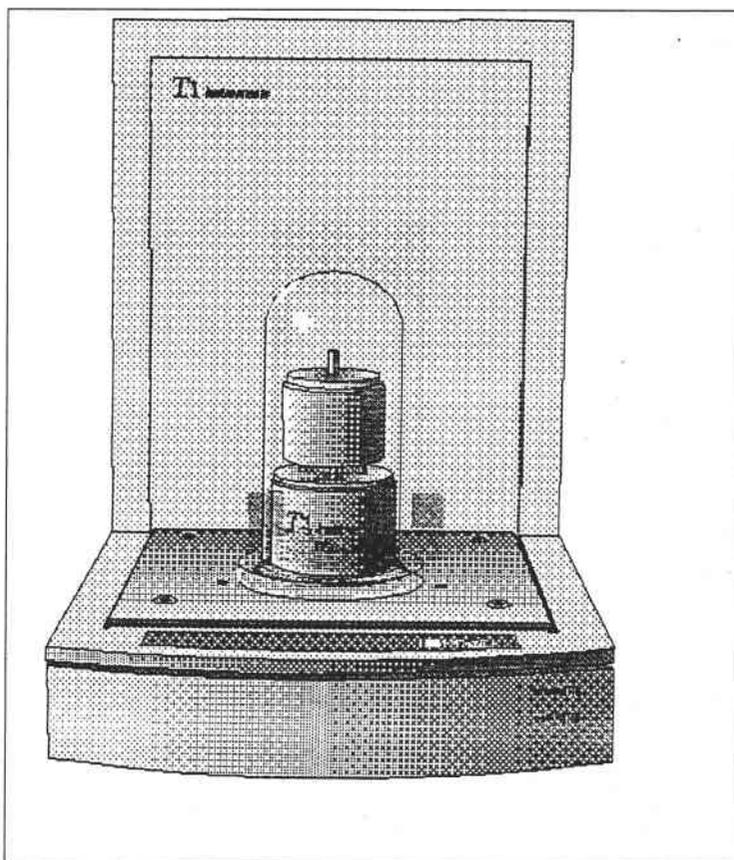


Figure V.1 DSC 2010 CE

Tableau V.1 Spécifications de l'appareil DSC et les conditions opératoires.

Plage de température de chauffe	Température ambiante jusqu'à 725°C
Nacelles échantillon	serties hermétiquement
Gaz de balayage	Hélium
Débit	25 mL/min
Température	0.1°C de répétabilité
Thermocouples différentiels	Chromel-constantan
Thermocouple de l'échantillon	Chromel-alumel
Thermocouple de contrôle	Platinel II*
Sensibilité calorimétrique constante	2,5% de -100°C à 500°C
Précision calorimétrique	% (basée sur des échantillons métalliques)

V.3 Mesures

a) Mesure du blanc.

Dans la mesure du blanc les creusets de référence et de mesure sont vides. Cet essai permet de déterminer les corrections dues à la dissymétrie de l'appareillage et ses accessoires.

Au cours des mesures avec l'échantillon cette correction est soustraite du signal, ce qui permet d'avoir une ligne de base libre de tout effet parasite.

b) Mesure avec l'échantillon.

L'échantillon (corps pur ou mélange binaire) est pesé dans un creuset initialement taré, avec une balance de 0.1mg de précision. La masse utilisée est située entre 3 à 20mg. Immédiatement après la pesée, le creuset est serti sous presse.

V.4 Etalonnage de la pente et du décalage de la ligne de base

Cet étalonnage implique le chauffage d'une cellule vide sur toute la plage de température qui sera utilisée lors des essais ultérieurs. L'allure générale de la courbe d'étalonnage est présentée sur la figure V.2. Cette figure montre deux courbes de flux de chaleur correspondant à un cycle effectué entre 25 et 400°C d'une cellule DSC standard vide. Dans le cas d'une mesure idéale, le signal de flux de chaleur doit être nul, puisque la cellule ne contient pas d'échantillon (la pente est minimale).

Le programme d'étalonnage permet de déterminer la pente de décalage requise pour aplanir la ligne de base et mettre à zéro le signal de flux de chaleur.

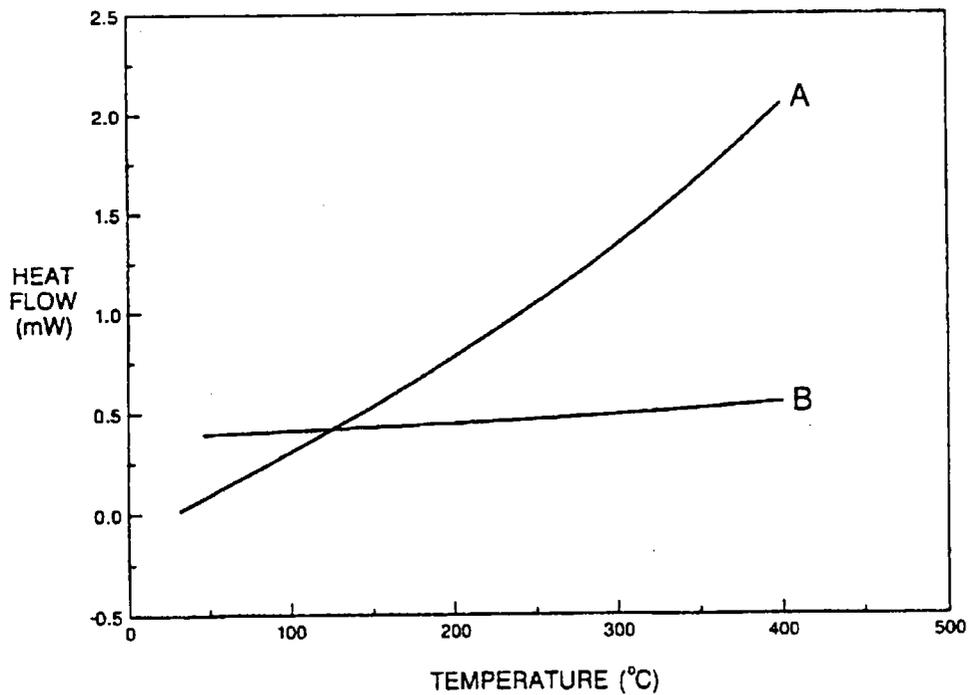


Figure V.2 Etalonnage de la pente

Toutes les mesures ont été effectuées avec des capsules hermétiques en aluminium, qui assurent un bon contact thermique entre l'échantillon, la capsule et le disque constantan et résistent à des pressions internes de 300kPa.

L'étanchéité des capsules rend possible leur réutilisation pour des mesures multiples du même échantillon et permettent de conserver l'échantillon pour une étude ultérieure.

V.5 Exploitation d'une courbe DSC dans le cas de la fusion de l'échantillon.

L'absorption de chaleur (effet endothermique) observée pendant la fusion apparaît sous forme d'un pic orienté vers le bas sur la courbe DSC comme le montre la figure V.3.

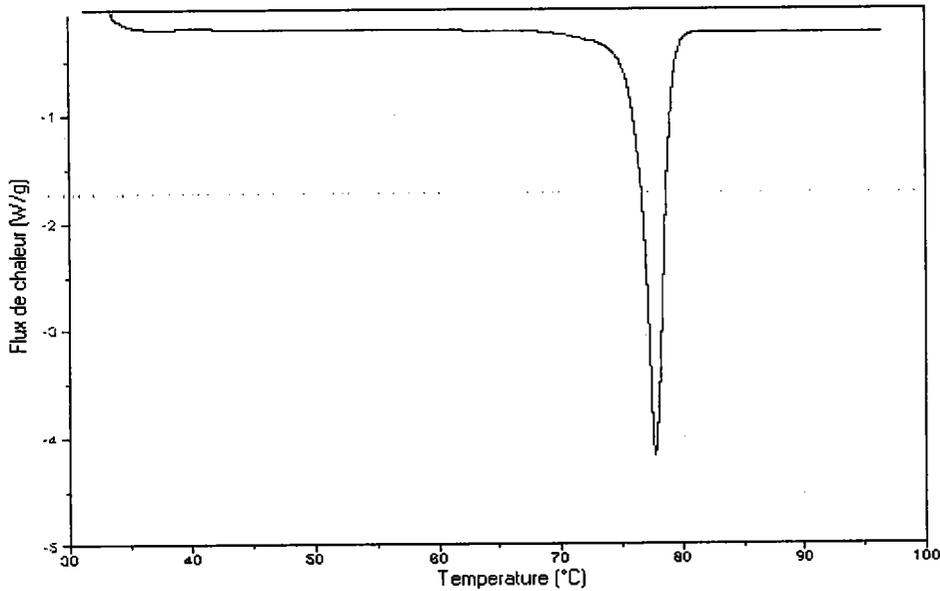


Figure V.3 La courbe DSC dans le cas de la fusion de l'échantillon

La chaleur latente de fusion est proportionnelle à l'aire du pic et peut être déterminée quantitativement par rapport à l'aire correspondant à un composé étalon, dont l'enthalpie de fusion est connue. La température de fusion souvent déterminée à l'intersection de la ligne de base est une ligne tangente à la pente du pic.

