

Université Kasdi Merbah Ouargla



Faculté des hydrocarbures et énergies renouvelables et science de la terre et de l'univers

Département de production des hydrocarbures

MEMOIRE

Pour obtenir le Diplôme de Master

Option: Production

Présenté Par :

Ouessai Yacine, Sebgag Abderrahmane, Sandali Abdelkader

-THEME-

**Caractérisation des asphaltènes Algériens extraits
des différentes zones du champ de Hassi Messaoud**

Soutenue le : 25 / 06 / 2018 devant la commission d'examen

Jury:

Président :	ZIARI SABER	M.A	Univ. Ouargla
Rapporteur:	ABBAS HADJ ABBAS	M.A	Univ. Ouargla
Examineurs:	LEBTAHI HAMID	M.C.B	Univ. Ouargla
	DOBBI ABDEL MAJID	M.C.A	

REMERCIEMENT

En préambule à ce mémoire, je remercie

ALLAH qui l'aide et nous donne la patience et le courage durant nos années d'étude.

Tout le respect et les mots de remerciement à mon encadreur "ABBAS HADJ ABBAS " pour son Soutien, son aide, ses conseils directifs, et son suivi Durant la réalisation de ce mémoire de fin d'étude.

Je remercie membres de jurys et les professeurs et les étudiants du département de production de d'université de KASDI MERBAH OUARGLA.

Enfin, je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille, surtout mon pères et ma mères, et tous ceux qui j'ai aidés de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

ABDERRAHMANE, ABDELKADER et YACINE

DEDICACE

Je dédie ce travail à mon père ,Et à ma mère, qui m'a donné de l'affection et de l'amour et m'a donné la meilleure éducation.

Je leur dis : Toi et toi m'avez donné la vie et l'espoir et l'émergence d'une passion pour la connaissance et la connaissance.

À mes frères ET mes sœurs.

À toute ma famille.

A pour mes amis

Pour mes professeurs

À mes collègues

ABDELKADER.SEBGAG ABDELRAHMAN.OUESSAI YACINE

Résumé : Les asphaltènes et les résines représentent les deux constituants principaux de la fraction lourde et polaire des fluides pétroliers, Les asphaltènes peuvent précipiter à différents stades pendant la récupération et le transport du pétrole au milieu poreux, la ligne de production, vannes et pipelines. Six échantillons ont été extraits à partir le champ pétrolier Hassi Messaoud en utilisant la standard méthode d'extraction ASTM, ces asphaltènes ont été caractérisés en utilisant l'analyse élémentaire, l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) Les résultats obtenus ont montré une différence significative de structure chimique pour les trois échantillons, Un bon accord de résultats entre l'analyse élémentaire et les techniques FTIR a été observé.

Mots clés : Asphaltènes, résine, l'extraction.

المخلص: تعتبر مادة الأسفلتين والرزين من المكونات الرئيسية للجزء الثقيل والقطبي للبتروال السائل ، ويمكن أن يترسب الأسفلتين في مراحل مختلفة أثناء إنتاج النفط ونقله وذلك في الوسائط المسامية، خط الإنتاج ، والصمامات و أنابيب النقل. تم استخلاص ستة عينات من حقل حاسي مسعود النفطي باستخدام طريقة الاستخلاص الأمريكية ASTM ، وتم توصيف هذه العينات باستخدام التحليل العنصري وتحليل فورييه FTIR.

وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها فرق كبير في التركيب الكيميائي للعينات الستة ، وقد لوحظ اتفاق كبير بين نتائج التحليل العنصري وتقنيات فورييه.

الكلمات الدالة : الأسفلتين- رزين – الفصل

Abstract: Asphaltenes and the resins represent the two principal components of the heavy and polar fraction of the oil fluids, Asphaltenes can precipitate at various stages during the recovery and the transport of oil; porous environments, the line of production, valves and pipelines. Six samples were extracted has to leave the oil field Hassi Messaoud by using to it standard method of extraction ASTM, these asphaltenes were characterized by using the ultimate analysis, the infra-red with transform of Fourier (IRTF) The results obtained showed a significant difference in chemical structure for the three samples, a good agreement of results between the ultimate analysis and techniques FTIR was observed.

Key words : Asphaltenes-resins-extraction

SOMMAIRE

Remercîment	I
Dédicace	II
Résumé	III
Sommaire	IV
Liste des figures	V
Liste des tableaux	VI
Liste des abréviations	VII
Notions et symboles	VIII
Introduction générale	01
Chapitre I : présentation du champ de HASSI-MESSAOUD	
1. Introduction	03
2. Situation du champ de Hassi Messaoud	03
2.1. Situation géographique	03
2.2. Situation géologique	04
2.3. Les différentes zones du champ de Hassi Messaoud	05
2.4. Zones et numérotation des puits	06
2.5. Aperçu stratigraphique	07
2.5.1. Cénozoïque	07
2.5.2. Mésozoïque	07
2.5.3. Paléozoïque	09
2.6. Aperçu structural	11
2.7. Tectonique	11
2.8. Notion de drain et subdivisions du réservoir	12
2.9. Description et caractéristiques du réservoir	13
2.10. Problèmes d'exploitation du champ	14
Chapitre II : généralités des asphaltènes	
1. Origine pétrole	15
1.1. Le pétrole	15
1.2. L'origine organique du pétrole	15
1.3. Composition du pétrole	16
1.3.1. Les hydrocarbures paraffinés (Alcanes)	16

1.3.2. Hydrocarbures naphténiques (Cyclanes)	16
1.3.3. Hydrocarbures aromatiques	16
1.3.4. Hydrocarbures insaturés (oléfines)	17
1.3.5. Composés oxygénés	17
1.3.6. Composés azotés	17
1.3.7. Substances résineuses et Asphaltiques	17
1.3.8. Substances minérales	17
1.4. Spécification du pétrole	17
1.4.1. La densité (specific gravity)	17
1.4.2. Point d'écoulement	17
1.4.3. Viscosité	18
1.4.4. Tension de vapeur et point d'éclair	18
1.4.5. Teneur en soufre	18
1.4.6. Teneur en azote	18
1.4.7. Teneur en eau, sédiments et sels	19
1.5. Classification du pétrole	19
1.5.1. Selon leur teneur en classes d'hydrocarbures	19
1.5.2. Selon leur provenance	19
1.5.3. Selon leur gravité API	20
2. Caractérisation (fractionnement) par SARA	20
3. ASPHALTÈNE	21
3.1. Définition	21
3.2. Composition élémentaire des asphaltènes	22
3.3. Le rapport atomique H/C	23
3.4. La Structure de la molécule d'Asphaltène	23
3.4.1. Modèle de Pfeiffer et Saal	24
3.4.2. Modèle de Yen	24
4. Mécanisme d'agrégation	26
4.1. Micellisation	26
4.2. Flocculation	27
4.3. Influence des résines sur la stabilité des asphaltènes	30
5. Thermodynamique de l'asphaltène	31
5.1. Modèles de solubilité	32
5.2. Hirschberg et al. Model (1984)	35

5.3. Approche colloïdale	36
--------------------------	----

Chapitre III : produits et méthodes

1-Introduction	41
2-Produits et méthode	41
2.1 Produits	41
2.1.1 Solvants	41
2.1.2 Les échantillons	42
2.2 Méthode	42
2.2.1. Soxhlet d'extractions	42
2.2.2. Extraction des asphaltènes	44
2.2.3. Caractérisation des asphaltènes	45
2.2.3.1 Spectroscopie infrarouge de Fourier-Transforme (FTIR)	45
2.2.3.2. FTIR	46
2.2.4. L'analyse élémentaire	48

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Introduction	51
2. Caractérisation des six échantillons d'asphaltènes	51
2.1. Analyse élémentaire (EA) :	51
2.2. Analyse spectrale FT-IR	51
3. Etude de cas de Puits HGA 35	54
3.1. Objectif de l'intervention	55
3.2. Traitement au reformat	55
3.2.1. Reformat	55
3.3. Complétion de puits	56
3.4 Caractéristiques géologiques	56
3.5. Situation de puits avant l'opération	56
3.6. Discussion et recommandations	56
3.7. Les séquence des opérations	57
3.8. Exécution de l'opération	57
3.9. Paramètres du puits avant l'opération	58
3.10. Paramètres du puits après l'opération	58
Conclusion	60
Référence et bibliographie	

Liste des figures

La Figure	Page
Figure I.01: Localisation géographique de champ de Hassi Messaoud.	05
Figure I.02: Représentation des différentes zones du champ de Hassi Messaoud	06
Figure I.03: Stratigraphie du HMD.	10
Figure I.04: Les failles du HMD.	11
Figure II.01: Structure SARA.	21
Figure II.02: Asphaltènes obstruant un tuyau. Courtoisie d'A. Pomerantz, Schlumberger.	22
Figure II.03: composition élémentaire moyenne des asphaltènes.	22
Figure II.04: Représentation des asphaltènes dans le pétrole selon Pfeiffer et Saal.	24
Figure II.05: Modèle de Yen-Mullins.	25
Figure II.06: Forme moléculaire représentative d'asphaltène selon le modèle de Yen.	26
Figure II.07: Tension de surface en fonction de la concentration d'asphaltènes de Hassi-Messaoud dans le toluène.	27
Figure II.08: Formation de micelles d'asphaltènes de différentes formes en présence de solvant aromatique.	27
Figure II.09: Macrostructure des asphaltènes.	30
Figure II.10: Moléculaire - Modèle thermodynamique (Leontaritis, 1988).	33
Figure II.11: Modèle thermodynamique-colloïdal (Leontaritis, 1988).	37
Figure II.12: La micelle d'Asphalten-Resin (Leontaritis, 1988).	38
Figure III.01: N-heptane utilisé en extraction.	41
Figure III.02: Le toluène utilisé en extraction.	41
Figure III.03 : Pétrole brute	42
Figure III.04: Soxhlet.	44
Figure III.05 : Asphaltènes	45
Figure III.06: La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).	48
Figure III.07: Analyseur de combustion CHNS simultané moderne.	50
Figure IV.01 : Spectres FTIR pour les six échantillons des asphaltènes.	54
Figure IV.02 : Localisation du puits HGA 35.	55
Figure IV.03 : Historique de la production du puits HGA 35	59

Liste des tableaux

le Tableau	page
Tableau II.01: Comparaison de l'analyse élémentaire entre les asphaltènes algériens et certains asphaltènes d'origines différents.	23
Tableau II. 02 : champs de précipitations utilisant divers solvants et du bitume de l'Ouest canadien.	34
Tableau IV.01. Analyse élémentaire des six échantillons d'asphaltènes.	51
Tableau IV.02 : La composition du Reformat	55
Tableau IV.03 : Complétion de puits HGA 35.	56
Tableau IV.04 : Caractéristiques géologiques	56
Tableau IV.05 : Fluides utilisés	57
Tableau IV.06 : Paramètres de puits avant l'opération	58
Tableau IV.07 : Paramètres de puits après l'opération.	58

Liste des abréviations

API	:	American Petroléum Institute
WTI	:	West Texas Intermédiation
ASTM	:	american society of testing and materials
XPS	:	X ray photoelectron spectroscopy
XANES	:	X ray absorption near edge spectroscopy
EOS	:	équation of state
T-C	:	la modèle colloïdale thermodynamique
FTIR	:	Spectroscopie infrarouge de Fourier-Transforme
RMN	:	résonance magnétique nucléaire
MRSI	:	imagerie spectroscopique par résonance magnétique
UV	:	ultraviolets
-1S FTIR	:	un thermo Shimadzu IR Affinity
DRIFTS	:	une analyse de spectroscopie de transformée de Fourier infrarouge par réflectance diffuse
PR	:	Peng-Robinson
SARA	:	saturates, aromatics, risines and asphaltenes

Notions et symboles

Va	:	un volume molaire.
Kmol	:	kilo mole.
MPa	:	mega pascal.
M	:	molaire masse (g/mol)
R	:	universale gas constant (8.314J/mol.k)
m	:	masse (Kg or g)
n	:	nombre de mole (mol)
P	:	pression (MPa, Pa ou atm)

INTRODUCTION GENERALE

Le pétrole brut est considéré comme la matière primaire des combustibles liquides, reste compétitive sur le marché énergétique, même à son prix actuel. Il est aussi la matière primaire de l'industrie pétrochimique, dont sont issus des milliers de produits, tels que les lubrifiants, les engrais, les polymères, les plastiques, les textiles, et même les médicaments. Le pétrole qui se trouve, naturellement piégé dans les micropores de formations rocheuses appelées réservoirs ou gisement, est produit par différentes méthodes selon la profondeur, les caractéristiques pétro-physiques, et la pression des fluides du gisement. Dans le cadre du développement constant des techniques d'exploitation et de raffinage du pétrole, il est important de connaître avec précision la structure et le comportement de ses divers constituants. En effet, un pétrole brut est composé de quatre familles : les hydrocarbures saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes (SARA). Cette répartition est très large ; chaque partie du pétrole brut se compose également d'un éventail de molécules avec des structures et des propriétés variables.

Les asphaltènes représentent la fraction la plus lourde du pétrole. Bien que ces produits soient souvent présents en faible quantité, ils ont une influence considérable sur les propriétés physico-chimiques du brut. Leur capacité à flocculer, à adsorber sur des surfaces et à former des dépôts solides, est à l'origine de nombreux problèmes aussi bien du point de vue exploitations des gisements que du raffinage. Les asphaltènes s'avèrent être responsables de la formation des précurseurs du coke, de la désactivation des réactions catalytiques et du défaut de fonctionnement de l'équipement de raffinage. Les dépôts d'asphaltènes causent également le colmatage des canalisations de transport et la perte de capacité du réservoir qui diminuent les débits et par conséquent une diminution de la production d'où une perte économique très importante.

Ces problèmes de dépôt, sont non seulement produits pendant l'exploitation d'huile lourde avec un taux élevé en asphaltènes, mais aussi dans le cas d'huiles pauvres en asphaltènes² (0.3 à 0.5 %), comme dans le cas du champ de HASSI MESSAOUD en ALGERIE, particulièrement dans la zone 1 située dans la partie occidentale du champ. Ces dernières années, le problème de dépôt d'asphaltènes semble se généraliser presque sur tous les champs

pétrolifères Algériens où de nombreux puits ont vu leur potentiel tellement réduit que certains parmi eux ont dû être fermés.

Ce phénomène affecte gravement les opérations de production et génère une augmentation importante des coûts due à la prévention et l'élimination des dépôts. Cependant, bien que la déposition des asphaltènes soit un problème mondial, les principales causes n'ont pas été totalement comprises jusqu'à présent.

L'objectif de ce travail est d'étudier ce problème rencontré dans les champs HASSI MASSAOUD de en présentant les mécanismes de détection et les procédés appliqués pour traiter ce problème ainsi de proposer d'autre procédés plus économiques.

Ce travail comporte quatre chapitres :

- Le premier chapitre est une présentation sur le champ HASSI MASSAOUD.
- le deuxième chapitre, nous présenterons le pétrole brut, les caractérisations par SARA, composition chimique des asphaltène (sa structure moléculaire et agrégation...), l'influence des résines sur la stabilité des asphaltènes et la thermodynamique des asphaltènes.
- Le troisième chapitre représente les méthodes d'extraction des asphaltène et les moyens utilisés.
- La quatrième chapitre est résultats et discussion.

Enfin, cette étude se termine par une conclusion et quelques recommandations.

Chapitre I

PRESENTATION DU CHAMP DE HASSI- MESSAOUD

1. Introduction :

Le champ de Hassi Messaoud est un vaste anticlinal, situé dans la partie centrale du Sahara Algérienne. Il a été découvert en 1956 et mis en exploitation en 1958.

Le gisement de Hassi Messaoud fut découvert par deux compagnies distinctes, CFPA au niveau de la partie Nord et SN-REPAL au niveau de la partie sud du champ. En 1946 la SNREPAL avait commencé sa recherche à travers le Sahara ALGERIEN, trois années plus tard débutait la prospection géophysique par une reconnaissance gravimétrique.

Le champ de Hassi-Messaoud a été découvert le 16 janvier 1956 par la SN-REPAL qui a amorcé le premier forage MD1, ce forage découvrait à 3338 m de profondeur les grès du cambrien productif d'huile.