La cristallisation (l'effet exothermique) apparaît comme un pic symétrique au pic de fusion mais orienté vers le haut. Enfin, la transition vitreuse (une transition de second degré) est celle à laquelle ne correspond aucun effet thermique, dans ce cas aucun changement de la capacité calorifique du système ne fait apparaître "une marche" sur la ligne de base. Ces trois types de transition sont illustrées sur la figure V.4.

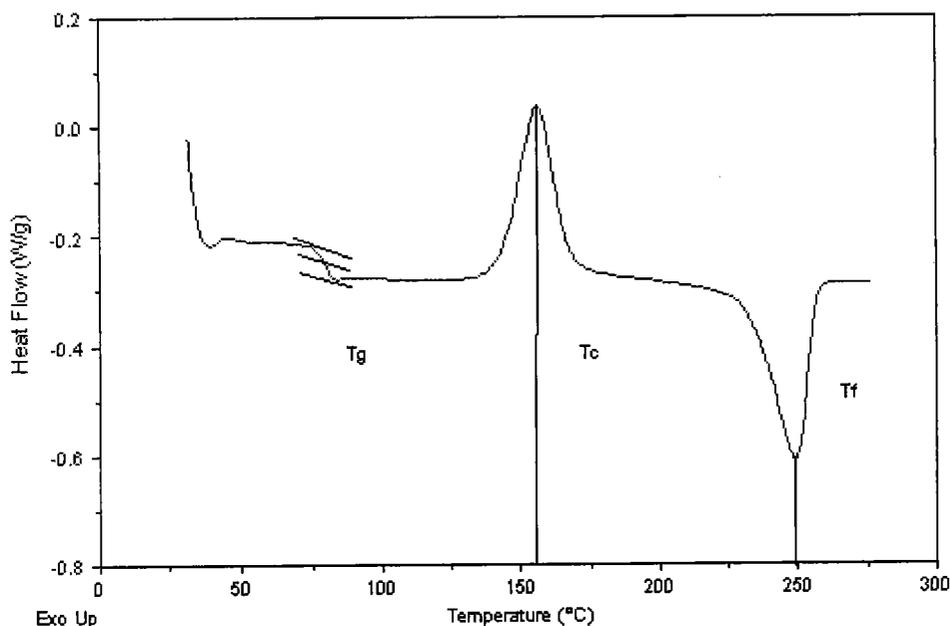


Figure V.4 La courbe DSC dans le cas où trois transitions sont observées dans l'échantillon : la fusion, la cristallisation et la transition vitreuse

V.6 Résultats et discussion

Les résultats obtenus avec plusieurs pétroles brut faisant l'objet de la présente étude sont présentés sur les figures V.5-V.11.

Les courbes DSC d'échantillons correspondant aux asphaltènes et aux pétroles bruts sont rapportées sur les figures V.5. L'interprétation de ces résultats n'est pas sans ambiguïté. En effet, les allures de ces courbes calorimétriques reflètent la complexité des systèmes étudiés et doivent être discutées en tenant compte de tous les phénomènes susceptibles pouvant avoir lieu au sein de ces échantillons.

Les pétroles bruts utilisés dans cette étude ne contiennent que de faibles quantités de produits volatils susceptibles de s'évaporer avec l'augmentation de la température. L'utilisation de capsules étanches nous a permis dans la majorité de cas d'écarter l'influence de la vaporisation sur les résultats obtenus. En général, un fluide pétrolier n'est pas homogène et contient des microdomaines de nature et de composition différentes. Si ces microdomaines contiennent des liquides ou des cristallites métastables, le changement de température peut entraîner une transition de premier degré, cristallisation ou fusion. Les effets thermiques exothermiques peuvent indiquer la limite de la stabilité thermique des structures organisées telles que les gels et agrégats moléculaires. Enfin, les variations de la pente de la courbe calorimétrique peuvent correspondre aux transitions de second ordre, liés avec des

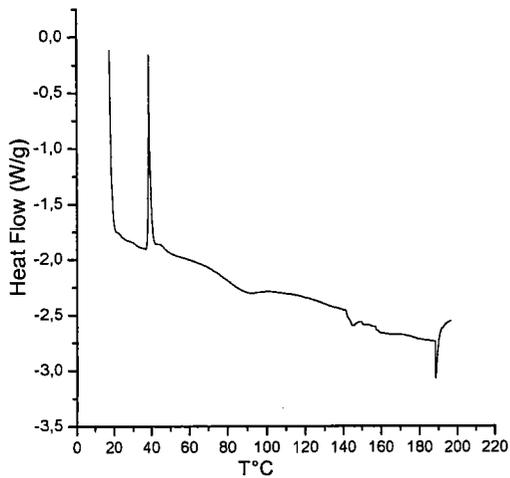
changements structuraux de domaines. Bien entendu, les résultats calorimétriques ne permettront pas d'identifier la nature de phénomènes observés. Néanmoins, la quantification des effets thermiques en fonction de la nature du pétrole et des paramètres compositionnels d'échantillon permet d'avoir la lumière sur la nature des phénomènes complexes observés au sein d'un fluide pétrolier.

Dans le cas de pétrole brut F1, la figure V.5.a, montre deux effets thermiques remarquables vers 80 et 140°C suggérant ainsi l'existence de transformations respectivement de premier et de second degré au sein du pétrole brut. Dans le cas du pétrole brut F2, les effets thermiques ont été observés à des températures supérieures à 100°C. Dans le cas d'asphaltènes les effets thermiques ont été observés à des températures supérieures à 110°C ce qui se rapproche des résultats trouvés par Mahmoud [95] qui suggère que les asphaltènes subissent une transition à des températures voisines de 140°C.

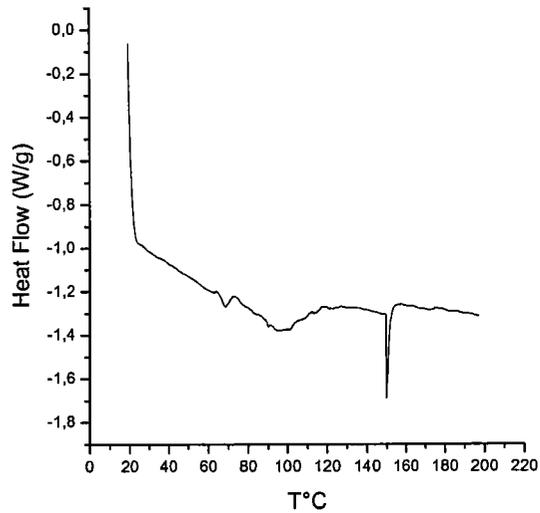
Dans le cas du pétrole brut F6 (Figure V.6) on observe une transition de premier degré vers la température de 140°C. L'effet thermique correspondant à cette transition est de l'ordre de 20J.g^{-1} . Cependant, le caractère complexe de la courbe calorimétrique rend peu fiable toute quantification des effets thermiques. Si l'échantillon est maintenu à des températures comprises entre 40 et 50°C avant de lancer le programme de chauffe, la température de la transition diminue d'environ 20°C. Pendant le second cycle calorimétrique effectué avec le même échantillon tous les effets thermiques disparaissent. Cela pourrait indiquer, que les effets thermiques correspondent à la fusion de microcristallites présentes dans la solution. Par ailleurs, une autre expérience avait été réalisée selon laquelle l'échantillon était soumis à une stabilisation thermique prolongée à plusieurs températures. Avant le cycle de chauffe, l'échantillon a été maintenu pendant une heure à une température de 40°C puis à 50 et 60°C (trois heures au total). Dans ce cas aucun effet thermique n'a été observé. Ainsi, une stabilisation thermique à des températures de l'ordre de 50°C a provoqué la disparition de transitions observées pour des températures de l'ordre 120 – 140°C. Ces résultats indiquent, que les transformations observées ont le caractère irréversible et impliquent l'existence des structures métastables au sein du fluide pétrolier. Les effets thermiques rapportés dans le tableau V.2 montrent que la quantité de chaleur dégagée dépend des conditions opératoires notamment de la stabilisation thermique. L'enthalpie de transition observée à 122.3°C apparaît très élevée (52.80J.g^{-1}) dans le cas où l'échantillon était préalablement stabilisé à la température de 50°C (Tableau V.2).

Cependant, la stabilisation de l'échantillon à des températures plus élevées fait diminuer l'enthalpie jusqu'à la disparition. Nous expliquons ces résultats par action simultanée des facteurs cinétiques et thermodynamiques. Une décomposition thermique lente des structures métastables présentes dans le pétrole est observée à des températures supérieures à 60°C et une limite de stabilité de ces structures est atteinte vers 120 – 140°C. Cependant, les résultats calorimétriques seuls, ne suffisent pas pour élucider la nature physique de ces transitions.