En mai 1957 à sept kilomètres nord-ouest de MD1, la CFPA confirmait l'existence d'un gisement par le forage Om1. Les forages qui étaient alors de dix puits par an n'ont cessé de se multiplier depuis 1967 et surtout à partir des mesures de nationalisation des hydrocarbures le 24 février 1971 Le réservoir se situe dans le Cambro-ordovicien entre 3300 et 3500m de profondeur.[1]

Le champ de Hassi Messaoud représente l'un des champs les plus complexes au monde. Durant l'histoire géologique, ce champ a subi d'une part une évolution tectonique intense caractérisée par des phases compressives et distinctives. D'autres part, par la transformation diagénétique dans le réservoir lors de son enfouissement au cours du temps géologique, jusqu'à ce que le gisement a pris forme tel que représentée par la configuration actuelle. Ces événements peuvent quelques fois améliorer les paramètres pétrophysiques comme ils peuvent les détériorer Après plusieurs années de la mise en production du gisement, on a constaté que des ensembles de puits se comportent d'une manière indépendante les uns par rapport aux autres. D'où la définition des zones dont les pressions moyennes évoluent d'une manière différente.

2. Situation du champ de Hassi Messaoud :

2.1. Situation géographique :

Le champ de Hassi Messaoud est considéré comme l'un des plus grands gisements dans le monde. Il fait partie d'un ensemble de structures formant la partie Nord de la province Triasique, et se situe à environ 850 Km au Sud Sud-est d'Alger, à 280 Km au Sud-est du

gisement de gaz à condensât de Hassi R'Mel et à 350 Km à l'Ouest de la frontière tunisienne (Fig.1). Il a pour coordonnées Lambert :

X	790.000 - 840.000 Est
Y	110.000 - 150.000 Nord

La concession sur laquelle se trouve Hassi Messaoud, dont la superficie est de l'ordre de 2200 Km². [1]

2.2. Situation géologique :

Par rapport aux gisements, le champ de Hassi Messaoud est limité :

- Au Nord - Ouest par les gisements d'Ouargla (Guellela, Ben Kahla et Haoud-Berkaoui).
- Au Sud - Ouest par les gisements d'El Gassi, Zotti et El Agreb.
- Au Sud - Est par le gisement de Rhoud El Baguel et Mesder.

Le mole de Hassi Messaoud est le résultat d'une histoire paléo tectonique assez compliquée, c'est le prolongement de la dorsale d'Amguid El Biod de plus de 800 Km de long. Sa structure fait partie d'un ensemble de structures formant la province triasique Nord oriental.

Géologiquement, le champ de Hassi Messaoud est limité :

- A l'Ouest par la dépression d'Oued Mya.
- Au Sud par la mole d'Amguid El Biod.
- Au Nord par la structure Djammaa –Touggourt.
- A l'Est par les hautes –fonds de Dahar, Rhoud El Baguel et la dépression de Ghadames.

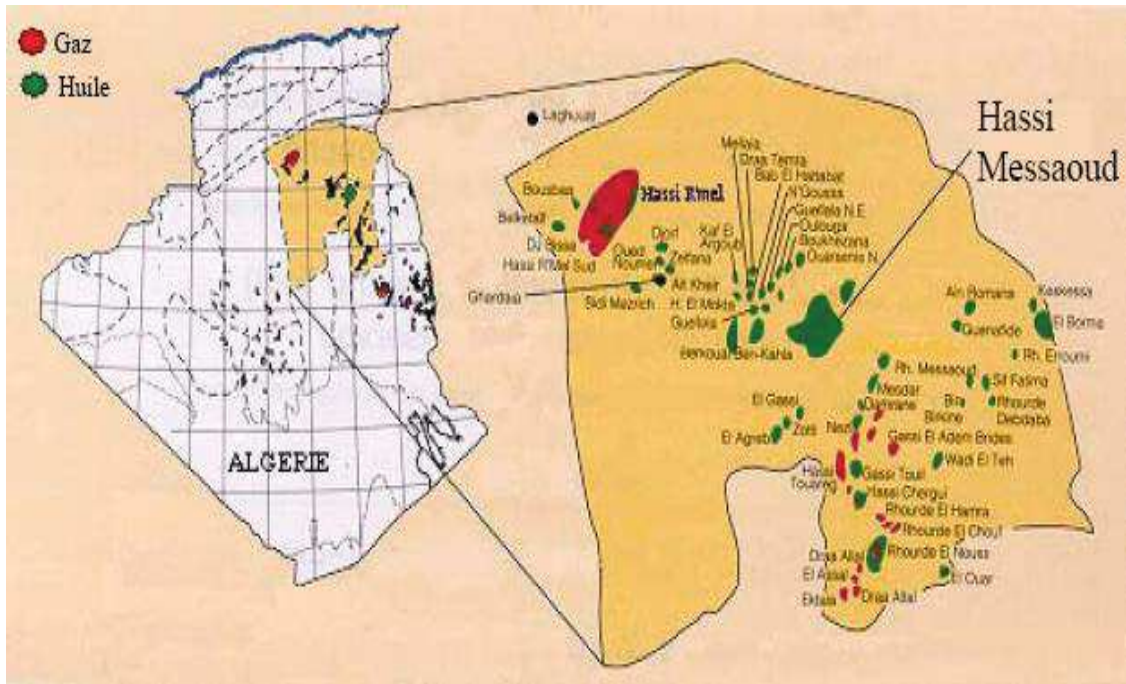


Figure (I.01) : Localisation géographique de champ de Hassi Messaoud.[2]

2.3. Les différentes zones du champ de Hassi Messaoud :

L'évolution des pressions des puits en fonction de la production a permis de subdiviser le gisement de Hassi Messaoud en 25 zones dites de production, d'extension variable. Ces zones sont relativement indépendantes et correspondent à un ensemble de puits communiquant entre eux et non pas avec ceux des zones avoisinantes, et se comportant de la même manière du point de vue pression de gisement. Les puits d'une même zone drainent conjointement une quantité d'huile en place bien établie. Toutefois il est important de souligner que le facteur de pression ne peut être le seul critère de caractérisation des zones.

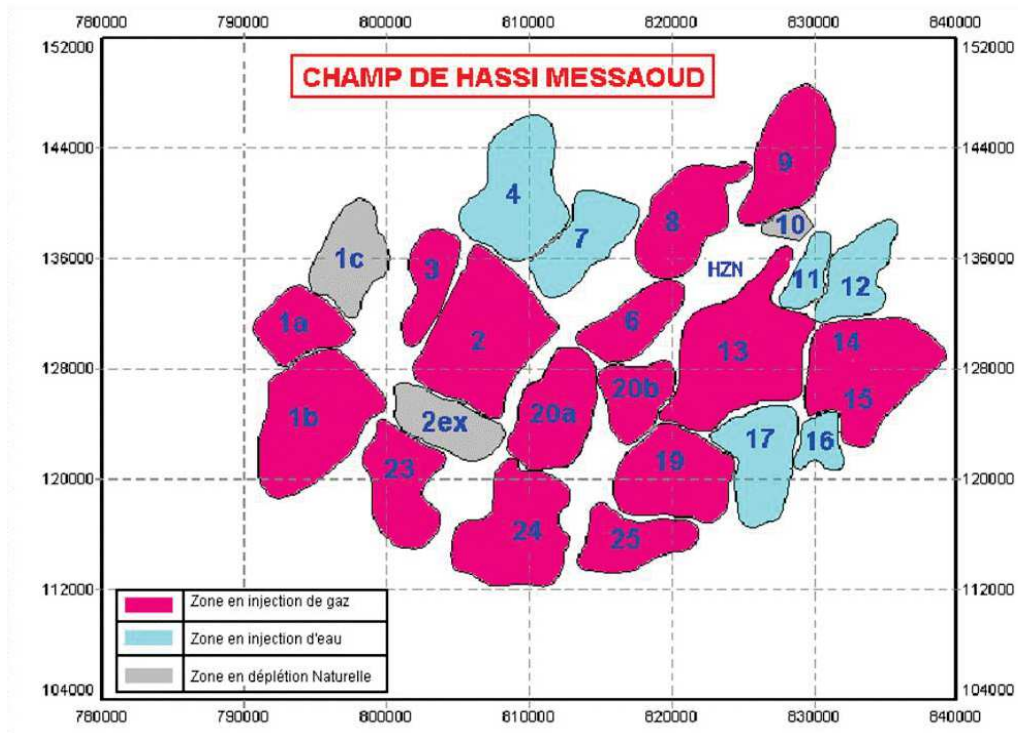


Figure (I.02) : Représentation des différentes zones du champ de Hassi Messaoud

2.4. Zones et numérotation des puits :

Actuellement le champ est divisé en 25 zones de production ; Ces zones sont relativement indépendantes et correspondent à un ensemble de puits communiquant entre eux mais pas avec ceux des zones voisines, et se comportent de la même manière de point de vue pression de gisement.

Il est important de noter que la subdivision actuelle n'est satisfaisante car une même zone peut être divisée en sous zones. (Ex : 1a, 1b, 1c).

Le champ de Hassi Messaoud est divisé d'Est en Ouest en deux parties distinctes : Le champ sud et le champ Nord, chacun a sa propre numérotation.

Champ Nord : C'est une numérotation géographique complétée par une numérotation chronologique, exemple : Omo38, Onm14, Ompz12.

O : Majuscule, permis d'Ouargla.

m: Minuscule, carré de 1600 km².

o : Minuscule, carré de 100 km²

3 : Abscisse, et 8 : Ordonnée.

Champ sud : La numérotation est chronologique. Ex : Md1, Md2, Md3,...Mdz509, Mdz557.

2.5. Aperçu stratigraphique :

Elle consiste à l'étude de la lithologie et de la terminologie des formations la zone de Hassi-Messaoud est constituée de haut et bas par les couches suivantes :

2.5.1. Cénozoïque :

➤ **MioplIOCène** : 0-201m

Sable blanc parfois jaunâtre à rosâtre, moyen à grossier avec intercalation d'argile, de calcaire et de marne sableuse.

➤ **Eocene** : 201-337m

Calcaire à calcaire dolomitique blanche avec présence de module silex.

2.5.2. Mésozoïque :

❖ **Crétacé** :

1-Sénonien:

Il est constitué de :

- Carbonate ; d'une épaisseur moyenne de 99 m, constitué de calcaire dolomie et d'anhydrite. Ce niveau est représenté par deux couches :

- la première anhydrite d'une épaisseur moyenne de 214 m composée d'anhydrite, de marne et de dolomie.

- La deuxième salifère d'une épaisseur de 138 m constituée de sel massif à trace d'anhydrite.

2- Turonien :

Constitué de calcaire dolomitique, il contient un aquifère représenté par des eaux à odeur sulfurée utilisées pour l'injection d'une épaisseur moyenne de 123 m.

3- Cénomaniien :

Il est représenté par des grés et des argiles silteuses en alternance il renferme un aquifère d'eau douce utilisée pour l'injection. Epaisseur (E) =151 m.

4-Albien :

Représenté par des grés et des argiles silteuses en alternance,il renferme un aquifère d'eau douce utilisée pour l'injection et les besoins généraux.Epaisseur(E)=363m.

5-Aptien :

Représenté par un ban argile de dolomie cristalline d'une épaisseur moyenne de 25m.

6-Barrémien :

Représenté par des argiles du sable et du grés d'une épaisseur moyenne 264 m.

7- Néocomien :

Représenté par de la dolomie, des marnes et des argile avec des fines passées de grés.
Epaisseur (E)=182 m.

❖ **Jurassique :**

1- Malm : Représenté par des argiles, il a une épaisseur moyenne de 238 m, il contient un aquifère d'eau potable.

2- Dogger : Représenté par deux niveaux :

- Argile : marnes dolomitique à fines passées de grés E=103 m.
- Lagunaire : anhydritique, dolomie, marne grise E=205 m.

3- Lias : représenté par cinq niveaux :

- LD1 : dolomie anhydritique et argile E=83 m.
- LS1 : sel anhydritique E=82 m.
- LD2 : dolomie et marne E=48 m.
- LS2 : dolomie et marne E=57m.
- LD3 : dolomie et marne dolomitique E=37 m.

Trias :

1- Salifère : il est subdivisé en trois horizons :

- TS1 : anhydritique et argile dolomitique E=58 m.
- TS2 : sel massifà intercalation d'anhydrite. E=171
- TS3 : sel massifà trace d'argiles. E=201 m

2- Argileux : Argile dolomitique ou siliceux E=80 m.

3- Gréseux : grès fins à ciment argileux E=18 m.

4- Eruptif : Andésite alternée à venelles de séderite alterne avec (hercynienne) sur les terrains du primaire E=0 à 92 m.[3]

2.5.3. Paléozoïque :

❖ Ordovicien :

L'ordovicien est complètement érodé au sommet, il est représenté par les trois formations suivantes :

1- Quartzite de hamra : Quartzite grise blanche, fine à moyenne localement grossières à fissures sub horizontales a tracés des tigilites.

2- Grés d'élatance : Elle est caractérisé par une succession d'argile et de grés sont fines à moyenne, quartzitique, argile silteuse et glauconieuse E=25 m.

3- Argile d'el grossi : Série homogène composée d'argile verte ou noire, indurée, micacée, carbonaté et glauconieuse.

4- zone des alternances : elle est désignée ainsi en raison de la succession irrégulière d'argile silteuse noire, des siltstones et des grés très fins quartzitiques de la glauconie et par l'abondance des tigilites.

❖ Combrien : il est constitué de : E= 162m

1- Lithozone grés isométrique <Ri> : il est représenté par des grés isométrique moyens à fins à ciment argileux, caractérisé par une mauvaise forabilité au dessous de 1850m à 1900m avec passées silteuse, les tigilites y sot abondantes, il repose sur le Ra supérieur par une surface d'abrasion.

2- Lithozone grés amisométrique <Ra> : le <Ra> est composé d'un ensemble des grés quartzitiques anisométrique à stratification doliques cette Lithozone est marquée par l'apparition des tigilites au sommet.

3- Lithozone <R2> : Elle est constituée des grés moyens à grossiers et à ciment argile <illite>, <kaolinite>. Ces grés renferment des barminers d'argile jaune verdâtre.

4- Lithozone <R3> : Elle est représentée par une série de comblement des grés arkosique et d'argile. Les grains de quartz sont très grossiers et mal classés, le ciment est composé essentiellement d'illite.

5- Intra combrien : il correspond à ses grés argileux ranges, mis en résidence au nord du champ par le forage OMG57.