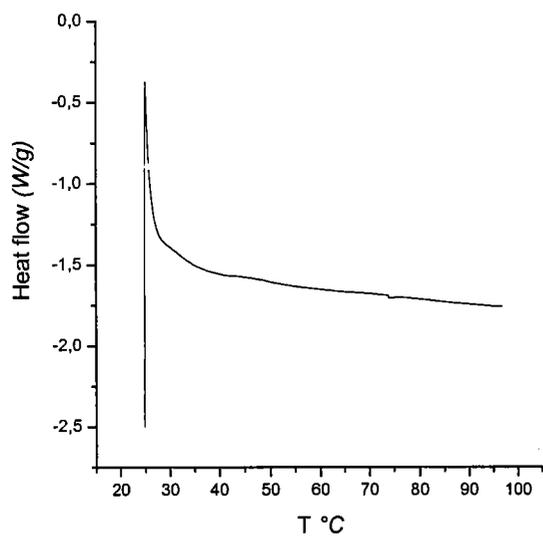
Dans le cas du pétrole brut F5, qui contient un pourcentage d'asphaltènes similaire au fluide F6, aucun effet thermique n'a été observé. Enfin, nous n'avons pas observé d'effets thermiques dans des courbes calorimétriques de fluides désasphaltés. Cela permet de croire que les asphaltènes sont responsables de la formation au sein du fluide des microdomaines, dont la disparition entraîne des effets endothermiques.



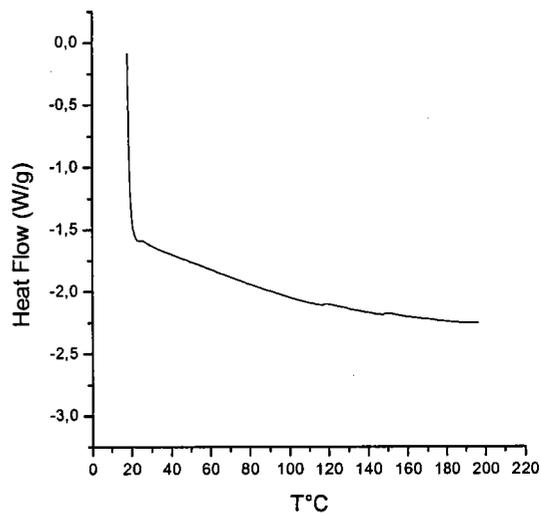
a) pétrole brut F1



b) pétrole brut F2

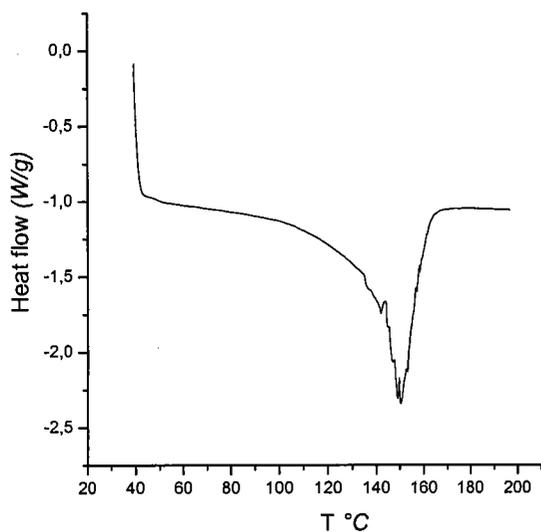


c) asphaltènes du pétrole brut F6

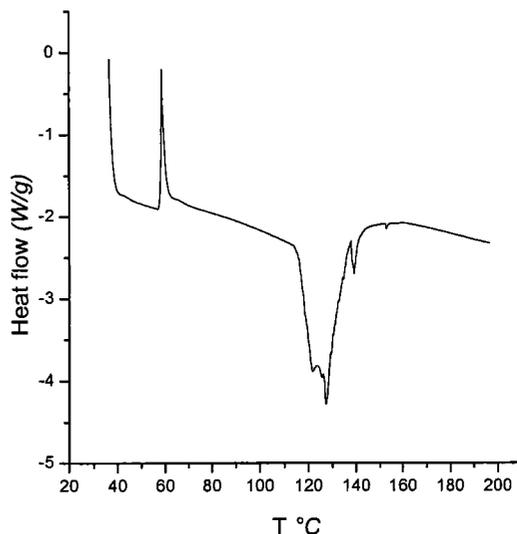


d) asphaltènes du pétrole brut F5

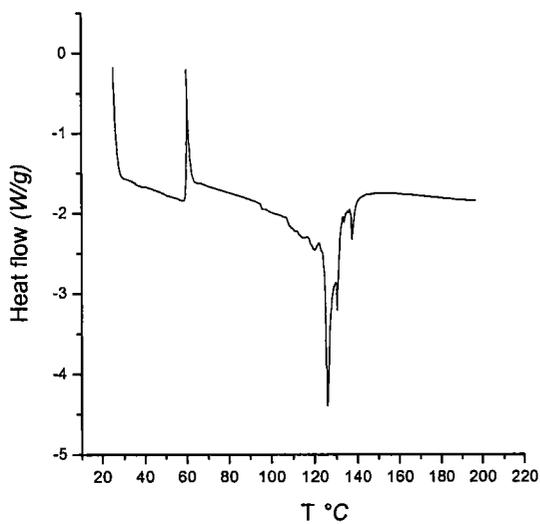
Figure V.5 Courbes DSC des pétroles bruts F1,F2 et les asphaltènes des pétroles bruts F6 et F5



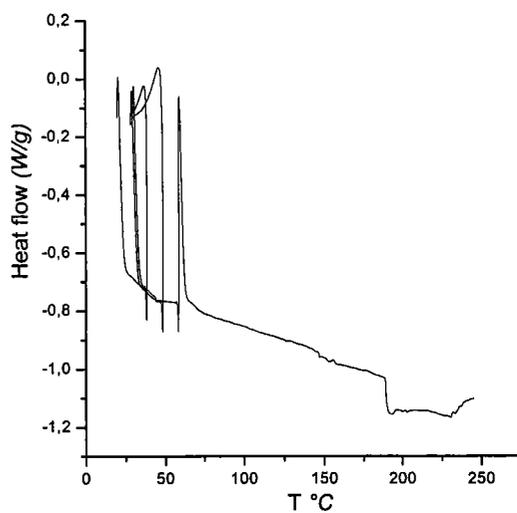
a) programme de chauffage continu



b) programme de chauffage + un plateau de température à $T=50^{\circ}\text{C}$; pendant une heure



c) programme de chauffage + un plateau de température à $T=60^{\circ}\text{C}$ pendant une heure



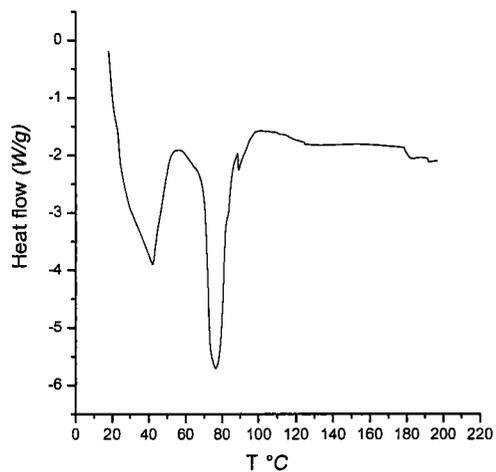
d) programme de chauffage + des plateaux de température à $T=40^{\circ}\text{C}$, 50°C et 60°C pendant trois heures

Figure V.6 Courbes DSC du pétrole brut F6: programme de chauffage de 25 à 200°C ; $5^{\circ}/\text{minute}$

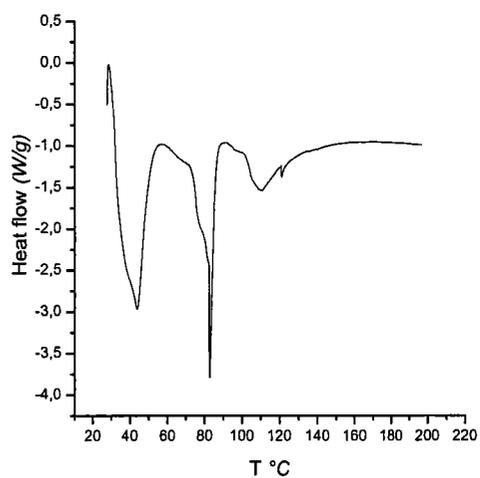
Mélanges {pétrole brut + Toluène}

Les figures V.7 et V.9 présentent les courbes calorimétriques obtenues avec les mélanges de bruts de pétrole F5 et F6 avec le toluène. Dans le cas du fluide F6 on observe deux effets thermiques; l'un apparaît immédiatement après le lancement de programme et est suivi par un autre effet endothermique dont le maximum se situe vers 80°C. A 100°C la ligne de base retrouve la stabilité. Si la capsule n'est pas bien sertie on observe vers 110°C un pic correspondant à l'évaporation du toluène (figure V.7.b) Quand on augmente la proportion de toluène dans l'échantillon, les deux effets thermiques fusionnent et forment un large pic dans l'intervalle des températures entre 25 et 100°C. Dans ces conditions, il est difficile de quantifier les effets thermiques observés. Nous avons décidé de rapporter les valeurs correspondantes dans le tableau V.3 pour donner l'ordre de grandeur des effets thermiques observés. Cependant, il faut souligner, que les valeurs rapportées dans ce tableau reflètent la sommes des phénomènes complexes.

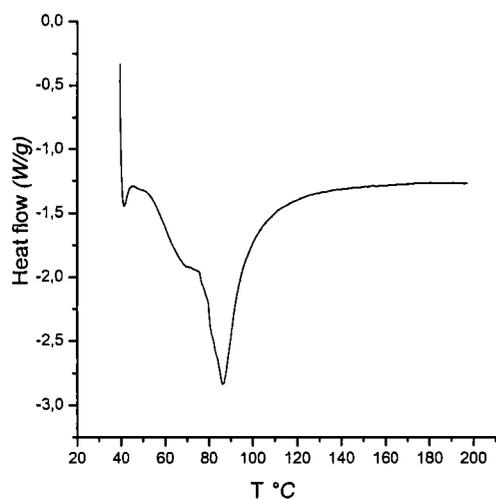
Dans le cas du fluide F5 (Figure V.8), un seul pic apparaît pour toutes les compositions. Récemment, Anderson et Birdi [46] ont rapporté les résultats d'un dosage calorimétrique de fluides pétroliers avec le toluène. Ils ont observé les effets exothermiques indiquant l'agrégation entre le toluène et certains composés du pétrole (probablement les asphaltènes). Nos résultats suggèrent que la stabilité thermique de ces agrégats dans le fluide ne dépasse pas 100°C. La complexité des courbes observées rend impossible toute tentative d'explication allant au delà cette conclusion.



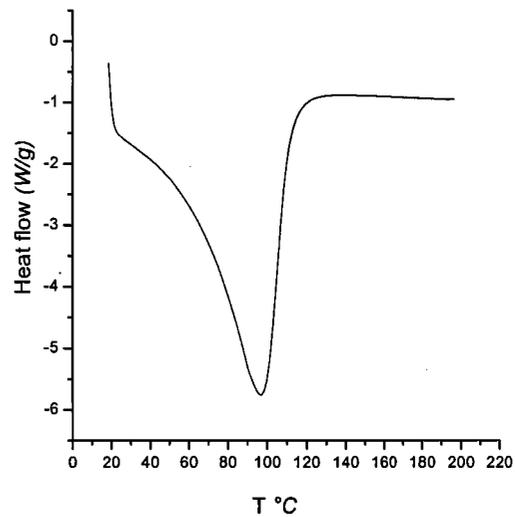
a) (51.4% pétrole brut F6 + 48.6% toluène)



b) (34.5% pétrole brut F6 + 65.5% toluène)

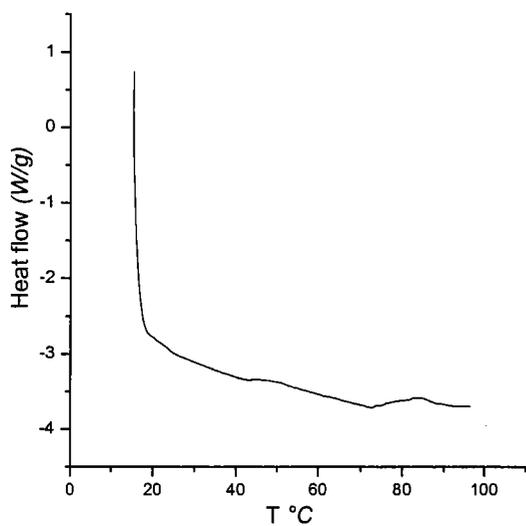


c) (26.2% pétrole brut F6 + 73.8% toluène)

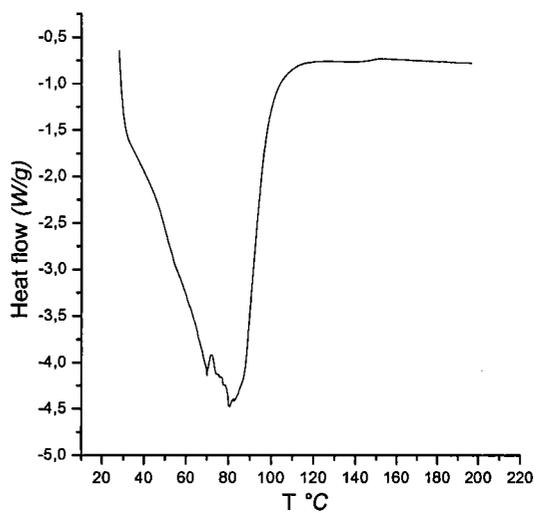


d) (21.3% pétrole brut F6 + 78.7% toluène)

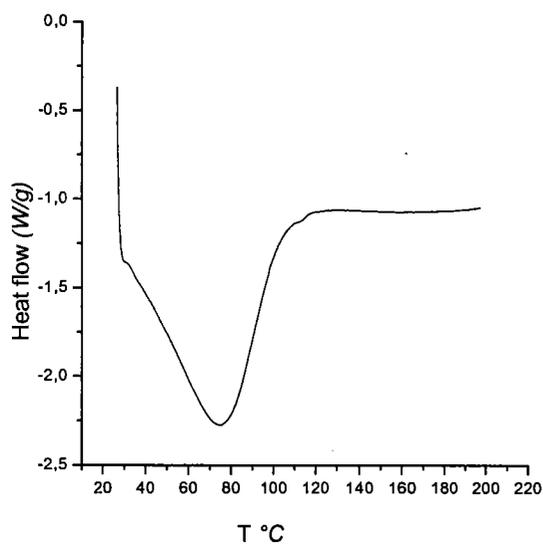
Figure V.7 Courbes DSC de mélanges (pétrole brut F6+ toluène)



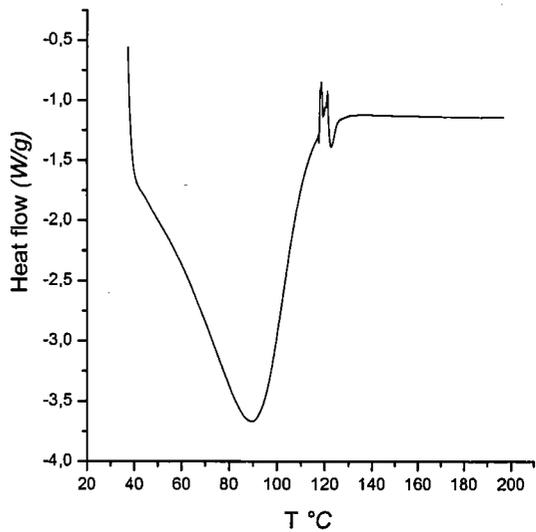
a) pétrole brut F5



b) (49.8% pétrole brut F5 + 50.2% toluène)

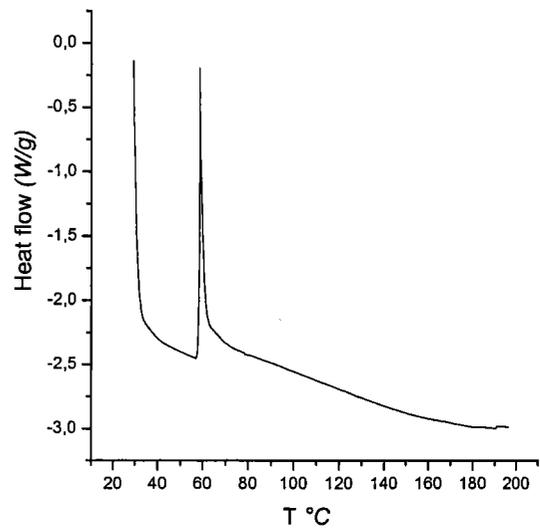
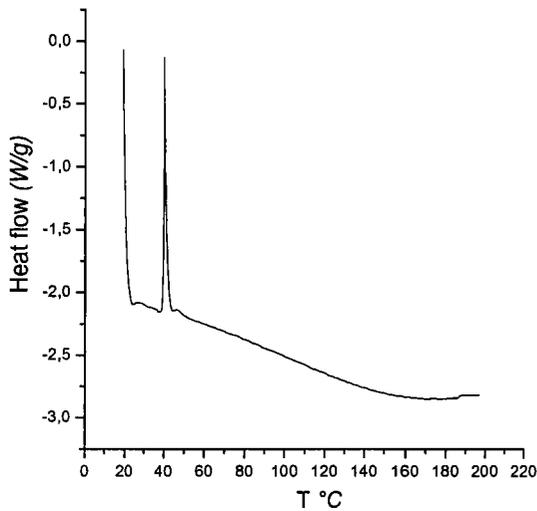


c) (34% pétrole brut F5 + 66% toluène)



d) (26.4% pétrole brut F5 + 73.6% toluène)

Figure V.8 Courbes DSC de pétrole brut F5 +toluène : programme de chauffage 5°C/minute



a) programme de chauffage + un plateau de température à $T= 40^{\circ}\text{C}$ pendant une heure

b) programme de chauffage + un plateau de température à $T= 60^{\circ}\text{C}$ pendant une heure

Figure V.9 Courbes DSC du pétrole brut F5: programme de chauffage de 25 à 200°C ; $5^{\circ}/\text{minute}$