ERE	SYST	ETAGES		Ep moy	DESCRIPTION
CENO-ZOIQUE	NEOGENE	MIO-PLIOCENE <i>discordance alpine</i>		240	Sable, calcaire, marne sableuse
		EOCENE		120	Sable, calcaire à silex
MESOZOIQUE	CRETACE	SENONIEN	CARBONATE	107	Calcaire, dolomie, anhydrite
			ANHYDRITIQUE	219	Anhydrite, marne, dolomie
			SALIFERE	140	Sel massif et traces d'anhydrite
		TURONIEN	90	Calcaire crayeux avec quelques niveaux argileux	
		CENOMANIEN	145	Anhydrite, marne, dolomie	
		ALBIEN	350	Grès, sable avec intercalations d'argile silteuse	
		APTIEN	25	Dolomie cristalline avec niveau argileux, calcaire	
		BARREMIEN	280	Argile, grès, dolomie	
		NEOCOMIEN	180	Argile, marne, dolomie, grès	
	JURASSIQUE	MALM		225	Argile, marne, calcaire, grès et traces d'anhydrite
		DOGGER	ARGILEUX	105	Argile silteuse, marne dolomitique avec fines passées de grès
			LAGUNAIRE	210	Anhydrite, marne dolomitique, marne grise
		LIAS	L.D 1	65	Dolomie, anhydrite, argile
			L.S 1	90	Alternances sel, anhydrite et argile
			L.D 2	55	Anhydrite et dolomie cristalline
			L.S 2	60	Alternances sel et argile
			L.D 3	30	Alternances de dolomie et de marne
		TRIAS	SALIFERE	TS 1	46
	TS 2			189	Sel massif à intercalations d'anhydrite et argile gypsifère
	TS 3			202	Sel massif et traces d'argile
ARGILEUX			113	Argile rouge dolomitique ou silteuse injectée de sel et d'anhydrite	
GRESEUX			35	Grès, argile	
ERUPTIF <i>discordance hercynienne</i>			0-92	Andésites altérées	
PALEOZOIQUE	ORDOVICIEN		QUARTZITES D'EL HAMRA		75
		GRES D'EL ATCHANE		25	Grès fins à ciment argileux, bitumineux
		ARGILES D'EL GASSI		50	Argiles schisteuses, vertes ou noires, glauconieuses à graptolithes
		ZONE DES ALTERNANCES		20	Alternance de grès et argile. Présence de tigillites
	CAMBRIEN	Ri	50	Grès isométriques, fins, silteux	
		Ra	120	Grès à grès quartzitiques anisométriques à niveaux de silts	
		R2	100	Grès moyens à grossiers à ciment argileux illitique	
		R3	300	Grès grossier à ciment argileux, argile silteuse	
	INFRA-CAMBRIEN		45	Grès argileux rouges	
	S O C L E				

Figure(I.03) :Stratigraphie du HMD

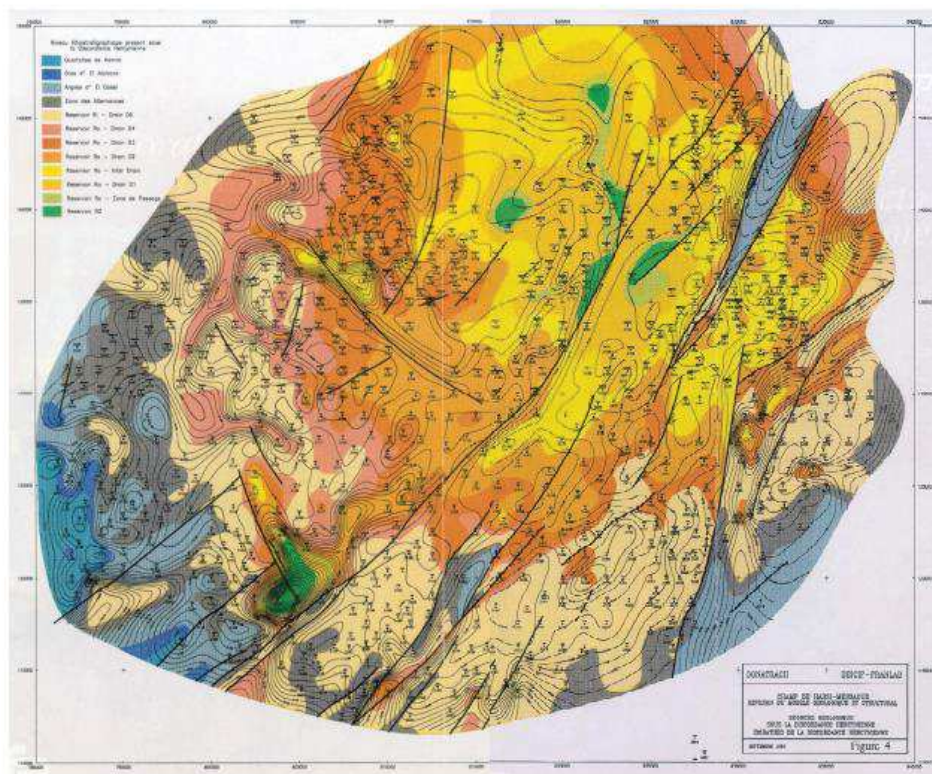
2.6. Aperçu structural :

La structure du champ de Hassi Messaoud se présente comme un vaste dôme anticlinal aplati de direction générale N-E/S-W. Les accidents affectant le réservoir sont de deux types :

- Les failles de direction sub-méridienne N-N-E/S-S-W ainsi que d'autres failles qui leur sont perpendiculaires de direction sub-latitudinale Ouest-Nord-Ouest/Est-Sud-Est, ceci fait ressortir le caractère tectonique en Horst et Graben.

Les failles moyennes compartimentent le gisement en zones de production distinctes, elles sont de l'ordre de trentaine de mètres et peuvent atteindre plus de 100m dans certains cas.

- Les cassures sans rejets remarquables, qui ont eu un grand effet sur la fracturation du réservoir.



Figure(I.04) :Les failles du HMD

2.7. Tectonique :

Le gisement de Hassi-Massaoud se présente comme un vaste anticlinal chauve traversé par un réseau de failles sub-verticales de direction NNE-SSO.

Les diagraphies d'imagerie (UBI, FMI, CBIL), enregistrées au niveau du réservoir cambrien, montrent que les break-out, indiquant la direction des contraintes minimales, ont la même direction que le réseau des failles principales.

Les contraintes maximales sont de direction 120° à 140° NO/SE.

L'orientation des carottes à l'aide de magnétomètre nous permet de mesurer la valeur et l'orientation des contraintes dans le plan horizontal; ces opérations vont contribuer à une connaissance plus approfondie de la complexité et de l'hétérogénéité de réservoir.

2.8 Notion de drain et subdivisions du réservoir :

La notion de drain a pris naissance à raison d'une correspondance sédimentologie et diagraphique et à la qualité du réservoir.

Le terme de drain, qualifiant des zones ou unités faiblement cimentées à caractéristiques relativement constantes sur l'étendue du champ, coïncident bien avec les trois zones préférentielles du réservoir.

Rappelons que les grès de Hassi-Messaoud ont été subdivisés au début de la reconnaissance du gisement en quatre termes :

Niveau R3 : généralement aquifère, sans aucun intérêt pétrolier.

Niveau R2 : ne présentant que rarement des qualités réservoirs, dans sa partie supérieure. (19% des réserves). Il ne produit pas directement dans les puits forés dans son toit, mais il alimente le réservoir Ra par un important un flux vertical d'huile. Il se divise en deux sous niveaux ; le R2c et le R2ab, le premier sous niveau se caractérise par une épaisseur moyenne non érodée de 80m forme des fois l'aquifère, 17% d'argile en moyenne. La perméabilité est relativement meilleure dans le R2ab.

Niveau Ra : réservoir principal de Hassi Messaoud où tous les puits produisent, il possède des caractéristiques petrophysiques aptes à la production. (68% des réserves), ce niveau se divise en trois zones de sédimentologie :

Zone I : grossière inférieure subdivisée de bas en haut :

- Drain D1.
- Drain ID (Inter Drain).
- Drain D2.

Zone II : Fine intermédiaire (D3).

Zone III : Grossière supérieure (D4).

Niveau Ri (D5) : Grès fin isométrique, zone habituellement très compacte (13% des réserves),

une épaisseur moyenne non érodée de 45m, un dépôt sur le Ra après une période d'érosion qui a éliminé environ 30% d'argile, une bonne continuité des couches a des faibles perméabilités.[4]

2.9. Description et caractéristiques du réservoir :

Le réservoir est situé sous la discordance hercynienne, il est protégé par une importante couverture argilo-salifère du trias.

L'eau de gisement est salée saturée en sels divers dissous (360-370 g/l) et a une masse volumique de 1,21 g/cm³ ; Sa viscosité est de 0,45 cp. Le contact huile/eau se trouvait à l'origine à 3380 m (Sw = 100%) il a envahi partiellement une bonne partie du R2. L'aquifère n'est pas actif.

Les grès de Hassi Messaoud sont constitués essentiellement de grès anisométriques, seule la zone Ra d'une centaine de mètres présente les meilleures caractéristiques pétrophysiques, elle est la plus productive du Réservoir Cambrien situé environ de 3300m à 3500m de profondeur. Les caractéristiques de la roche réservoir varient largement selon leur classement, leur degré de quartzification et leur teneur en argile, on peut citer :

- L'hétérogénéité est très importante sur une verticale et sur un plan.
- La porosité est faible de 5 à 10 %,
- La perméabilité est très faible de moyenne 1 –2 mdarcy
- L'huile est légère, elle présente une densité moyenne en surface de 0,8 (45 °API) permettant ainsi d'augmenter le taux de récupération par réinsertion de gaz.
- La viscosité est d'environ 0.2 cp,- Le facteur volumétrique de fond Bo est de 1.7 m³/stdm³ et le Bg est de 0.0005 m³/stdm³.
- La compressibilité totale moyenne sur l'huile (huile + eau + roche) est égale à 3,63.10⁻⁴ (kg/cm²)-1.
- La saturation en huile est de 80% à 95% maximum.
- La pression de Gisement est variable de 120 à 400 kg/cm².

- La pression de bulle est de 140 à 200 kg/cm².
- La température est de l'ordre de 118° C.
- Les puits présentent des G.O.R. d'une moyenne de 219 m³/m³ (sauf pour les puits en percée où le G.O.R peut dépasser 1000 m³/m³ et plus : cas d'Oml 63 et 633).
- L'épaisseur de la zone productive peut atteindre 120m maximum mais peut également être nulle.
- Cote de référence est de 3200m.

L'étude détaillée (pour chacune des 25 zones) a été faite par le laboratoire "FRANLAB", pour plus de détail sur les caractéristiques des fluides la consultation des études "FRANLAB" est impérative.

2.10. Problèmes d'exploitation du champ :

Le champ de Hassi Messaoud compte plus de 1296 puits, dont 924 vertical, 178 en short radius, 194 puits horizontaux, 591 producteurs d'huile (306 en gas-lift), 102 puits injecteurs gaz, 38 injecteurs d'eau ,66 producteurs d'eau, 30 inexploitable, 70 abandonnés, et 59 puits sec.

Au fur et à mesure de l'épuisement de l'énergie de gisement, un concentrique est installé dans plus de la moitié des puits producteurs afin d'injecter le gaz pour les besoins de gas lift, ainsi l'injection d'eau douce traitée pour les problèmes de dépôts de sels (zones Sud-Est) qui viennent de la formation, provoquant le bouchage et la corrosion des installations. Etant l'eau injectée n'est pas compatible avec l'eau de formation, il se produit des nouveaux dépôts (sulfate de baryum). Ces dépôts sont très difficiles à éliminer malgré l'injection des inhibiteurs (D32 par exemple). L'injection d'eau se fait en continu pour les puits à forte salinité, pour le cas contraire un bouchon est suffisant.

Malgré que la teneur des asphaltènes soit faible (0.15%), des problèmes apparaissent dans les zones Sud-Ouest du champ.[5]

Chapitre II

GENERALITES DES ASPHALTENES

1. Origine de pétrole brut :

1.1. Le pétrole :

- ❖ Le pétrole brut (ou le pétrole) est un mélange à plusieurs composants constitué de hydrocarbures, ainsi que des composés organiques de soufre, d'azote et d'oxygène, ainsi que des traces de constituants métalliques, tels que le vanadium, le nickel et le fer. L'origine du pétrole brut peut avoir un effet significatif sur sa composition. [6]
- ❖ Le pétrole brut est un mélange complexe d'hydrocarbures, avec de petites quantités de soufre, d'oxygène et d'azote, ainsi que divers constituants métalliques, notamment le vanadium, le nickel, le fer et le cuivre. [7]

1.2. L'origine organique du pétrole :

Les formations les plus anciennes du monde ont environ 500 millions d'années et c'est le résultat de lent processus de la nature, qui a produit des dépôts de sédiments dans de grandes dépressions dans le au fond des mers et des lacs, accumulant pendant des milliers d'années, des couches successives de roche sédimentaire contenant des microorganismes, des animaux et des plantes.

L'action de la chaleur et du poids de ces couches sur les dépôts sédimentaires plus profonds a été la transformation de la matière organique par des réactions thermochimiques dans le kérogène, le stade de l'huile, puis par l'action de températures et de pressions plus élevées, ils ont été brisés, faire sur les gisements de pétrole et de gaz. [8]

À quelques exceptions près, les proportions des éléments (carbone, hydrogène, azote, oxygène, le soufre et les métaux) dans le pétrole (peu importe où et où la source) varie [9].

Assez limites :

- ✓ Carbon, 83.0% to 87.0%
- ✓ Hydrogen, 10.0% to 14.0%
- ✓ Nitrogen, 0.1% to 2.0%
- ✓ Oxygen, 0.05% to 1.5%
- ✓ Sulfure, 0.05% to 6.0%
- ✓ Métaux (Ni and V), <1000 ppm

Le nombre de composants uniques qui existent dans un pétrole brut est inconnu.

Déterminer la structure et la composition exacte des différents composants est donc une tâche décourageante, et la sélection de la procédure de fractionnement dépend de l'information souhaitée. [10]

1.3. Composition du pétrole brut :

Les éléments essentiels composant le pétrole sont le carbone (83 à 87%) et l'hydrogène (11 à 14%) qui forment les divers groupements d'hydrocarbures. Parmi les composants du pétrole, on compte également les composés oxygénés, le soufre et l'azote (au total jusqu'à 6 ou 7%), aussi on a pu constater la présence dans les cendres du pétrole du chlore, phosphate, silicium et des métaux tels que : K, Na, Ca, Fe, Ni etc...

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole appartiennent aux trois groupements suivants :

- Les paraffines (alcanes) ;
- Les naphènes ;
- Les hydrocarbures aromatiques ;

1.3.1. Les hydrocarbures paraffinés (Alcanes) :

Ces hydrocarbures sont saturés ayant la formule générale C_nH_{2n+2} ; la teneur de ces hydrocarbures dans le pétrole brut est variable.

Si cette teneur est supérieure ou égale à 50%, on dit que le pétrole est paraffiné, on distingue :

- Les paraffines gazeuses ;
- Les paraffines liquides ;
- Les paraffines solides.

1.3.2. Hydrocarbures naphéniques (Cyclanes) :

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés ayant la formule générale C_nH_{2n} , Ces hydrocarbures sont présentés dans le pétrole sous forme de dérivés du cyclohexane et cyclopentane, ils sont divisés en naphéniques monocycliques, bicycliques et polycycliques.

Si leur teneur est environ 50% dans le pétrole, on dit qu'il est naphéniques.

1.3.3. Hydrocarbures aromatiques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques non saturés de formule générale C_nH_{2n-6} , ces hydrocarbures sont présentés dans le pétrole sous forme de benzène, toluène, xylène et leurs dérivés. Si la teneur de ces hydrocarbures est d'environ 35% dans le pétrole, on dit qu'il est aromatique.

1.3.4. Hydrocarbures insaturés (oléfines) :

Le pétrole ne contient pratiquement pas d'hydrocarbures insaturés ; ils sont surtout produits par le traitement des produits pétroliers dans les procédés thermiques et thermo-catalytiques.

1.3.5. Composés oxygénés :

Ces composés sont représentés dans le pétrole sous forme de phénol et d'acides Naphéniques $\text{CH}_2\text{-COOH}$, R-COOH Leur teneur dans le pétrole est faible (1-2%).

1.3.6. Composés azotés :

Ce sont des composés hétérocycliques contenant l'azote, leur teneur dans le pétrole est d'environ 2,5%.

1.3.7. Substances résineuses et Asphaltiques :

Ces substances sont présentées dans le pétrole sous forme d'un mélange très complexe de composés hétérocycliques à noyau contenant le soufre, l'azote, l'oxygène et les métaux, leurs teneurs varient entre (10 et 20%)

1.3.8. Substances minérales :

Le pétrole brut contient de l'eau dont la combinaison donne une émulsion qui peut être stable, il contient aussi des sédiments.

1.4. Spécification du pétrole :**1.4.1. La densité (specific gravity) :**

La connaissance de la densité a une importante valeur commerciale car la cotation des pétroles bruts dépend de cette propriété, souvent exprimé en degré API.

Dans une même région géographique, la densité du brut varie d'un gisement à un autre, même, on observe aussi des variations de densité d'un puits à un autre dans le même champ.

1.4.2. Point d'écoulement :

Lorsque le pétrole brut est exposé au froid, on n'observe pas, comme pour un produit pur, un passage net de l'état liquide à l'état solide. Il apparaît d'abord une augmentation plus ou moins importante de la viscosité, si l'abaissement de la température est suffisant, le pétrole brut cesse d'être fluide et s'approche à l'état solide.

Le point d'écoulement des pétroles bruts est mesuré pour donner une indication approchée sur la comptabilité. En fait, l'agitation du fluide provoquée par le pompage, peut empêcher ou détruire la formation des cristaux de paraffines, conférant ainsi aux bruts une certaine fluidité au-dessous de la température d'écoulement mesurée.

Le point d'écoulement des pétroles bruts se situent généralement dans un intervalle compris entre : -60°C et $+30^{\circ}\text{C}$

1.4.3. Viscosité :

La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes températures est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines ainsi pour la spécification des pompes et des échangeurs. La viscosité d'un brut paraffinique augmentera rapidement si la température baisse, par contre pour le brut naphténique ou mixte l'accroissement de la viscosité sera plus progressif.

1.4.4. Tension de vapeur et point d'éclair :

La mesure de la tension de vapeur et du point d'éclair du pétrole brut permet d'estimer la teneur en hydrocarbure léger.

On admet généralement que le pétrole brut ayant une tension de vapeur supérieure à 0.2 bars à 37.8°C a un point d'éclair inférieur à 20°C .

1.4.5. Teneur en soufre :

Le pétrole brut contient des hydrocarbures sulfurés, de l'hydrogène sulfuré dissous et parfois même du soufre en suspension.

D'une manière générale, la teneur total en soufre d'un brut est compris entre 0.05 et 5 en poids, le rapport qui s'accorde avec la teneur en soufre des débris organiques qui sont à l'origine du pétrole brut.

1.4.6. Teneur en azote :

Le pétrole brut renferme des hydrocarbures azotés sous forme basique (quinoléine, iso quinoléine, pyridine) ou neutre (pyrrole, indole, carbazole)

Ces composés peuvent être malodorants ou avec une odeur agréable.

Il se décompose sous l'action de la chaleur pour donner des bases organiques ou de l'ammoniac qui réduisent l'acidité des catalyseurs des unités de transformation.

1.4.7. Teneur en eau, sédiments et sels :

Le pétrole brut contient, en très faibles quantités, de l'eau, des sédiments et des sels minéraux dont la majeure partie est dissoute dans l'eau, le reste se trouvant sous forme de cristaux très fins. Ces produits peuvent détériorer les équipements : corrosion, érosion, dépôts et bouchages.

Dans le brut l'eau se trouve en partie dissoute ou sous forme d'émulsion plus ou moins stable, cette stabilité est due à la présence d'asphaltènes ou de certains agents tensioactifs comme les mercaptans ou les acides naphthéniques.

Les sédiments sont des produits solides non solubles dans les hydrocarbures ou dans l'eau, peuvent être entraînés avec le brut. Ce sont de fines particules de sable, de boue de forage ou de débris de roche. La présence de tels produits dans le pétrole est extrêmement gênante puisqu'ils peuvent boucher les tuyauteries et détériorer la qualité des fuels.

La présence de sels minéraux dans le pétrole pose de sérieux problème lors du traitement, bien qu'ils soient relativement en faibles quantités, de l'ordre de quelques dizaines de PPM.

1.5. Classification du pétrole :

On distingue les différents types de pétrole selon leur densité, leur fluidité, leur teneur en soufre, selon leur provenance, selon la gravité API et leur teneur en différent classes d'hydrocarbures.

1.5.1. Selon leur teneur en classes d'hydrocarbures :

Le pétrole est classifié suivant ses composants majoritaires, on distingue 3 catégories de bruts :

- ✓ Les bruts à prédominance paraffiniques ;
- ✓ Les bruts à prédominance naphthéniques ;
- ✓ Les bruts à prédominance aromatiques ;

1.5.2. Selon leur provenance :

On distingue les provenances tel que : Golfe Persique, mer du Nord, Venezuela et Nigeria. Les bruts les plus connus sont l'Arabian light (brut de référence du Moyen Orient), le Brent (brut de référence européen) et le West Texas Inter médiate (WTI) (brut de référence américain)

1.5.3. Selon leur gravité API :

L'échelle API rend compte de la densité et donc de la longueur des chaînes carbonées des composés. Plus les chaînes sont longues, plus le pétrole est lourd. On peut recommander :

- ❖ Le pétrole est léger (light) si le degré API est supérieur à 31.1
- ❖ Le pétrole est moyen (médium) s'il est compris entre 22.3 et 31.1
- ❖ Le pétrole est lourd (heavy) s'il est compris entre 10 et 22.3
- ❖ Le pétrole est extra lourd (extra heavy) s'il est inférieur à 10. [11] [12]

2. Caractérisation (fractionnement) par SARA :

L'une des méthodes les plus courantes et les plus connues pour la séparation du pétrole brut en quatre fractions, à savoir des acides gras saturés, des aromatiques, des résines et des asphaltènes (SARA), a été proposé plus tôt par Jewell et al. (1972), qui a effectué un plan de séparation pour éliminer les composés non hydrocarbures polaires en tant que fractions acides et basiques des résines échangeuses d'anions et de cations, respectivement. En outre, l'azote neutre les fractions ont également été séparées par la formation de complexes de coordination avec ferrique chlorure supporté sur l'argile Attapu gus. Les hydrocarbures non polaires restants ont été séparés en fractions saturées et aromatiques par chromatographie d'adsorption sur gel de silice. D'autre part, Suatoni et Swab (1975) ont exécuté une méthode basée sur la chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour déterminer analytiquement les saturées, les aromatiques, les composés polaires et le n-hexane insolubles applicables à l'ensemble du brut, essence, kérosène, distillats moyens, les mazouts, les résidus, entre autres. Grizzle et Sablotny (1986) ont également joué une méthode HPLC pour les séparations de pétrole brut, de bitume et de matériaux connexes en fractions de type groupe (saturées, aromatiques et polaires) ou aromatiques fractions de nombre d'anneaux (saturés, mono-, di-, tri- et polyaromatiques). De ces rapports, on peut observer que le fractionnement du brut pour obtenir et analyser différents composants du pétrole ou du bitume a été un outil utile chimie analytique. [13]

Résines et Asphaltènes dans une quantité bien déterminée d'un brut. Cette analyse nous renseigne sur la stabilité colloïdale des asphaltènes dans le pétrole brut.

A partir des données de l'analyse SARA, deux autres rapports sont proposés par Stankiewikz et al [14] pour juger la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut : le rapport Saturé/Aromatique et le rapport asphaltène / résine.

Le rapport (saturés / aromatiques) est une mesure indirecte du pouvoir solvant de l'échantillon d'asphaltènes (un rapport élevé implique une faible tendance de solvatation). D'autre part, le rapport (asphaltènes / résines), se rapporte à la mesure de la stabilité colloïdale des asphaltènes un faible rapport (asphaltène / résine) implique une bonne stabilisation colloïdale.

Un autre indice d'instabilité colloïdale CII a été proposé par Asomaning et Watkinson [15] et Loeber et al. [16] Cet indice (CII) est défini comme étant le rapport des fractions défavorables (Asphaltènes + saturés) aux fractions favorables (résines + aromatiques) de l'huile. Des rapports supérieurs à 1 signifient que la quantité des composés défavorables dépasse celle des composés favorables dans le système, par conséquent, les asphaltènes sont instables.

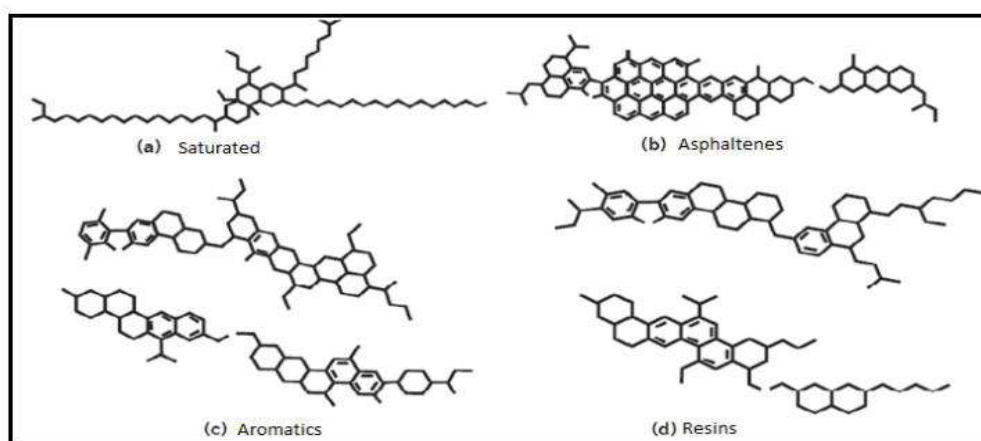


Figure (II.01) : Structure SARA, source « bernucci et al 2006 » [18]

3. ASPHELTENE :

3.1. Définition :

Le terme "Asphaltene" a pris naissance en 1837 quand Boussingault les a définis comme les résidus de distillation du bitume : insoluble dans l'alcool et soluble dans la térébenthine (Boussingault, 1937). Aujourd'hui, les asphaltènes sont définis comme les composants les plus lourds des fluides pétroliers sont insolubles dans les n-alcanes légers tels que le n-pentane (nC_5) ou le n-heptane (nC_7), mais soluble dans des aromatiques tels que le toluène. La définition de la classe de solubilité des asphaltènes génère une large distribution des structures moléculaires. Ces molécules poly dispersées consistent principalement en aromatiques polynucléaires (ANP) avec différentes proportions de fractions aliphatiques et alicycliques et de petites quantités d'hétéroatomes (tels que l'oxygène, l'azote, le soufre) et de métaux lourds (tels que le vanadium et le nickel, qui se produisent dans les structures de porphyrine).

Résines lourdes et les cires peuvent co-précipiter avec les asphaltènes et leur quantité est variable en fonction de la méthode de séparation. La figure 2 montre les asphaltènes séparés et les résines d'un pétrole brut selon ASTM-D2007. [17] Les asphaltènes et les résines diffèrent couleur et texture. Les asphaltènes sont des solides noirs, brillants et friables ; alors que les résines sont sombres marron, brillant et gommeux. [18]



Figure (II.02): Asphaltènes obstruant un tuyau.

3.2. Composition élémentaire des asphaltènes :

La composition élémentaire d'asphaltènes d'origines différentes varie dans une plage étroite, c'est-à-dire une teneur en carbone d'environ $82 \pm 3\%$ en poids et une teneur en hydrogène autour de $8,1 \pm 0,7\%$ en poids (Speight et Moschopedis, 1981). León et al. (1999) ont trouvé que les asphaltènes des pétroles bruts instables présentent une déficience de l'hydrogène dans leur structure présentant une plus grande aromaticité avec les noyaux aromatiques hautement condensés. [19]

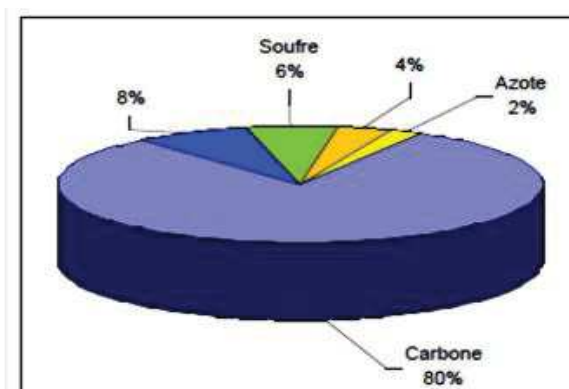


Figure (II.03) : composition élémentaire moyenne des asphaltènes. [20]

3.3. Le rapport atomique H/C :

C'est le rapport entre les atomes de l'hydrogène et de carbone. C'est une manière simple et rapide pour déterminer le degré d'aromaticité d'huile ou de sa fraction, telle que les asphaltènes et les résines.

Par exemple, l'aromatique "benzène" C_6H_6 a 6 atomes d'hydrogène et 6 atomes de carbone avec un rapport de $H/C = 1,0$, tandis que, le paraffine "n-hexane" C_6H_{14} avec H/C de 2.3. Les pluparts des asphaltènes ont des rapports de H/C s'étendent de 1,0 à 1,3.

L'analyse élémentaire montre que les asphaltènes sont constitués majoritairement de carbone et d'hydrogène, le rapport atomique, H/C est relativement constant, sa valeur proche de 1, indique que les asphaltènes sont des composés fortement aromatiques comme il est indiqué au tableau :

Tableau (II.01) : Comparaison de l'analyse élémentaire entre les asphaltènes algériens et certains asphaltènes d'origines différentes. [21]

Origin	Elemental composition					
	C	H	N	S	O	H/C
Algeria [22]	87.4	7.1	1.5	2.1	1.9	0.97
Algeria [23]	84.3	7.5	0.7	0.4	7.1	1.07
Canada [24]	78.4	7.6	1.4	8.0	4.6	1.16
Iran [23]	84.2	7.0	1.6	5.8	1.4	1.00
Iraq [23]	80.7	7.1	0.9	9.8	1.5	1.06
Kuwait [23]	82.0	7.3	1.0	7.8	1.9	1.07

3.4. La Structure de la molécule d'Asphaltène :

La structure des asphaltènes sont encore mal connue. Les modèles proposent concernements des structures moyennes qui sont élaborées à partir des différentes études effectuées soit sur des asphaltènes solides isolés soit sur des solutions d'asphaltènes dans un bon solvant. Les méthodes les plus employées pour décrire l'arrangement des éléments asphalténiques sont essentiellement les spectroscopies RMN, [25] XPS [26] (" X ray photo électro-spectroscopy"), XANES [27] (" X ray absorption nearedge spectroscopy"), UV-visible, [28] masse, [29] diffraction des rayons X[30]et absorption des rayons X. [31]

3.4.1. Modèle de Pfeiffer et Saal:

En 1940, Pfeiffer et Saal [32] ont été les premiers à proposer un modèle structural pour les asphaltènes dans le pétrole. Ces chercheurs décrivent les asphaltènes comme une dispersion colloïdale de particules dont la partie intérieure est exclusivement occupée par les molécules d'asphaltènes à l'état solide et autour de laquelle se dresse une couche formée de produits aromatiques et de résines. En effet, lors des analyses de dépôts d'asphaltènes récupérés des puits, on trouve généralement des résines et des molécules aromatiques en proportions notables. Ce fait poussa ces auteurs à développer l'idée que les asphaltènes en solution sont toujours associés aux résines qui servent à les suspendre dans ce milieu environnant, comme l'illustre les schémas de la figure IV. Ce modèle est en réalité inspiré des observations faites auparavant par Nellensteyn [33] sur les dépôts asphalténiques.

Les interactions mises en jeu dans ce type de milieu font appel à la théorie classique de la stabilité des systèmes colloïdaux, ici l'effet de répulsion stérique est engendré par l'absorption des résines à l'interface asphaltène/pétrole. [34]

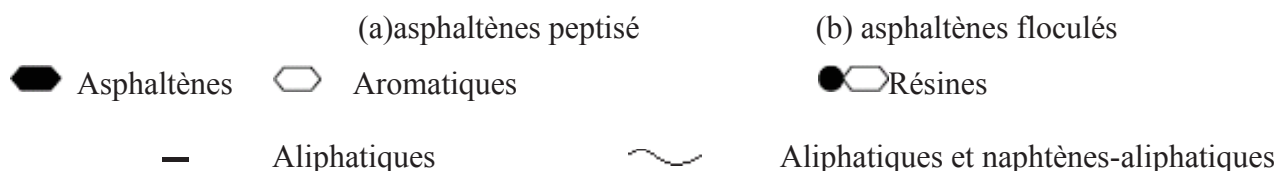
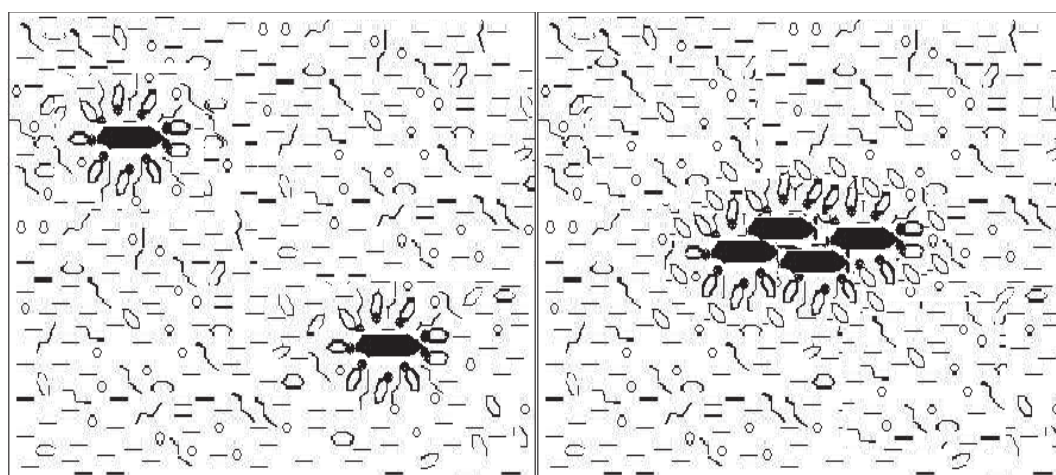


Figure (II.04): Représentation des asphaltènes dans le pétrole selon Pfeiffer et Saal. [35]

3.4.2. Modèle de Yen :

En 1961, Yen [36] a été le premier à utiliser la diffraction des rayons X pour l'étude des asphaltènes ; il proposa un modèle structural dans lequel les asphaltènes sont décrits comme étant des particules bi- ou tridimensionnelles qui résultent de la superposition de feuillets

aromatiques portant des chaînes hydrocarbonées. Il a défini ainsi des paramètres structuraux qui décrivent la structure asphalténique comme le montre la **figure (II.05)**, et a introduit l'idée que les asphaltènes peuvent exister sous différentes formes: particule, micelle, cluster et agglomérat. Ce modèle est le plus couramment utilisé car il permet de rendre compte des facteurs structuraux déterminés par diverses méthodes physico-chimiques réalisées sur des asphaltènes. D'autre part, il permet de rendre compte du fait que la stabilité des asphaltènes dans le pétrole n'est pas toujours nécessairement conditionnée par la présence de résines.