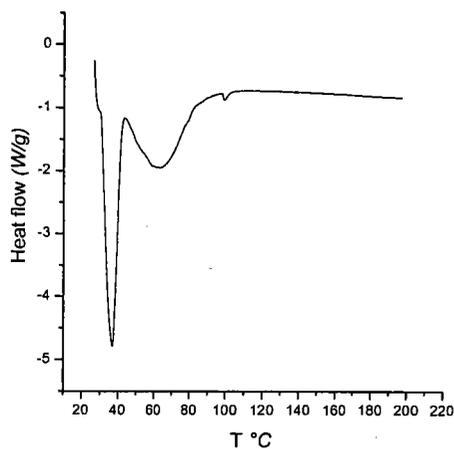
Mélanges {pétrole brut +n-alcanes + toluène}

La figure V.10 montre l'effet thermique induit par la présence de n-heptane. Dans le cas des fluides F5 et F6, on observe des effets thermiques vers 39°C et 50°C respectivement. Ces effets sont relativement faibles, 5J.g^{-1} pour le fluide 6 et 29J.g^{-1} pour le fluide F5 mais paraissent caractéristiques pour un fluide donné. Les enthalpies de mélange de pétroles bruts avec le n-heptane ont été récemment étudiées par Mahmoud et Stachowiak [95,96]. Ces auteurs ont constaté la formation des structures organisées entre les alcanes et les asphaltènes de pétrole. Nous pensons qu'à l'instar des effets constatés avec le toluène, l'effet observé dans les courbes calorimétriques des mélanges avec n-heptane correspond à une destruction de ces structures. L'observation microscopique de l'action des n-alcanes sur les asphaltènes montre que les particules d'asphaltènes subissent une forte désagrégation. Cette désagrégation transforme les grains asphalténiques dont le diamètre est de l'ordre de dixième de millimètre en particules de taille de plusieurs microns. Nous supposons que les interactions fortes n-alcanes-asphaltènes localisent la charge qui, à l'origine stabilisent les micelles asphalténiques.

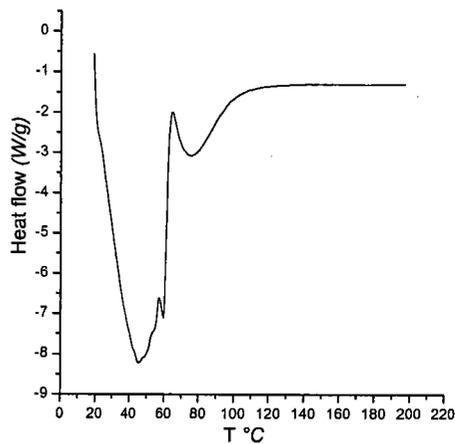
Dans le toluène, le transfert de charge est intramoléculaire c'est à dire a lieu à l'intérieur des micelles ainsi il n'y a pas transfert entre les particules. Pourtant il existe une forte corrélation

entre les particules. La présence des alcanes change la situation énergétique. La charge qui stabilise les colloïdes asphalténiques entre en contact avec les protons de n-alcanes et la surface basale du graphite.

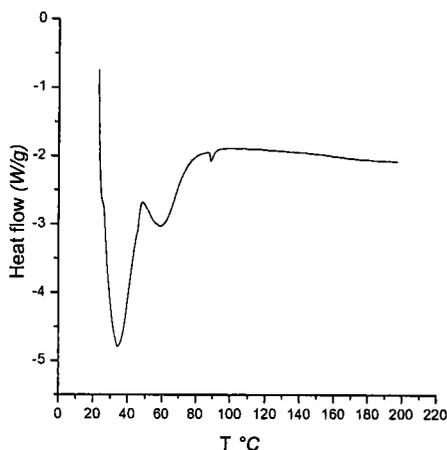
Les résultats obtenus avec un solvant mixte {n-alcane + toluène} montrent une superposition des effets observés pour chacun de ces solvants séparément. Par conséquent il peut être supposé qu'il n'y ait pas d'effet synergique d'action de ces deux solvants par rapport au brut du pétrole.



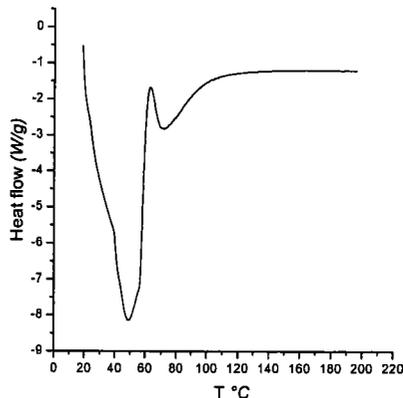
a) (12.3% pétrole brut F6 + 41.5% toluène + 46.2% n-heptane): avant la floculation



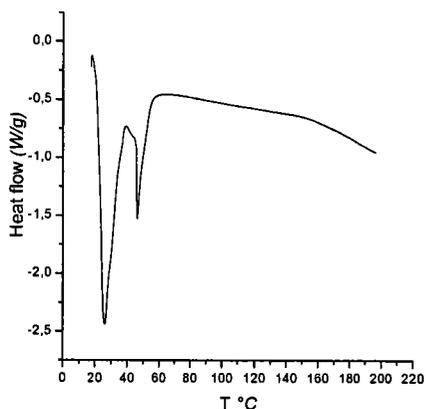
b) (10.6% pétrole brut F5 + 35.4% toluène + 54% n-heptane): avant la floculation



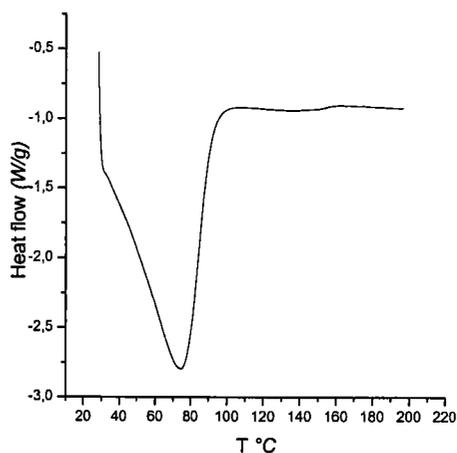
c) (9.2% pétrole brut F6 + 36.3% toluène + 54.5% n-heptane): à la floculation



d) (16.8% pétrole brut F5 + 60.6% toluène + 22.6% n-heptane): à la floculation

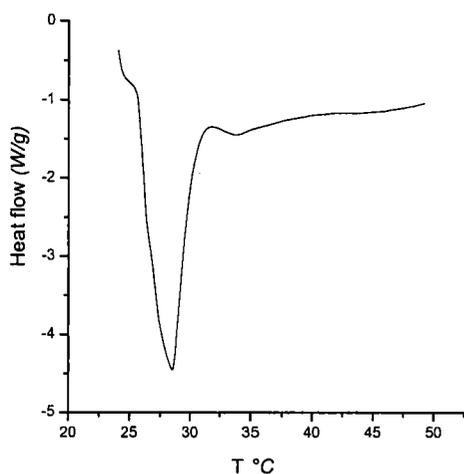


e) (10.7% pétrole brut F6 + 33.2% toluène + 56.1% n-heptane): après la floculation

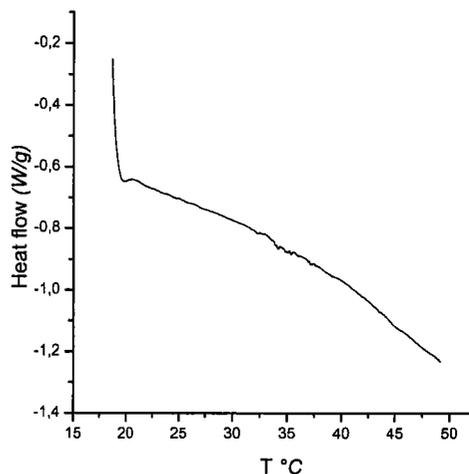


f) (14.1% pétrole brut F5 + 52.6% toluène + 33.3% n-heptane): après la floculation

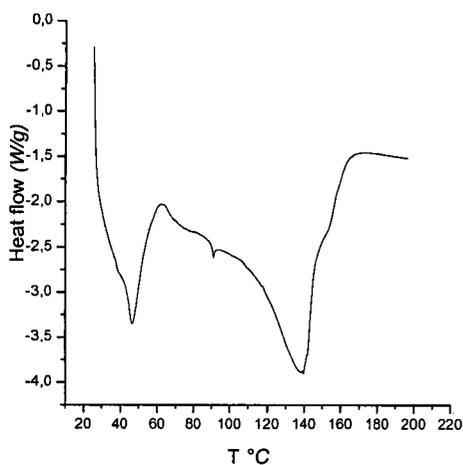
Figure V.10 Courbes des pétroles bruts F5 et F6 avec (toluène + n-heptane)



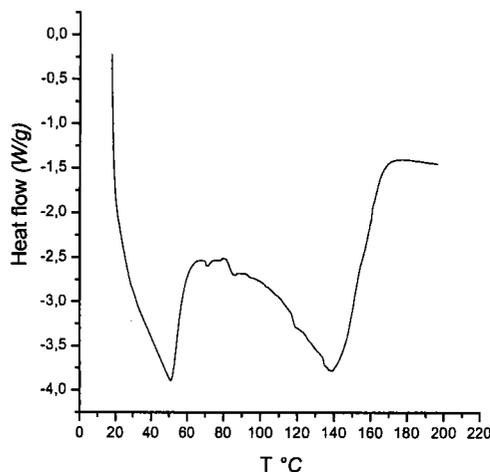
a) (9.5% pétrole brut F6+ 36.2% toluène + 54.4% n- pentane)