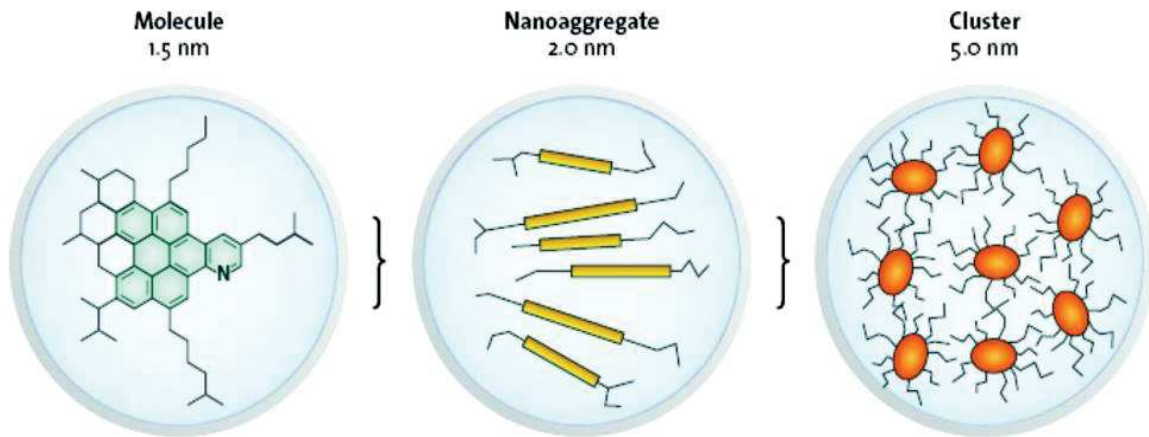
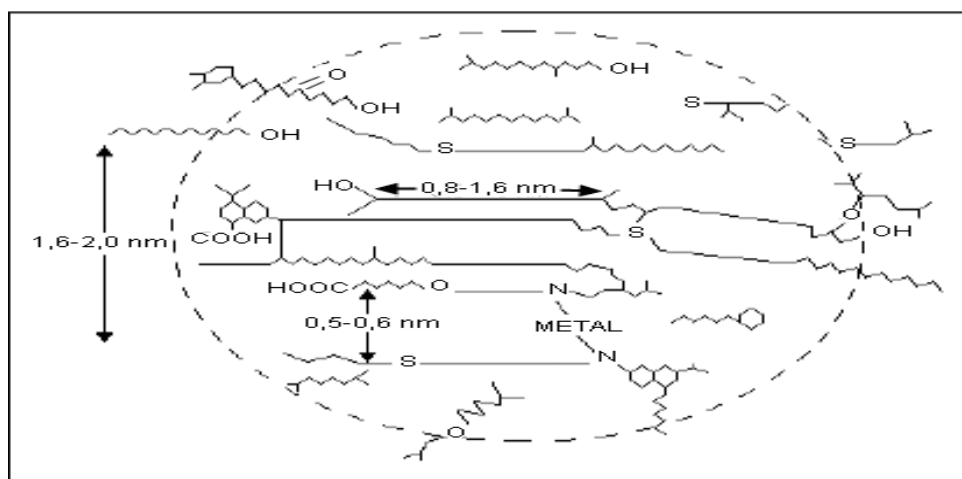


Figure (II.05) : Modèle de Yen-Mullins [37][38][39][40] Une molécule d'asphaltène typique avec un noyau poly aromatique est montrée à gauche, qui peut alors s'associer à les nano agrégats contenant moins de 10 molécules d'asphaltènes, représentées au milieu. Des groupes de nano agrégats (<10) peuvent en outre s'associer pour former grappes de nano agrégats. [41]



— Bords des feuillets plans des noyaux aromatiques.

∩ Condensés; Chaines aliphatiques.

Figure (II.06): Forme moléculaire représentative d'asphaltène selon le modèle de Yen

[42]

4. Mécanisme d'agrégation : [43]

Des études récentes [44][45] suggèrent cependant, comme mentionné auparavant, que l'agrégation des asphaltènes est plutôt dirigée par des forces plus fortes telles que les interactions entre les hétéroatomes polaires et les liaisons π des entités aromatiques. Par contre, les interactions faibles comme celles de van der Waals sont responsables de la précipitation des asphaltènes. [46]

Il est généralement admis que le mécanisme d'agrégation des asphaltènes est principalement gouverné par les forces de Van der Waals, les interactions électrostatiques entre les charges moléculaires, les liaisons hydrogène entre les entités polaires et les interactions stériques répulsives. [47] Bien que l'existence d'interactions intermoléculaires conduisant à l'agrégation des asphaltènes soit généralement acceptée, la controverse demeure à propos de l'orientation des hétéroatomes, des chaînes alkyles, et des cycles aromatiques dans la molécule. [48]

4.1. Micellisation:

La micellisation est un phénomène lié initialement au processus d'auto-association de molécules amphiphiles ou tensioactives dans une solution aqueuse. Ces matériaux tendent à s'assembler dans des formes géométriques variées en suspension dans la solution. Plusieurs investigations ont montré que les asphaltènes de pétrole peuvent former des entités micellaires en présence d'hydrocarbures aromatiques. [49] Elles sont toutes indicatives du fait que les particules peuvent s'associer sans flocculer pour former des micelles en présence de quantités adéquates d'hydrocarbures aromatiques.

Un certain nombre de techniques physico-chimiques ont été utilisées pour déterminer la cmc telles que la calorimétrie, [50] tensiomètres superficielle [51] et interfaciale, [52] la viscosimétrie, la fluorescence optique, l'absorption UV-Visible, la diffraction des rayons X et la DNPA. Ainsi, par analogie avec les systèmes micellaires classiques de tensioactifs, des courbes de variation de la tension superficielle de solutions d'asphaltènes du pétrole de Hassi-Messaoud dans le toluène (voir **figure (II.07)**) ont été interprétées de la manière suivante : en dessous de la cmc, les asphaltènes solubilisés la solution (milieu aromatique) sont dans un état moléculaire, tandis qu'au dessus la formation de micelles se produit de manière analogue à

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

Diverses investigations expérimentales ont montré que les asphaltènes micellisés peuvent être présents sous différentes formes : sphère, cylindre ou disque comme illustré sur (la figure (II.08)) Les molécules d'asphaltènes pouvant avoir un diamètre moléculaire moyen autour de 5 nm, la taille moyenne des micelles d'asphaltènes varie entre environ 10 et 25 nm en fonction de la source d'asphaltènes, du solvant et des paramètres thermodynamiques.

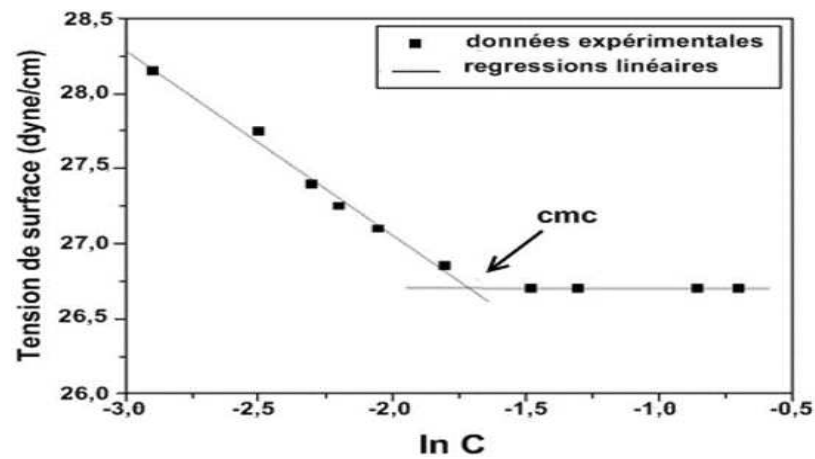
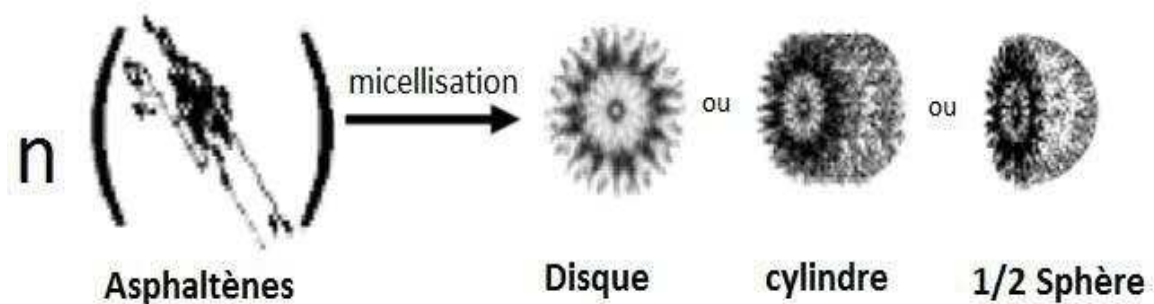


Figure (II.07): Tension de surface en fonction de la concentration d'asphaltènes de Hassi- Messaoud dans le toluène. [53]



Figure(II.08): Formation de micelles d'asphaltènes de différentes formes en présence de solvant aromatique. [54]

4.2. Flocculation : [43]

En général, la flocculation a lieu lorsque les particules ou les micelles asphalténiques s'associent en formant des flocons de plus grandes tailles qui sont les entités primaires qui amorcent le processus de précipitation ultime et sont à l'origine d'une augmentation

importante de la viscosité comme schématisé sur **la figure (II.09)**; Mais la connaissance de la structure et de l'organisation des molécules au sein des agrégats reste limitée. Le processus de floculation peut être amorcé lorsqu'un composant floculant (mauvais solvant) est ajouté au milieu. La détermination du seuil de floculation est un paramètre essentiel pour caractériser la stabilité d'un pétrole brut vis-à-vis de la floculation et donc de la précipitation. Cet aspect, en fonction des conditions extérieures (température, pression et composition chimique du solvant) est largement documenté. La détermination et la prévision du seuil de floculation en fonction de divers paramètres sont une préoccupation majeure de l'industrie pétrolière.

L'approche dite « colloïdale » développée par Leontaritis attribue aux résines le rôle de stabilisateur stérique des solutions d'asphaltènes. Cependant, l'expérience montre que les résines tout en étant un facteur important de stabilité de bruts ne sont pas pour autant ni les seules ni toujours nécessaires à assurer cette stabilité. En effet, les résines se comportent de manière similaire aux asphaltènes et en particulier elles portent les mêmes sites d'interaction spécifiques à la périphérie des molécules. Ainsi, elles participent à la formation des agrégats

asphalténiques au même titre que les asphaltènes. Ce qui différencie essentiellement ces deux familles de molécules sont la masse molaire et le paramètre de solubilité qui ont des valeurs plus faibles dans le cas des résines. Des modèles thermodynamiques considèrent la floculation des asphaltènes comme une transition de phase de type liquide-solide ou liquide-liquide en attribuant à la phase asphalténique le caractère d'un corps pur libre de solvant.

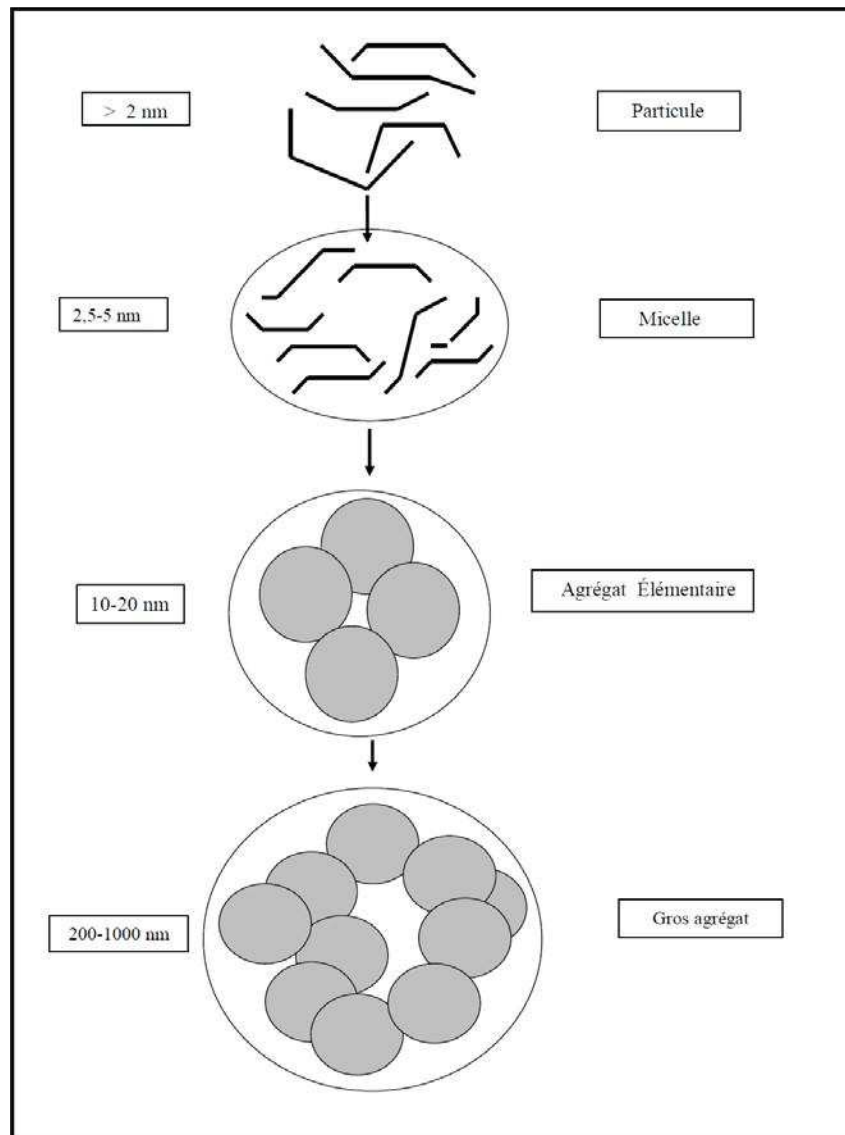
Dans cette approche, les asphaltènes sont représentés soit comme un pseudo-constituant soit comme une distribution de pseudo-constituants de tailles différentes mais de structures chimiques identiques. Cette approche est issue de la thermodynamique continue Prausnitz et Wu (1998) supposent que les asphaltènes floculés subissent une lente transformation qui conduit à la formation d'agrégats larges et compacts qui ne peuvent être dissouts facilement. Behar a proposé de représenter la floculation comme une démixtion liquide-liquide. Dans cette approche la floculation est considérée comme une transition essentiellement thermodynamique induisant la formation d'une nouvelle phase liquide riche en asphaltènes, mais qui contient également d'autres constituants du brut. Plus récemment, Porte et al. ont proposé un modèle selon lequel la floculation et la précipitation sont considérées comme deux étapes distinctes complètement réversibles.