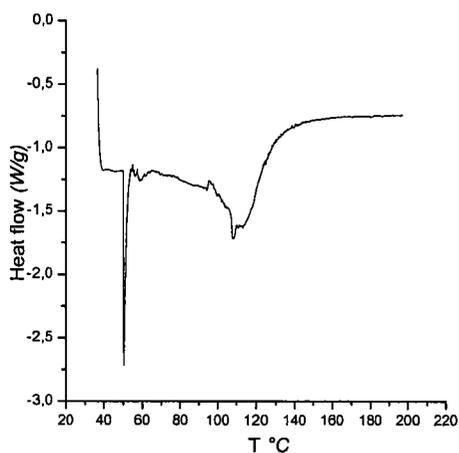
b) (14.9% pétrole brut F5 + 44.1% toluène + 31% n- pentane)



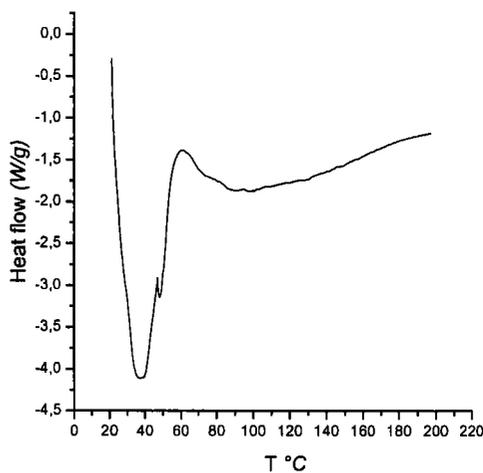
c) (10.6% pétrole brut F6 + 35.4% toluène + 54% tétradécane)



d) (7.8% pétrole brut F5 + 48.4 % toluène + 43.7% tétradécane)



e) (15.6% pétrole brut F6 + 84.4% n-heptane)



f) (16.7% pétrole F5 + 83.3% n-heptane)

Figure V.11 Courbes DSC des pétroles bruts F5 et F6 + (toluène+ n-alacane)

Tableau V.2 Effets thermiques observés pendant le chauffage des pétroles bruts. Les courbes calorimétriques ont été obtenus avec un programme de chauffage de 5°C/minute (PC) et les chauffages isothermes s'effectuaient durant une heure (CI).

Pétrole brut	Conditions d'expériences	Température (°C)	Enthalpie (J/g)
F6	PC	148.6	3.80
F6	PC + CI (50°C)	122.3	52.80
F6	PC + CI (60°C)	124.2	28.25
F6	PC + CI (40°C, 50°C, 60°C)	-	-
F6 désasphalté	-	-	-
F1	PC + CI (40°C)	188.1	0.99
F1 désasphalté	-	-	-
F2	-	149.1	1.36
F2 désasphalté	-	-	-
F5	PC + CI (40°C)	-	-
F5	PC + CI (50°C)	-	-
F5	PC + CI (60°C)	-	-
F5	2ème passage	-	-
F5 désasphalté	-	-	-
F7 désasphalté	-	-	-
F3 désasphalté	-	-	-
Asphaltènes F6	-	-	-
Asphaltènes F5	-	-	-

Tableau V.3 Effets thermiques observés dans les systèmes contenant les mélanges de bruts de pétrole avec des solvants.

Système	Effets thermiques correspondant au premier pic				
Alcane	Pétrole brut F6 (% en poids)	Toluène (% en poids)	Température (°C)	Enthalpie (J/g)	Nombre de pics
-	51.4	48.6	69.5	69.74	1
-	34.5	65.5	82.1	23.20	1
-	26.2	73.8	78.7	25.25	1
-	21.3	78.7	52.3	229.8	1
-	15	85	59.5	259	
n-heptane					
Avant la floculation	12.3	41.5	26.2	71.59	2
A la floculation	9.2	36.3	30.5	58.25	2
Après la floculation	10.7	33.2	21.4	44.6	2
84.4	15.6	-	50.1	5.130	1
n.pentane					
54.4	9.5	36.2	25.7	54.46	1
Tétradécane					
54	10.6	35.4	42.9	13.63	2
	Pétrole brut F5 (% en poids)	Toluène (% en poids)			
-	49.8	50.2	35.1	112	-
-	34.1	65.9	49.3	124.5	-
n-heptane					
Avant la floculation	16.8	60.6	37.9	135.3	2
A la floculation	14.1	52.6	49.8	79.40	2
Après la floculation	13	44	65	37.51	1
83.3	16.7	-	38.9	29.46	-
n-pentane					
31	14.9	44.1	-	-	-
Tétradécane					2
43.7	7.8	48.4	28.1	37.22	1

V.7 Conclusion

Cette étude montre que les courbes calorimétriques fournissent une information sur l'état d'organisation de composés au sein d'un fluide pétrolier. En effet, les effets thermiques observés peuvent témoigner de l'existence au sein du fluide des microdomaines de gels, d'agrégats ou bien une phase liquide dispersée sous forme d'émulsion. Mahmoud [97] a considéré que ces microdomaines forment une pseudo-phase supposée être ordonnée à cause de la formation d'un réseau "gélatineux" d'agrégats d'asphaltènes, rempli par des molécules dissoutes de plus faible taille. La structure et la composition de cette pseudo-phase peuvent évoluer en fonction de la température, de la pression et de la composition du fluide environnant. Dans les cas des pétroles bruts désasphaltés, aucun effet thermique n'a été observé ce qui confirme le rôle joué par les asphaltènes dans le processus de la structuration du fluide. Rappelons, que la masse volumique des fluides F1, F6 et F2 tous les trois très visqueux et présentant un effet endothermique sur la courbe calorimétrique augmente avec la température dans l'intervalle entre 25 et 40°C (voir Chapitre II). Nous avons expliqué ce phénomène par les changements structuraux induits par l'augmentation de la température.

Par ailleurs, les résultats calorimétriques obtenus avec les mélanges {pétrole brut + solvant} confirment l'existence des fortes interactions entre les asphaltènes de pétrole avec aussi bien des bons solvants (toluène) que des mauvais solvants (n-alcanes). Cependant la nature de ces interactions reste mal comprise.

Les résultats obtenus dans la cadre de ce travail ont un caractère exploratoire. Ainsi, toutes les conclusions annoncées dans cette partie doivent être confirmées par une étude systématique. Néanmoins, elles mettent en évidence la forte potentialité jusqu'alors peu exploitée des méthodes calorimétriques pour l'étude des propriétés des asphaltènes.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de proposer des méthodes de caractérisation des bruts de pétrole qui apportent une information pertinente, permettant d'évaluer les risques de floculation des asphaltènes.

La majorité des travaux sur la structure des fractions lourdes du pétrole considèrent que les asphaltènes dans le pétrole s'agrègent et forment des structures colloïdales qui en fonction des paramètres physiques et chimiques sont soit stables en solution soit floculent en formant un dépôt solide.

Ainsi, une caractérisation satisfaisante des phénomènes liés à la floculation des asphaltènes doit tenir compte de :

- propriétés thermodynamiques des mélanges contenant les asphaltènes;
- propriétés structurales des systèmes agrégés formés par les asphaltènes en solution;

La connaissance des propriétés thermodynamiques est nécessaire pour établir, représenter et prévoir les diagrammes de phases des fluides pétroliers contenant les asphaltènes.

Cependant, dans le cas des systèmes organisés tels que les agrégats asphalténiques dans le pétrole, la thermodynamique ne permet pas de résoudre tous les problèmes de floculation. Il faut rajouter une caractérisation structurale des agrégats asphalténiques.

C'est seulement en s'appuyant sur les propriétés thermodynamiques et structurales que nous pouvons comprendre le phénomène de floculation et apporter des nouvelles solutions aux problèmes qu'elle occasionne.

Pour mener à bien notre étude nous avons choisi quatre techniques expérimentales:

- densimétrie;
- chromatographie inverse;
- granulométrie laser;
- calorimétrie différentielle de balayage;

Les deux premières techniques ont permis une caractérisation thermodynamique des bruts de pétrole et les deux suivantes à caractériser la structure des bruts de pétrole et des agrégats asphalténiques.

1. Méthode densimétrique - détermination de diagramme de phase de floculation.

Nous avons montré que les mesures densimétriques peuvent être utilisées pour accéder au phénomène d'agrégation se produisant dans le pétrole brut sous l'influence des facteurs physico-chimiques. En utilisant le volume apparent ou la masse volumique réduite comme définis dans ce travail, nous obtenons des courbes indiquant clairement le seuil de floculation.

Cette méthode de détermination du seuil de floculation a été validée par comparaison des résultats avec ceux obtenus à l'aide des autres méthodes. Ensuite, nous l'avons utilisée pour la détermination de seuil de floculation de 6 bruts de pétrole de différentes origines.

En plus, une analyse de volumes apparents de n-heptane dans des bruts asphalténiques permet quantifier les changements structuraux dans le pétrole induit par des variations de composition ou de température.