Dans la première étape les agrégats formés grâce aux sites d'interactions spécifiques (liaisons hydrogène par exemple) situés à la périphérie du corps poly aromatique des

molécules d'asphaltène sont bidimensionnels. Cette agrégation réversible conduirait à la formation de structures fermées d'une taille finie et appelées vésicules.

La précipitation des asphaltènes correspondrait à la coalescence de ces vésicules. Aussi longtemps que la qualité de solvant est suffisamment bonne, les vésicules restent dispersées. L'addition progressive de composés aliphatiques légers diminue le constant diélectrique du milieu et donc le pouvoir solubilisant du solvant, jusqu'à ce que les vésicules s'attirent entre elles et que la précipitation se produise. En effet, les précipités d'asphaltènes ont une structure multicouche formée à partir des feuillets aromatiques bidimensionnels. Ainsi les sites spécifiques à la périphérie des molécules seraient dans le même état de liaison dans le précipité que dans les vésicules initialement dispersées. Cependant, bien que fournissant la force nécessaire à l'agrégation, les sites spécifiques dans ce cas ne joueraient aucun rôle dans la précipitation.

La validité de ces modèles se juge d'après le pouvoir de prédiction du seuil de floculation des asphaltènes dans différentes conditions. De tous ces modèles appliqués au comportement floculatoire des asphaltènes, les meilleurs résultats ont été obtenus avec la théorie de FloryHuggins et le modèle des solutions régulières de Hildebrand.



Figure(II.09): Macrostructure des asphaltènes. [55]

4.3. Influence des résines sur la stabilité des asphaltènes : [23]

Généralement, les résines agissent comme agents peptisant et leur séparation du pétrole brut conduit à la précipitation des asphaltènes. [56] En ce sens, les résines semblent offrir une transition entre les plus polaires (les asphaltènes) et les fractions relativement non polaires (huiles) dans le pétrole, ce qui a permis de maintenir les asphaltènes en solution. Très peu d'études ont été faites sur l'effet des résines sur la précipitation des asphaltènes. Ces études se concentrent sur l'effet des résines sur le point de début de précipitation. En outre, l'effet des résines sur la précipitation des asphaltènes est habituellement évalué après que des asphaltènes aient été précipités des fluides de pétrole et solubilisés dans les solvants aromatiques.

Murzakov et autres [57] ont étudié la stabilité micellaire des asphaltènes dans des solutions de benzène au moyen d'analyse de sédimentation gravimétrique et ont constaté que l'ajout de 2-8 % en poids des résines à la solution diminue la quantité d'asphaltènes précipitée par n-C₇. Lian et autres ont choisi le n-C₅ pour les essais de précipitation réalisés à partir des solutions (d'asphaltène/toluène) et ont trouvé aussi que l'addition des résines à la solution diminue la quantité d'asphaltènes précipités. Hammani et autres [58] ont mesuré le point du début de précipitation des asphaltènes à la température ambiante et à la pression (690 KPa) et ont constaté que l'addition des résines à une teneur élevée au fluide de pétrole a augmenté de manière significative le point de début de précipitation d'asphaltènes par n-C₅. Récemment Carnahan et autres [59] ont rapporté que les résines du fluide de pétrole de Boscan pourraient augmenter considérablement le point de début de précipitation d'asphaltène du fluide de pétrole de Hamaca.

Suggérant que les résines du fluide de pétrole de Boscan soient plus efficaces que les résines de fluide de pétrole de Hamaca. Goual et Firoozabadi, ont étudié la précipitation des asphaltènes en présence de résine et ils ont constaté que l'addition de la résine à un fluide de pétrole augmente la quantité de précipitation. L'effet de diverses résines sur la précipitation dépend de la nature, du moment dipolaire de la résine et de la nature du brut. D'autres travaux [60] ont été entrepris sur la nature des résines sur la floculation et la précipitation des asphaltènes. Ces travaux ont montré que les résines extraites du pétrole brut peuvent stabiliser les asphaltènes dans le fluide de pétrole. Néanmoins l'efficacité de ces résines dépend de la nature et la composition des bruts. Des investigations structurales des fractions de résine n'ont pas été effectuées jusqu'au même degré que ceux des fractions d'asphaltène. Puisque les asphaltènes et les résines sont deux classes contiguës des composants séparés d'un continuum de molécules, ils peuvent avoir une structure semblable. Cependant, la différence dans la taille, l'aromaticité, la polarité, et l'aspect physique confère des propriétés différentes aux asphaltènes et aux résines. Les investigations spectroscopiques indiquent la présence des groupes hydroxyle, ester, acide, et des fonctions carbonyles dans les fractions de résine.

5. Thermodynamique de l'asphaltène: [61]

La thermodynamique est un outil puissant pour prédire l'apparition et la quantité maximale d'asphaltène qui peut être précipité à partir d'une huile brute dans les conditions spécifiées.

À ce jour, il y a eu deux approches fondamentales différentes pour le développement de modèles analytiques prédisant la floculation des asphaltènes. L'un est l'approche de la

"solubilité" et l'autre est l'approche "colloïdale". Les modèles analytiques existants se divisent en deux classes :

- Modèles de solubilité dans lesquels l'asphaltène est dissous dans le pétrole brut et le pétrole brut le pétrole constitue une solution réelle. [62]
- Modèles colloïdaux dans lesquels, l'asphaltène est en suspension dans le pétrole brut et peptisé par des résines. [63]

5.1. Modèles de solubilité : [61]

Le concept principal qui sépare ce groupe de modèles des modèles colloïdaux est que les asphaltènes sont des molécules qui sont considérées comme dissoutes dans l'huile comme tout d'autres molécules (voir la figure XI). La quantité dissoute dans l'huile est une fonction des conditions thermodynamiques du système. En outre, le processus de précipitation et la redissolution est considérée comme complètement réversible en fonction d'état thermodynamique du système. En conséquence, la phase thermodynamique conventionnelle méthodes d'équilibre peut être utilisée (éventuellement en utilisant un EOS) pour prédire la phase comportement des asphaltènes dans l'huile liquide.

5.1.1. Paramètre de solubilité : [61]

Le paramètre de solubilité, δ , est une mesure de la densité d'énergie cohésive ou pression exercée par les molécules dans une solution (Hildebrand et Scott, 1950).

$$\delta_i = \left(\frac{\Delta U_i^v}{V_i} \right)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

Il est défini comme :

$$\text{Ou :} \quad \Delta U_i^v = \Delta H^v - RT \quad (\text{II.2})$$

ΔH^v est la chaleur de vaporisation d'un liquide particulier, R est la constante de gaz, et T est la température absolue. La valeur du paramètre de solubilité est caractéristique molécule spécifique. Lorsque deux liquides composés de molécules significativement différentes sont mélangés, les molécules ayant la pression interne la plus élevée (c'est-à-dire paramètre de solubilité) va "presser" la molécule avec une pression interne plus faible (paramètre de solubilité inférieure) hors de la matrice de la solution résultant en deux immiscible Phases.

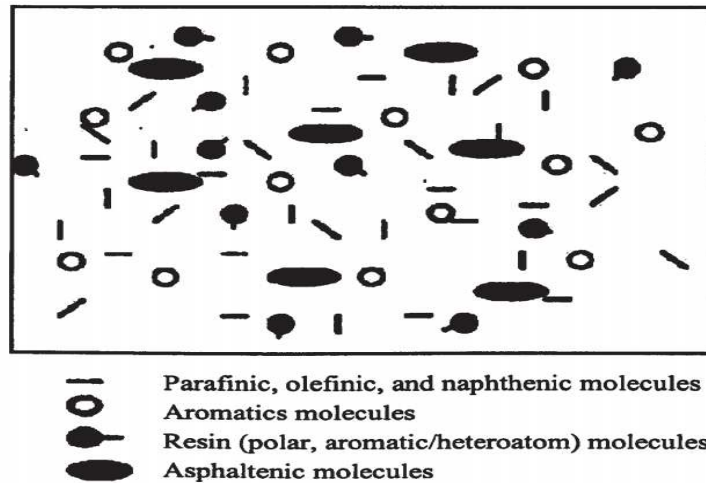


Figure (II.10) : Moléculaire - Modèle thermodynamique (Leontaritis, 1988).

Plus les paramètres de solubilité entre deux substances sont proches, plus il est probable pour que les deux substances soient miscibles l'une dans l'autre.

Sachant que le paramètre de solubilité est une mesure de l'énergie de la solution qui peut être utilisé pour surmonter la capacité des molécules d'asphaltènes à s'agréger et précipitation, on peut trouver la corrélation entre les paramètres de solubilité de divers les solvants et le rendement en asphaltènes. Dans le tableau II, les rendements en asphaltènes sont répertoriés ensemble avec les paramètres de solubilité de divers solvants. Selon ce tableau, le rendement en asphaltènes augmente à mesure que le paramètre de solubilité des solvants diminue.

Calcul du paramètre de solubilité : Calculer le paramètre de solubilité, une composition d'équation d'état (EOS) Le simulateur est d'abord ajusté aux données PVT mesurées. Une fois ajusté, l'EOS est utilisé pour prédire composition et propriétés des fluides des mélanges d'huile et / ou de solvant / huile. La solubilité le paramètre δ est rigoureusement calculée avec les définitions données dans l'équation (2.1). En utilisant fonctions de départ thermodynamiques dérivées pour l'EOS utilisé, l'énergie interne de La vaporisation, ΔU^V , de la phase liquide ou solide est calculée. Le volume tumoral, V , est également obtenu à partir de l'EOS équipé.

Tableau (II.2) : champs de précipitations utilisant divers solvants et du bitume de l'Ouest canadien.

Solvent	Solubility Parameter, δ (MPa ^{0.5})	
	$\left[\frac{\Delta H^V - RT}{V} \right]^{1/2}$	Precipitate, wt% Bitumen
Normal hydrocarbons		
Pentane	14.4	16.9
Hexane	14.9	13.5
Heptane	15.3	11.4
Octane	15.5	9.8
Nonane	15.7	9.4
Decane	15.7	9.0
2-Methyl hydrocarbons		
Isopentane	13.9	17.6
Isohexane	14.5	15.3
Isoheptane	14.7	12.8
Isooctan	15.1	11.5
Isononane	15.3	10.0
Isodecane	15.5	9.8
Terminal olefins		
Pentene	14.5	16.2
Hexene	14.9	13.0
Heptene	15.3	10.9
Octene	15.5	9.0
Nonene	15.7	8.6
Decene	16	8.5
Cycloparaffins		
Cyclopentane	16.8	1.0
Methylcyclopentane	16.2	1.4
Ethylcyclopentane	16.4	1.9
Cyclohexane	16.8	0.7
Methylcyclohexane	16.2	1.0
Ethylcyclohexane	16.6	1.4
Decalin	17.6	0
Aromatics		
Benzene	18.7	0
Toluene	18.3	0
o-Xylene	18.4	0
Ethylbenzene	18	0
n-Propylbenzene	17.8	0
Isopropylbenzene	17.6	0
t-Butylbenzene	17.6	0
Isobutylbenzene	17.2	0
Sec-butylbenzene	17.4	0
t-Butylbenzene	17.4	0
Nonylbenzene	16.8	0.3
Decylbenzene	17	0.4
Miscellaneous hydrocarbons		
Neopentane	12.7	21.5
Neohexane	13.7	17.9
Other solvents		
Pyridine	21.7	0
Nitrobenzene	22.1	0
Methylene dichloride	20	0
Chloroform	18.8	0
Carbon tetrachloride	17.6	0

a: Reproduced from Mitchell, D. L., and J. G. Speight, Fuel, 1973, 52, 149.

Une fois l'énergie interne et le volume molaire de la phase liquide ou solide est connue, le paramètre de solubilité est calculé pour phase connexe. Les paramètres de solubilité peuvent être directement obtenus à partir de l'EOS ajusté.

Firoozabadi (1999) a utilisé l'équation d'état de Peng-Robinson (PR) et a dérivé expression suivante pour le paramètre de solubilité:

$$\delta = \left[\frac{1}{2\sqrt{2b}V_1} \left(a - T \frac{da}{dT} \right) \ln \frac{V_1 + (\sqrt{2} + 1)b}{V_1 - (\sqrt{2} + 1)b} \right]^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

Où a est le paramètre attractif dans l'EOS, b est le co-volume dans l'EOS, V est le volume molaire, "1" indique liquide et T est la température.

5.2. Hirschberg et al. Model (1984) :

Un modèle antérieur (Hirschberg et al. Model, 1984), qui a été utilisé pour prédire données de la solution d'asphaltènes par plusieurs chercheurs [64] utilise le modèle de solubilité du polymère de Flory-Huggins (Prausnitz, 1969):

$$\ln \phi_{a, \max} = (V_a/V_1 - 1) + (\phi_a - Z\phi_1^2) \quad (\text{II.4})$$

Où $\phi_{a, \max}$ est la fraction volumique maximale du soluté asphaltène, V_a et V_1 sont les volumes molaires d'asphaltène et de solvant liquide, respectivement, Z est l'interaction de Flory paramètre et ϕ_1 est la fraction volumique du solvant. Le paramètre d'interaction de Flory, Z , peut également être estimé à partir de:

$$Z = V_a/RT(\delta_a - \delta_1)^2 \quad (\text{II.5})$$

En supposant que $\phi_1 > \phi_a$, alors:

$$\ln \phi_{a, \max} = (V_a/V_1 - 1) - V_a/RT(\delta_a - \delta_1)^2 \quad (\text{II.6})$$

Eq. (II.6) peut être utilisé pour calculer la fraction volumique de l'asphaltène soluble $\phi_{a, \max}$ à partir des propriétés d'un seul composant. Le modèle a été appliqué pour calculer la dépendance de la pression et de la température de la solubilité des asphaltènes (Andersen et al. Model, 1999).

Les deux paramètres essentiels à la performance de ce modèle sont les paramètres du volume molaire et de la solubilité des composants asphaltènes. La molaire le volume dépend

du poids moléculaire et de la densité. La densité est un mesurable paramètre alors que le poids moléculaire est beaucoup plus difficile à mesurer avec Degré de précision. La plupart des méthodes pour la détermination de la masse moléculaire données qui montrent une dépendance de la capacité des asphaltènes à s'agréger (Speight et al. Model, 1985). Par conséquent, le volume molaire d'un asphaltène est soumis à des effets d'agrégation et ne peut être que spéculatif. Le paramètre de solubilité peut être estimé par l'un ou l'autre spot essais ou en mesurant la solubilité des asphaltènes dans différents solvants de augmentation des paramètres de solubilité. Le matériau asphaltene est supposé avoir un paramètre de solubilité proche du paramètre de solubilité du meilleur solvant.

Pour déterminer les propriétés de solubilité des asphaltènes, Hirschberg et al. Model, (1984) ont une série d'expériences de titrage sur l'huile de réservoir. Ils ont considéré l'huile comme un binaire mélange de deux liquides: asphaltène et solvant. Au début de la floculation, la fraction volumique ϕ_a d'asphaltène dissous est juste égale au volume maximum fraction, $(\phi_a)_{max}$, soluble dans le solvant. De chaque expérience, ils ont obtenu un mesure de $(\phi_a)_{max}$.

Compte tenu des propriétés de solvant correspondantes - volume molaire, V_1 , et paramètre de solubilité, δ_1 (du brut désasphalté plus solvant et dissous gaz) - et une estimation du volume molaire, V_a , de l'asphaltène, ils ont calculé à partir de les données sur $(\phi_a)_{max}$, le paramètre de solubilité δ_a , de l'asphaltène.

Des asphaltènes floculés dans un mélange d'huile de réservoir et de n-heptane raisonnablement bien avec leur modèle que lorsque la floculation des asphaltène son été supposé et un volume molaire ; $V_a = 4 \text{ m}^3 / \text{kmol}$ [64 ft³/lb-mol] ; a été choisi. Cette hypothèse donne un ajustement optimal entre les données calculées et expérimentales. Ils ont trouvé que paramètre de la solubilité, δ_a , de l'asphaltène est de 19,5 MPa^{0.5} à 25 ° C et est également la température dépendant sous la forme ; $\delta_a = 20,04 (1 - 1,07 \times 10^{-3} T [^\circ \text{C}]) \text{ MPa}^{0.5}$; Pour les huiles brutes ; le paramètre de la solubilité varie approximativement de 16 à 21 MPa^{0.5}. Pour les asphaltènes ; ce l'intervalle est d'environ 19-21 MPa^{0.5}. Investigations expérimentales de la solubilité des asphaltènes dans les solvants organiques a prouvé que les asphaltènes des valeurs similaires du paramètre de solubilité indépendant du type de pétrole brut le asphaltènes origines de (Browarzik et al, 1999).