2. *Chromatographie inverse -paramètre de solubilité et paramètres LSER.*

La chromatographie inverse permet de caractériser la nature chimique des matériaux (approche LSER) et leurs propriétés de solubilisation (paramètres de solubilité). Nous avons utilisé la chromatographie inverse pour déterminer les paramètres de solubilité de Hildebrand et les paramètres LSER de 6 bruts pétroliers.

Nous avons trouvé que les paramètres de solubilité de brut pétrolier déterminés avec la chromatographie inverse s'accordent bien avec ceux obtenus en utilisant les données de seuil de floculation. Ainsi, la méthode chromatographique, proposée dans ce travail, peut être utilisée pour prédire le seuil de floculation des asphaltènes.

Le modèle LSER permet de quantifier les forces moléculaires impliquées dans le processus de floculation. Nous avons établi une relation qui permet d'exprimer le paramètre de solubilité en termes des paramètres LSER.

Les résultats de la chromatographie inverse ont permis de valider l'utilisation du modèle de Flory à la modélisation des phénomènes d'agrégation.

3. *Granulométrie laser - Structure des fluides asphalténiques.*

L'utilisation des méthodes basées sur la diffusion de la lumière pour étudier les agrégats d'asphaltènes pose des problèmes techniques liés à une forte absorption du rayonnement par les composés du pétrole. Les travaux publiés dans ce domaine utilisent une méthode élaborée pour le milieu optiquement dense qui consiste à traiter la lumière réfléchie de l'échantillon.

Nous avons décidé d'utiliser la technique de la diffusion dynamique de la lumière pour étudier la taille d'agrégats d'asphaltènes dans des solutions très diluées des bruts pétroliers.

En effet, le seuil de floculation d'asphaltènes dépend essentiellement du rapport solvant/floculant et non de la concentration du brut dans l'échantillon.

Nous avons étudié à l'aide de la diffusion dynamique de la lumière les cinétiques de l'agrégation d'asphaltènes et la distribution de tailles d'agrégats dans des solutions diluées des bruts. Nous avons observé qu'aussi bien la cinétique d'agrégation que la taille et la distribution de tailles d'agrégats sont des propriétés caractéristiques d'un pétrole brut. Les courbes

cinétiques que nous avons obtenues dans le cas de solutions très diluées ressemblent beaucoup aux résultats de Yudin et al.[126] qui travaillaient avec les pétroles bruts non dilués.

4. *Calorimétrie différentielle de balayage - énergétique des agrégats asphalténique.*

L'application de cette technique nous a apporté une information sur l'état de l'organisation des composés présents dans le pétrole brut

En effet, les effets thermiques observés peuvent témoigner de l'existence au sein du fluide des microdomaines de gels, d'agrégats ou bien une phase liquide dispersée sous forme d'émulsion.

Les résultats obtenus dans le cadre de notre étude montrent que les asphaltènes et d'autres composés présents dans le pétrole brut sont capables de s'auto organiser et former des structures maintenues par des liaisons non covalentes.

Bien que la nature de ces structures soit mal connue, l'opinion largement partagée dans la littérature attribue aux asphaltènes le rôle essentiel dans le processus d'agrégation.

Tout en confirmant l'importance des asphaltènes pour les phénomènes d'agrégation, nos résultats montrent que l'auto organisation implique également d'autres composés du pétrole, tels que les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. La formation d'agrégats de différentes tailles et des domaines d'organo-gels influence les équilibres entre les phases des pétroles bruts (déposition de paraffines et d'asphaltènes) et leurs propriétés rhéologiques.

Nous soulignons le fait que, pour obtenir une caractérisation satisfaisante l'utilisation de quatre techniques énumérées précédemment est accessible aux laboratoires spécialisés en génie pétrolier.

Ces quatre techniques sont basées sur l'utilisation des appareils largement accessibles et l'acquisition d'un ensemble de résultats de caractérisation ne devrait pas poser de problèmes Cette étude a donné lieu à 3 publications parues et une acceptée, à paraître:

F. Mutelet, G. Ekulu et M. Rogalski (2002) Characterization of crude oils by inverse gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, 969, 207.

F. Mutelet, G. Ekulu, R.solimando et M. Rogalski (2004) Inverse gas chromatographic measurement of solubility parameters and physical chemical properties of crude oils and their asphaltenes, *Energy & Fuels*, **18**, 667-673.

G. Ekulu, P. Magri et M. Rogalski (2004) Scanning aggregation phenomena in crude oils with density measurements, *J. Dispersion Sci. Technol*, **25**, 321-332.

G. Ekulu, C. Nicolas, C. Achard et M. Rogalski (2004) Characterization of aggregation processes in crude oils using differential scanning calorimetry, *Energy & Fuels*.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] R. N. Tuttle, *J. Petrol. Tech* (1983), 1192.
- [2] S. L. Kokal, S. G. J. Sayegh, *Pet. Sci. Eng* (1993) 9, 298.
- [3] Z. Novosad, T. G. Costain, 65th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society Petroleum Engineers, Houston, Texas, LA, Sep. Paper n° SPE (1990) 20, 530.
- [4] C. Lhioren, J. Briant, R. Tindy, *Rev. Inst. Fr. Pet* (1967) 5, 797.
- [5] Véronique Guille, Thèse de doctorat ,Nancy (1996), 7.
- [6] D. L. Mitchell, J. G. Speight, *Fuel* (1973) 52, 149.
- [7] L. W. Corbett, U. Petrossi, *Ind. & Eng. Chem* (1978) 17 (4) , 342.
- [8] R. B. Long, A. C. S. Div. Pet. Chem (1979), 195, 17.
- [9] J. G. Reynolds, *Fuel Sc. Tech* (1987), 5(5), 593.
- [10] J. G. Hotier, Thèse de doctorat (1982). E. N. S. P. M., Paris.
- [11] J. G. Speight, T. D. Trowbridge, *Fuel* (1984), 63, 612.
- [12] J. G. Speight, D. L. Wernick, K. A. Gould, R. E. Overfield, B. M. L. Rao, D. W. Savage, *Rev. Inst. Fr. Pet* (1985), 40, n° 1, 51.
- [13] J. G. Speight, *Alberta Res. Conc. Inf. Ser* (1978), 81,32.
- [14] B. P. Tissot, D. H. Welte, Spingler-Verlag (1984).
- [15] J. P. Pfeiffer, R. N. J. Saal, *J. Phys. Chem* (1944), 44, 139.
- [16] J. P. Dickie, T. F. Yen, *Anal. Chem* (1967), 39, 1847.
- [17] T. F. Yen, A. C. S. Div. Pet. Chem. Preprints (1972), 17, 102.
- [18] T. F. Yen, A. C. S. Div. Pet. Chem. Preprints (1979), 24, 901.
- [19] J. P. Dickie, T. F. Yen, *Anal. Chem* (1972), 39, 1487.
- [20] J. M. Swanson, *J. Phys. Chem* (1942), 46, 141.
- [21] J. A. Koots, J. G. Speight, *Fuel* (1974), 54, 179.
- [22] T. Vengu, Thesis, Paris (1983).
- [23] J. G. Speight, S. E. Moshopedis, *Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints* (1979), 24, 910.
- [24] E. Papirer, J. Kuczinski, B. Siffert, *Fuel* (1985), 64, 283.
- [25] E. Papirer, J. Kuczinski, B. Siffert, *Chromatographia* (1987), 23 (6), 401-406.
- [26] E. Papirer, J. Kuczinski, B. Siffert, *Fuel* (1987), 66, 1691.
- [27] T. F. Yen, A. C. S. Div. Pet. Chem. Preprints (1990), 35, 314.
- [28] T. M. Ignasiak, O. P. Strauz, D. S. MontGomery, *Fuel* (1977), 56, 359.
- [29] G. Hotier, M. Robin, *Rev. Inst. Fr. Pet* (1983), 38.
- [30] C. Reichert, B. J. Fuhr, L. L. Klein, *J. Can. Pet. Technol* (1986), 25, 33.

- [31] M. H. Waxman, C. T. Deeds, P. J. Closman, 55 th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, Texas, Sep.21-24, SPE , (1980), Paper n° 9510.
- [32] K. A. Ferwon, W. Svrek, A. K. Mehrottra, *Ind. Eng. Chem. Res* (1999), 32, 955.
- [33] J. Escobedo, G. A. Mansoori, *J. SPE. Prod & Facilities* (1995), 10, 115.
- [34] P. Fotland, H. Afindsen, H. Fadnesh, *Fluid Phase Equilibria* (1993), 82, 157.
- [35] P. F. Clarke, B. B. Pruden, *Fuel Sci. Technol. Int* (1994), 14, 117.
- [36] J. Berthet, J. J. Cournioux, *Thermochemical Acta* (1992), 194, 137.
- [37] G. Hotier, M. Robin, *Rev. Inst. Fr. Pet* (1983), 38, 101.
- [38] J. Caldas, M. Thomas, F. Behare, *Rapport de l'Inst. Fr. Pet n° 42593*.
- [39] F. Behar, *Vandenbrouckem. Rev. Inst. Fr. Pet* (1986), 41 (2), 173.
- [40] V. Szewczyk, *Thèse, INPL, Nancy* (1997).
- [41] R. Petrova-Bensalem, *Thèse de doctorat, Université Claude- Bernard- Lyon 1* (1998).
- [42] E. Rogel, O. Leon, G. Torres, J. Espidel, *Fuel* (2000), 79, 1389.
- [43] S. I. Andersen, J. G. Speight, *Energy & Fuels* (1993), 72, 1343.
- [44] O. V. Rogacheva, R. N. Gimaev, V. Z. Gubazdulin, *Neft. I Gaz. Trad Rev. Inst. Fr. Pet.* (1979), n°4, 41.
- [45] J. P. Pfeiffer, R. N. J. Saal, *J. Pys. Colloid Chem* (1940), 44 .
- [46] S. I. Andersen, K.S. Birdi, *Energy & Fuels* (2000), 14, 38.
- [47] S. I. Andersen, J. M. Del Rio, D. Khvostichenko, S. Shakir, C. Lira-Galema, *Langmuir* (2001), 17, 307-313.
- [48] A. Faure, *Thèse de doctorat* (1994), E. N. S. P. M., Paris.
- [49] B. Siffert, J. Kuszinski, E. Papirer, *J. Colloid Interface Sci* (1990), 135, n°1.
- [50] J. Kuszinski, *Thèse d'Etat, Université de Haute Alsace* (1985).
- [51] G. Speight, *A. C. S. Div. Pet. Chem* (1986), 31 (4), 818.
- [52] B. Siffert, J. Kuszinski, E. Papirer, *J. Colloid Interface Sci* (1990), 35, n°1.
- [53] S. E. Moschipediss, J. G. Speight, *Fuel* (1976), 55, 187.
- [54] C. L. Lang, H. C. Fogler, *Langmuir* (1944), 10, 1758.
- [55] I. Suryanarayana, K. V. Rao, S. R. Duttachaudhy, B. Subrahmanyam, B. K. saikia, *Fuel* (1990), 69, 1546.
- [56] H. Lian, J. R. Lin, T. F. Yen, *Fuel* (1994), 73, n°3, 423.
- [57] E. Y. Sheu, M. M. de TAR, D.A. Storm, *Fuel* (1994), 73, n°1, 45.
- [58] H. P. Maruska, B. M. L. Rao, *Fuel & Techn.* (1987), 5 (2), 119.
- [59] K. J. Leontaritis, G. A. Mansoori, *SPE Texas* (1987), 4, Paper n°16258.
- [60] S. J. Park, G. A. Mansoori, *J. Eng. Sources* (1988) 10, 109.

- [61] L. N. J. Hirschberg, B. A. Dejong, J. G. Schipper, J. G. Meijer, *J. Soc. Pet. Eng* (1984), SPE Paper n°11202, 283.
- [62] A. Mansoori, T. S. Jiang, 3rd European Conference on Enhanced oil Recovery, Rome, April (1985).
- [63] J. Wu, J. M. Prausnitz, *AIChE. J* (1998), 44, n°5, 118.
- [64] G. Porte, H. Zhou, V. Lazzeri, *Langmuir* (2003), 19, 40.
- [65] C. M. Hansen, *A User's Hand book*, CRC Press (2000).
- [66] C. M. Hansen, *Journal of Paint Technonology* (1992).
- [67] J. S. Buckley, J. X. Wang, *Energy & fuel* (2001), 15, 1004.
- [68] *Handbook of Chemistry and Physics 61stEdition 1980-1981*, CRC Press.
- [69] S. I. Andersen, S. D. Christensen, *Energy & Fuels* (2000), 14, 38.
- [70] K. J. Leontaritis, G. A. Mansoori, *Proceedings, SPE Symposium of Oildfield Chemistry, Society of Petroleum Engineers* (1987): Dallas, Richardson, TX, SPE Paper n° 16258.
- [71] W. K. Stephensen, *Pet. Eng. Int* (1990), 6, 24.
- [72] K. Yudin, G. L. Nikoleank, E. E. Gorodetskii, V. I. Kosov, V. R. Melikyan, E. L. Markhashov, D. Frot, Y. Briolant, *J. Soc. Pet. Eng* (1998), 20, 297.
- [73] Thermodynamics Research Center (TRC). Texas Engineering Experiment Station. The Texas A & M University System, College Station, April (1987).
- [74] R. W. Taft, M. H. Abraham, R. M. Doherty, M. J. Kamlet, *Nature* (1985), 313, 384.
- [75] R. W. Taft, M.H. Abraham, G. R. Famini, R. M. Doherty, J. L. M. Abdoud et J. Kamlet, *J. Pharm. Sci* (1985), 74, 807.
- [76] C. F. poole, T. O. kollie, S. K. Poole, *Chromatographia* (1992), 34, 281.
- [77] R. V. Golvnnya, B.M. Polanuer, *J. Chromatogr* (1990), 51, 517.
- [78] M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem* (1981), 13,485.
- [79] R. kalizman, *Anal. Chem* (1992), 64, 619 A.
- [80] M. J. Kamlet, R. M. Doherty, M. H Abraham, R. W. Taft, *J. Pharm. Sci* (1986), 75, 350
- [81] T. F. Yen, *Am. Chem. Soc* (1990),35 (3), 314-319.
- [82] M. H. Abraham, G. S. whiting, R. M. Doherty, W. J. Shuely, *J Chromatog* (1991), 229.
- [83] M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M Doherty, W. J. Shuely, *J. Chem. Soc, Perkin Trans* (1990), 2, 1851.
- [84] M. H Abraham, G. S. Whiting, R. M Doherty, W. J. Shuely, *J.Chem.Soc, Perkin Trans* (1990), 2, 1451.
- [85] M. H. Abraham, J. C. Mc Gowan, *Chromatographia* (1987), 23, 243.
- [86] M. H. Abraham, G. S. Whiting, R. M. Doherty, W. J. Shuely, *J. Chromatogr* (1991), 213.
- [87] M. H. Abraham, R. M. Doherty, M. J. kamlet, R. W. Taft, *Chemistry in Britain* (1986), 551.
- [88] M. H. Abraham, P. L. Grelleir, D. V. Prior, J. J. Moris, P. J Taylor, *J. Chem. Soc* (1990), *Perkin Trans, 2* , 521.

- [89] M. H. Abraham, P. L. Grelleir, D.V. Prior, J. J. Moris, P. J Taylor, PP Duce, J. Chem. Soc (1989), Perkin Trans, 2.
- [90] J. S. Buckley, G. J. Hirasaki, Y. Liu, S. Von Drasek, X. Wang, B. S. Gill, Pet. Sci. Technol (1998), 16, 251.
- [91] S. I Andersen, K. S. Birdi, J. Colloid. Interface. Sci (1991), 142, 497.
- [92] D. Espinat, Rev. Inst. Fr. Pet (1991), 46, 759.
- [93] I. K. Yudin, G. L. Nikolaenko, V. I. Kosov, V. A. Agayan, Anisimov, J. V. Sengers, Int. J. Thermophys (1997), 18, 1237.
- [94] G. Porte, H.Zhou, V. Lazzeri, Langmuir (2003), 19, 40.
- [95] R. Mahmoud, Thèse de doctorat (1999), Nancy.
- [96] L. Stachowiak, Thèse de doctorat (2001), Clermont-Ferrand.

Résumé

L'objectif de cette thèse est de proposer des méthodes de caractérisation des bruts de pétrole qui apportent une information pertinente permettant d'évaluer les risques de floculation des asphaltènes. Au cours de cette étude quatre techniques expérimentales ont été utilisées : la densimétrie, la chromatographie inverse en phase gazeuse, la granulométrie laser et la calorimétrie différentielle à balayage, permettant la connaissance des propriétés structurales et thermodynamiques des fluides pétroliers.

La nouvelle méthode de détermination du seuil de floculation des asphaltènes proposée dans ce travail est basée sur l'étude des changements de densité de fluide pétrolier causés par le phénomène de floculation. La chromatographie inverse en phase gazeuse a permis de déterminer le paramètre de solubilité de Hildebrand de fluides pétroliers et d'asphaltènes d'une part et d'autre part leur caractérisation chimique à l'aide des paramètres LSER. Les résultats obtenus par la calorimétrie et la granulométrie laser ont permis de comprendre les variations de la structure colloïdale des fluides pétroliers en fonction de la température et de la composition.

Mots clés: Asphaltènes, Bruts asphalténiques, Floculation, Masse volumique réduite.

Abstract

The aim of this study is to propose methods of characterization of crude oils, making it possible to evaluating the risks of the asphaltenes flocculation. With this view, four experimental techniques were used : densimetry, inverse gas chromatography, dynamic light scattering and differential scanning calorimetry allowing to asses necessary thermodynamic and structural properties of crude oils.

We proposed a new method of in this work on the determination of asphaltenes flocculation onset that is based on the study of changes of the crude oils density caused by the flocculation process. Inverse chromatography allowed to determine the Hildebrand crude oil and asphaltene solubilty parameters and to obtain the chemical characterization of them in terms of LSER model. Calorimetry and light scattering results gave valuable insight into variation of colloidal structure of the crude oil with temperature and composition changes.

Keywords : Asphaltenes, Asphaltenic crude oils, Flocculation, Reduced volumic mass.