5.3. Approche colloïdale :

Basé sur la nature colloïdale des asphaltènes, une modèle colloïdale thermodynamique (T-C Modèle) de la floculation des asphaltènes, tel que décrit à la **figure (II.11)**, pour prédire le

comportement en phase des asphaltènes dans le pétrole brut et ses dérivés (Leontaritis et Mansoori, 1987; Leontaritis, 1988).

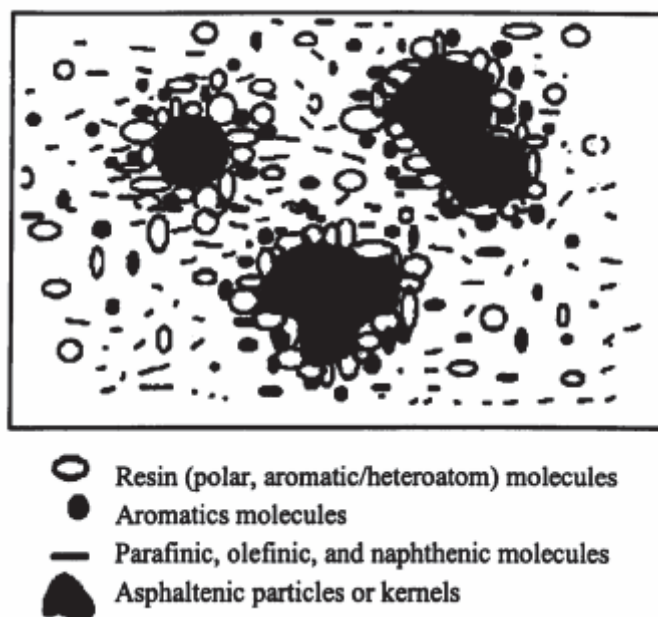
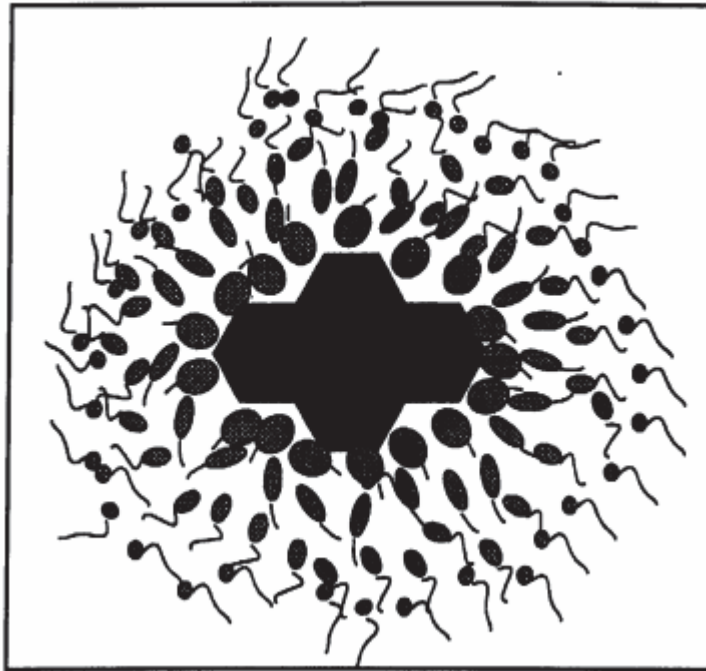


Figure (II.11) : modèle thermodynamique-colloïdal (Leontaritis, 1988).

Le principe de base de la formulation du modèle T-C est que le transfert de des agents peptisants (c'est-à-dire des résines) de la phase asphaltène à la phase huileuse et vice-versa est responsable de l'agrégation des entités qui les amène à abandonner suspension. Les centres hautement polaires (c'est-à-dire les noyaux) des micelles asphaltènes ont une tendance naturelle à s'attirer l'un l'autre (c'est-à-dire agrégat), croître en taille (c'est-à-dire flocculer), et, par conséquent, abandonner la solution ou la suspension.

Cependant, la couche externe d'une micelle des asphaltène (c'est-à-dire la couche de peptisation ou les résines) sert de stabilisateur, qui en raison de la répulsion stérique avec la couche externe de différents les micelles l'empêchent de flocculer (voir la **figure(II.12)**). Comme Pfeiffer et Saal hypothèse il y a 50 ans, il y a une transition en douceur en termes de physique et propriétés chimiques du côté interne de la couche de peptisation aux bords extérieurs. Pour par exemple, les molécules de résine hautement polaires ont tendance à se concentrer sur le côté intérieur de la couche de peptisation, tandis que le concentré moins polaire à l'extérieur.



Figure(II.12) : La micelle d'Asphaltene-Resin (Leontaritis, 1988)

La taille de la micelle d'asphaltène et l'épaisseur de la couche de peptisation au début dépendent d'un certain nombre de facteurs, par ex. nature des asphaltènes et des résines, composition l'huile (ou le pouvoir dissolvant de l'huile), la température, la pression etc. Si les micelles d'asphaltène restent peptisées ou flocculent dépend des propriétés de solvant de l'huile à les conditions thermodynamiques dominantes. Une question pertinente à ce stade est, à la distribution d'équilibre existant des agents peptisants entre l'asphaltène et les phases huileuses, si la puissance de solvant de la phase d'huile liquide est assez grande pour garder les micelles d'asphaltènes de floculation? Ou, en d'autres termes, les forces de répulsion stérique entre les couches externes de micelles des asphaltènes sont-elles assez grandes pour s'opposer aux forces d'attraction entre les centres de micelles intérieurs et hautement polaires (c'est-à-dire les noyaux)?

1. Comme un certain échantillon d'huile brute ou de bitume est titré contre un flocculant (c'est-à-dire, le n-heptane), deux changements importants par rapport à la floculation de la micelle des asphaltènes. Se produisent:

- Le pouvoir dissolvant de l'huile change de manière à ce que les couches externes des peptisants soient transférées à la phase huileuse.

- La micelle asphaltene sur toute polarité (ou aromaticité) ou tendance à flocculer augmente car la phase huileuse devient moins polaire (ou moins aromatique) alors que la phase asphaltene devient plus polaire (ou plus aromatique).

2. Au début de la floculation des asphaltènes, la couche externe de la micelle est suffisamment épaisse et le pouvoir dissolvant de l'huile a été abaissé au point que les micelles altérées peuvent maintenant se lier les unes aux autres, croître en taille et tomber de la suspension.

Il ressort de la description ci-dessus que la taille de la micelle au début de la floculation est fonction du flocculant utilisé pendant le titrage. Le modèle T-C original, afin de garder les mathématiques simples, a traité la nature et la taille de la micelle asphaltene au début en fonction de la température seulement. Cette hypothèse peut être acceptable pour les flocculants comme l'heptane normal et les paraffines plus lourdes avec lesquelles la quantité maximale d'asphaltènes flocculés est essentiellement constante.

Cependant, pour les flocculants équivalents à des paraffines plus légères, la nature et la taille des micelles des asphaltènes flocculées dépendent à la fois de la température et du type de flocculant et, par conséquent, l'hypothèse doit être assouplie. Dans le cas important de la prédiction de la floculation des asphaltènes lors d'une EOR gazeuse, les injectants miscibles souvent utilisés sont équivalents aux paraffines normales plus légères que l'heptane. Par conséquent, dans ces cas, le modèle TC exigerait comme entrée expérimentale la précipitation de l'huile par des asphaltènes avec des paraffines plus légères (c-à-d N-C₃, n-C₄, n-C₅), afin d'assouplir l'hypothèse selon laquelle La taille de la micelle est indépendante du flocculant.

Le modèle T-C a été décrit plus en détail par Leontaritis (1988). En bref, le modèle utilise la thermodynamique macroscopique conventionnelle et l'approche par équation d'état pour effectuer des calculs d'équilibre VLE pour établir la phase liquide à partir de laquelle les asphaltènes peuvent flocculer. Ensuite, le modèle utilise l'égalité thermodynamique des potentiels chimiques entre les phases à l'équilibre pour déterminer la division.

D'agents peptisants (c'est-à-dire de résines) entre les phases huile et asphaltène. Spécifiquement à l'équilibre, le potentiel chimique de la résine dans la phase des asphaltène, c'est-à-dire:

$$\mu_{\text{Resin}}^{\text{Asphaltene Phase}} = \mu_{\text{Resin}}^{\text{Oil Phase}} \quad (\text{II.7})$$

Dans le modèle TC, le potentiel chimique de la résine dans la phase huileuse est calculé en considérant les résines comme de grandes molécules polymères, ce qui permet d'utiliser la théorie statistique des polymères thermodynamiques de Flory-Huggins (Huggins, 1941, Hirschberg, DeJong, Schipper et Meijers). , 1984). L'équation suivante est basée sur la théorie ci-dessus :

$$\frac{\Delta\mu_{\text{R}}}{RT} = \frac{\mu_{\text{R}} - (\mu_{\text{R}})_{\text{ref}}}{RT} = \ln(\phi_{\text{R}}) + 1 - \frac{V_{\text{R}}}{V_{\text{m}}} + Z \quad (\text{II.8})$$

Où ϕ_{R} est la fraction volumique de la résine dans le liquide, V_{R} et V_{m} sont le volume molaire de la résine et du mélange liquide respectivement, Z est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (Équation II.5).

Il convient de noter ici que la principale raison de l'utilisation du modèle de Flory-Huggins pour les calculs du potentiel chimique de la résine est la simplicité. En fait, en utilisant une théorie de polymère polydisperse, par ex. la théorie de Scott et Magat (1945) peut s'avérer plus précise, à condition que les données d'entrée nécessaires du modèle puissent être obtenues avec précision.

Un autre choix possible est l'utilisation d'une équation d'état cubique. Cependant, ceci n'est pas recommandé parce que les équations d'état cubiques sont normalement basées sur la théorie des états correspondants étendue qui est connue pour ne pas être exacte pour les systèmes avec des molécules lourdes, très dissemblables et polaires. Le choix de la méthode de calcul du potentiel chimique de la résine est laissé à l'ingénieur individuel. Pas assez de travail a été fait dans ce domaine pour faire pencher la balance d'un côté ou de l'autre, du point de vue de l'auteur. Pour une description plus détaillée de la procédure recommandée pour calculer le début de la floculation des asphaltènes, le lecteur est dirigé vers les publications originales sur cette approche (Leontaritis et Mansoori, 1987; Leontaritis, 1988).

Chapitre III

PRODUITS ET METHODE

1-Introduction :

Dans ce chapitre, les méthodes expérimentales et les produits chimiques utilisés dans cette thèse ont été présentés, Les mesures de composition comportent une analyse élémentaire et FTIR ont été déterminés pour les asphaltènes. la méthode Américaine ASTM a été utilisée pour l'extraction des asphaltènes à partir le pétrole brute. Les solvants utilisés sont le n-heptane et le toluène.

2-produits et méthode:

2.1 Produits :

2.1.1 Solvants :

Le n-Heptane (99%, Sigma% -Aldrich, Ontario, Canada) a été utilisé comme solvant pour l'extraction des asphaltènes de l'huile légère algérienne et le toluène (99%, Sigma-Aldrich, Ontario, Canada) a été utilisé comme solvant pour préparer l'échantillon insoluble asphaltènes solubilisé. Les deux solvants ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich, Ontario, Canada.



Figure (III.1) : n-heptane utilisé en extraction

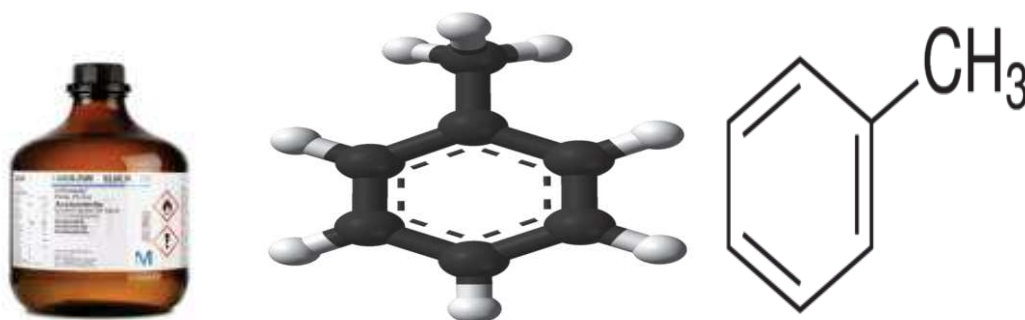


Figure (III.2) : Le toluène utilisé en extraction

2.1.2 Les échantillons :

Les asphaltènes du pétrole brute de Hassi-Messaoud en Algérie ont été étudiés. Le pétrole brut est léger et a 45° API (densité de 0,802), une viscosité de 2,51 mPa.s et 0,7% en poids de teneur en asphaltènes.



Figure (III.3) : pétrole brute

2.2 Méthode :

2.2.1. Soxhlet d'extractions :

Un extracteur de Soxhlet (ou appareil de Soxhlet) est une pièce de verrerie utilisée en chimie analytique et en chimie organique qui permet de faire l'extraction par solvant en continu d'une espèce chimique contenue dans une poudre solide. Cet appareil porte le nom de son inventeur : Franz Von-Soxhlet.

Il se compose d'un corps en verre (4) dans lequel est placée une cartouche en papier-filtre épais (5), d'un tube siphon (6-7) et d'un tube d'adduction (3). Dans le montage, l'extracteur est placé sur un ballon (2) contenant le solvant d'extraction (1). Dans l'extracteur est insérée une cartouche dans laquelle est placé la poudre contenant l'espèce à extraire ; puis un réfrigérant (9-10-11) est adapté au-dessus de l'extracteur (il est également souhaitable d'utiliser un chauffe-ballon avec agitation magnétique intégrée, afin d'éviter des à-coups d'ébullition qui provoquent une remontée du liquide contenu dans le ballon et non de vapeurs de solvant pures. À défaut on peut placer des billes de verres dans le ballon).

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps de l'extracteur, faisant ainsi macérer le solide dans le solvant (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites, et le solvant contenu

dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles. Le solvant continue alors de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon (leur température d'ébullition doit être nettement supérieure à celle du solvant extracteur).

Le cycle se répète indéfiniment. On peut ainsi épuiser complètement le solide en quelques cycles sans intervention. Le résultat est équivalent à une série de macérations successives, mais cette technique ne nécessite pas un grand nombre d'opérations.

Ainsi, on a un net gain de temps de manipulation (à condition de laisser l'appareil fonctionner un certain temps) : une fois mis en route, le montage n'a pas besoin d'être manipulé ni même surveillé jusqu'à son démontage. De plus, cette méthode requiert nettement moins de solvant que la méthode des macérations successives pour une même efficacité d'extraction. L'intérêt est donc également économique.

Le solvant est constamment distillé, de sorte qu'il ne se sature jamais. Même si la substance extraite est en trop grande quantité par rapport au solvant et qu'elle dépasse sa solubilité maximale, c'est toujours du solvant pur qui retombe de l'évaporateur.

❖ L'extraction par Soxhlet peut présenter quelques inconvénients :

-La taille de la cartouche étant limitée, il peut être nécessaire de réaliser plusieurs extractions successives avec plusieurs cartouches, ce qui peut prendre un temps considérable.

-L'extraction à chaud peut dégrader certaines substances chimiques.

❖ Soxhlet utilisé pour :

-Extraction d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans des sols pollués, avec de l'acétonitrile comme solvant.

-Extraction de fullerènes d'une suie.

-Extraction de la caféine des feuilles de thé.

-Extraction de molécules odorantes telles que des terpènes dans les végétaux.

-Purification de polymères conducteurs des impuretés de synthèse.

-Purification de composés peu solubles de leurs impuretés encore moins solubles.

-Extraction de monomère dans un polymère. [65]

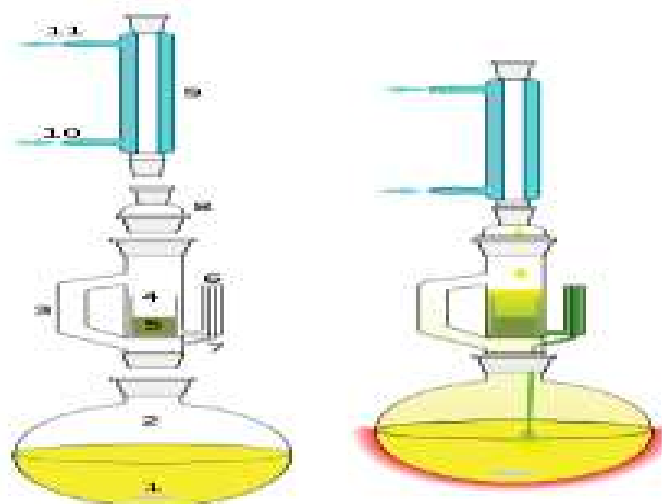


Figure (III.4) : Soxhlet

❖ Représentation schématique d'un extracteur de Soxhlet :

1 Agitateur magnétique ; 2 Ballon à col rodé ; 3 Retour de distillation (tube d'adduction)
4 Corps en verre ; 5 Filtre ; 6 Haut du siphon ; 7 Sortie du siphon ; 8 Adaptateur d'expansion ; 9
Condenseur ; 10 Entrée de l'eau de refroidissement ; 11 Sortie de l'eau de refroidissement. [66]

2.2.2. Extraction des asphaltènes :

❖ L'extraction des asphaltènes selon la norme AFNOR NF60. 115 se fait suivant le mode Opératoire suivant :

- Peser 10 g de la prise d'essai et l'introduire dans un ballon de 500 mL.
- Ajouter 300 ml de normal heptane, et faire bouillir le mélange à reflux pendant 2 h.
- Laisser refroidir puis relever le ballon et le placer dans l'obscurité pendant 2 h.
- Filtrer le liquide, sans agitation, à travers un papier filtre.
- Finalement, rincer le ballon avec du n-heptane à chaud et verser le liquide de rinçage sur Le filtre.
- Procéder à l'élimination des paraffines, en plaçant le filtre précédant dans un extracteur, en Utilisant une fiole dans laquelle on aura versé 150 ml d'heptane, puis la faire bouillir Jusqu'à ce que la couleur de n-heptane retenue dans l'extracteur devient transparente (la Couleur au départ étant marron foncé).

❖ Pour l'extraction des asphaltènes : [66]

- remplir une fiole avec 30 à 60 ml de toluène et remettre en marche le chauffage à reflux, Jusqu'à dissolution de la totalité des asphaltènes retenus dans le filtre ; verser le contenu de La fiole, dans une coupelle déjà lavée, séchée et pesée.

- Sécher le toluène de la coupelle par évaporation sous la hotte à pression atmosphérique Puis dans une étuve à 100°C pendant 30 min.

- Placer la coupelle dans un dessiccateur, jusqu'à obtention d'un poids constant

- peser de nouveau la coupelle

La teneur en asphaltènes est déterminée comme suite :

$$\% = \frac{M_f}{M_i} * 100$$

Mf : masse des asphaltènes après précipitation

Mi : Masse de charge initiale. [66]



Figure(III.5) : asphaltènes

2.2.3. Caractérisation des asphaltènes :

2.2.3.1 Spectroscopie infrarouge de Fourier-Transforme (FTIR) :

La structure chimique des cinq échantillons solides des asphaltènes a été caractérisée par un thermo Shimadzu IR Affinity-1S FTIR (Mandel, USA). Le FTIR est doté d'une fixation de réflectance diffuse intelligente pour effectuer une analyse de spectroscopie de transformée de Fourier infrarouge par réflectance diffuse (DRIFTS). Le bruit de fond a d'abord été signalé par FTIR en utilisant 500 mg de poudre de bromure de potassium pur (KBr), puis environ 500 mg de KBr ont été mélangés avec 5 mg des asphaltènes. Le mélange résultant a été broyé en utilisant un mortier d'agate pour homogénéiser l'échantillon. Le spectre IR a été enregistré après 50 balayages. Les spectres IR ont été obtenus dans le nombre d'ondes allant de 400 à 4000 cm⁻¹.

2.2.3.2. FTIR :

La spectroscopie à transformée de Fourier est une technique de mesure par laquelle les spectres sont collectés à partir de mesures de la cohérence d'une source radiative, en utilisant des mesures temporelles ou spatiales du rayonnement électromagnétique ou d'un autre type de rayonnement. Il peut être appliqué à une variété de types de spectroscopie incluant spectroscopie optique, spectroscopie infrarouge (FTIR, FT-NIRS), résonance magnétique nucléaire (RMN) et imagerie spectroscopique par résonance magnétique (MRSI) [68], spectrométrie de masse et spectroscopie par résonance électronique. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la cohérence temporelle de la lumière (voir: auto corrélation de champ), y compris le spectromètre à ondes continues Michelson ou Fourier et le spectrographe à transformée de Fourier pulsé (plus sensible et ayant un temps d'échantillonnage beaucoup plus court que techniques spectroscopiques classiques, mais n'est applicable qu'en laboratoire).

Le terme spectroscopie à transformée de Fourier reflète le fait que dans toutes ces techniques, une transformée de Fourier est nécessaire pour transformer les données brutes en spectre réel, et dans de nombreux cas dans l'optique impliquant des interféromètres, est basé sur le théorème de Wiener-Khinchin.

Un exemple de spectre: Le spectre de la lumière émise par la flamme bleue d'une torche au butane. L'axe horizontal est la longueur d'onde de la lumière, et l'axe vertical représente la quantité de lumière émise par la torche à cette longueur d'onde.

L'une des tâches les plus fondamentales de la spectroscopie est de caractériser le spectre d'une source de lumière: combien de lumière est émise à chaque longueur d'onde différente. La façon la plus simple de mesurer un spectre est de passer la lumière à travers un monochromateur, un instrument qui bloque toute la lumière sauf la lumière à une certaine longueur d'onde (la longueur d'onde non bloquée est réglée par un bouton sur le monochromateur). Ensuite, l'intensité de cette lumière restante (longueur d'onde unique) est mesurée. L'intensité mesurée indique directement la quantité de lumière émise à cette longueur d'onde. En faisant varier le réglage de longueur d'onde du monochromateur, le spectre complet peut être mesuré. Ce schéma simple décrit en fait comment fonctionnent certains spectromètres.

La spectroscopie à transformée de Fourier est une méthode moins intuitive pour obtenir la même information. Plutôt que de laisser passer une seule longueur d'onde à la fois au

détecteur, cette technique laisse passer un faisceau contenant plusieurs longueurs d'onde de lumière différentes et mesure l'intensité totale du faisceau. Ensuite, le faisceau est modifié pour contenir une combinaison différente de longueurs d'onde, donnant un second point de données. Ce processus est répété plusieurs fois. Ensuite, un ordinateur prend toutes ces données et travaille en arrière pour déduire combien de lumière il y a à chaque longueur d'onde.

Pour être plus précis, entre la source lumineuse et le détecteur, il existe une certaine configuration de miroirs qui permet le passage de certaines longueurs d'onde mais en bloque d'autres (dus aux interférences d'ondes). Le faisceau est modifié pour chaque nouveau point de données en déplaçant l'un des miroirs; cela change l'ensemble des longueurs d'onde qui peuvent passer.

Comme mentionné, le traitement informatique est nécessaire pour transformer les données brutes (intensité de la lumière pour chaque position de miroir) en résultat souhaité (intensité de la lumière pour chaque longueur d'onde). Le traitement requis s'avère être un algorithme commun appelé la transformée de Fourier (d'où le nom de "spectroscopie à transformée de Fourier"). Les données brutes sont parfois appelées un "interférogramme". En raison des exigences existantes en matière d'équipement informatique et de la capacité de la lumière à analyser de très petites quantités de substance, il est souvent avantageux d'automatiser de nombreux aspects de la préparation de l'échantillon. L'échantillon peut être mieux préservé et les résultats sont beaucoup plus faciles à reproduire. Ces deux avantages sont importants, par exemple, dans les situations d'essai qui peuvent impliquer plus tard une action en justice, comme celles impliquant des spécimens de drogue. [67]

La méthode de spectroscopie à transformée de Fourier peut également être utilisée pour la spectroscopie d'absorption. L'exemple principal est la "Spectroscopie FTIR", une technique courante en chimie.

En général, l'objectif de la spectroscopie d'absorption est de mesurer dans quelle mesure un échantillon absorbe ou transmet la lumière à chaque longueur d'onde différente. Bien que la spectroscopie d'absorption et la spectroscopie d'émission soient en principe différentes, elles sont étroitement liées dans la pratique; toute technique de spectroscopie d'émission peut également être utilisée pour la spectroscopie d'absorption. Premièrement, le spectre d'émission d'une lampe à large bande est mesuré (c'est ce que l'on appelle le "spectre de fond"). Deuxièmement, le spectre d'émission de la même lampe qui traverse l'échantillon est mesuré (c'est ce que l'on appelle le «spectre de l'échantillon»). L'échantillon absorbe une partie de la

lumière, ce qui fait que les spectres sont différents. Le rapport du «spectre de l'échantillon» au «spectre de référence» est directement lié au spectre d'absorption de l'échantillon.

En conséquence, la technique de "spectroscopie à transformée de Fourier" peut être utilisée à la fois pour mesurer les spectres d'émission (par exemple, le spectre d'émission d'une étoile) et les spectres d'absorption (par exemple, le spectre d'absorption d'un liquide).

L'un des avantages les plus importants de la spectroscopie à transformée de Fourier a été montré par P. B. Fellgett, un des premiers défenseurs de la méthode. L'avantage Fellgett, également connu sous le nom de principe multiplex, stipule que lors de l'obtention d'un spectre lorsque le bruit de mesure est dominé par le bruit du détecteur (indépendant de la puissance du rayonnement incident sur le détecteur), un spectromètre multiplex tel qu'un spectromètre à transformée de Fourier produira une amélioration relative du rapport signal sur bruit, par rapport à un monochromateur à balayage équivalent, de l'ordre de la racine carrée de m , où m est le nombre de points d'échantillonnage constituant le spectre. Cependant, si le bruit du tir est dominé, le bruit sera proportionnel à la racine carrée de la puissance, donc pour un large spectre boxcar (source large bande continue), le bruit est proportionnel à la racine carrée de m , donc précisément décalé l'avantage du Fellgett. Le bruit de grenaille est la principale raison pour laquelle la spectrométrie à transformée de Fourier n'a jamais été populaire pour les spectres ultraviolets (UV) et visibles. [66]



Figure (III.6) : La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [68]

2.2.4. L'analyse élémentaire :

L'analyse élémentaire est un processus dans lequel un échantillon de certains matériaux (par exemple, le sol, les déchets ou l'eau potable, les fluides corporels, les minéraux, les composés chimiques) est analysé pour sa composition élémentaire et parfois isotopique. L'analyse élémentaire peut être qualitative (déterminer quels éléments sont présents), et elle peut être quantitative (déterminer la quantité de chaque élément présent). L'analyse

élémentaire s'inscrit dans le cadre de la chimie analytique, l'ensemble des instruments impliqués dans le déchiffrement de la nature chimique de notre monde.

Pour les chimistes organiques, l'analyse élémentaire ou «EA» se réfère presque toujours à l'analyse CHNX - la détermination des fractions massiques de carbone, hydrogène, azote et hétéroatomes (X) (halogènes, soufre) d'un échantillon. Cette information était très importante pour aider à déterminer la structure d'un composé inconnu, ainsi que pour aider à déterminer la structure et la pureté d'un composé synthétisé. Dans les techniques actuelles de spectroscopie de chimie organique (comme la RMN, ^1H et ^{13}C), la spectrométrie de masse et les procédures chromatographiques ont remplacé l'EA comme technique primaire pour la détermination structurale, bien qu'elle donne encore des informations complémentaires très utiles. C'est aussi la méthode la plus rapide et la moins coûteuse pour déterminer la pureté de l'échantillon.

Antoine Lavoisier est considéré comme l'inventeur de l'analyse élémentaire comme outil quantitatif, expérimental pour évaluer la composition chimique d'un composé. À l'époque, l'analyse élémentaire était basée sur la détermination gravimétrique de matériaux adsorbants spécifiques avant et après l'adsorption sélective des gaz de combustion. [69] [70]

Aujourd'hui, des systèmes entièrement automatisés basés sur la conductivité thermique ou la détection par spectroscopie infrarouge des gaz de combustion ou d'autres méthodes spectroscopiques sont utilisés.

La forme la plus courante d'analyse élémentaire, l'analyse CHNS, est réalisée par analyse de combustion. Dans cette technique, un échantillon est brûlé dans un excès d'oxygène et de divers pièges, recueillant les produits de combustion: dioxyde de carbone, eau et oxyde nitrique. Les masses de ces produits de combustion peuvent être utilisées pour calculer la composition de l'échantillon inconnu. Les analyseurs élémentaires modernes sont également capables de déterminer simultanément le soufre et le CHN dans le même cycle de mesure. [71] [72] [73] [74]

L'analyse quantitative est la détermination de la masse de chaque élément ou composé présent. [75] D'autres méthodes quantitatives incluent:

La gravimétrie, où l'échantillon est dissous, puis l'élément d'intérêt est précipité et sa masse mesurée ou l'élément d'intérêt est volatilisé et la perte de masse est mesurée. Spectroscopie atomique optique, telle que l'absorption atomique de flamme, l'absorption atomique de four de

graphite, et la spectroscopie d'émission atomique de plasma inductivement couplée, qui sondent la structure électronique externe des atomes.

L'analyse d'activation des neutrons, qui implique l'activation d'une matrice d'échantillon à travers le processus de capture des neutrons. Les noyaux cibles radioactifs résultants de l'échantillon commencent à se désintégrer, émettant des rayons gamma d'énergies spécifiques qui identifient les radio-isotopes présents dans l'échantillon. La concentration de chaque analyse peut être déterminée par comparaison à un étalon irradié avec des concentrations connues de chaque analyse. [76]

Pour déterminer qualitativement quels éléments existent dans un échantillon, les méthodes sont les suivantes:

- Spectroscopie atomique de masse, telle que la spectrométrie de masse à plasma inductif, qui sonde la masse des atomes.

- Autre spectroscopie qui sonde la structure électronique interne des atomes tels que la fluorescence X, l'émission de rayons X induite par des particules, la spectroscopie de photoélectrons X et la spectroscopie d'électrons Auger.

- Méthodes chimiques

- Test de fusion de sodium

- Schöniger oxydation

L'analyse des résultats est effectuée en déterminant le rapport des éléments à partir de l'échantillon et en élaborant une formule chimique qui correspond à ces résultats. Ce processus est utile car il permet de déterminer si un échantillon envoyé est un composé désiré et confirme la pureté d'un composé. L'écart accepté des résultats de l'analyse élémentaire à partir du calcul est de 0,3%. [77]



Figure(III.7) : Analyseur de combustion CHNS simultané moderne

Chapitre IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Introduction :

Après l'extraction des asphaltènes, l'Infrarouge de Transformée de Fourier (FTIR) et analyses élémentaires ont été réalisées pour caractériser ces notre six échantillons. Après la caractérisation de notre asphaltènes nous avons affichés l'historiques de quelque puits (la source de notre échantillons), les data de production et les données PVT de chaque puits ont été affichés avant et après le traitement par le solvant de reformat. Tous les résultats obtenus et leurs interprétations sont classés dans ce chapitre.

2. Caractérisation des six échantillons des asphaltènes :

2.1. Analyse élémentaire (EA) :

Résultats de l'analyse C, H, N, des six fractions des asphaltènes données dans le tableau IV.1, montre que les asphaltènes sont constitués principalement de carbone et d'hydrogène, les valeurs de rapport atomique H/C pour les trois échantillons **a**, **c** et **d** sont proche de 1. ces valeurs de H/C sont considérés comme un indicateur de degré d'aromaticité pour les échantillons des asphaltènes précipités. Le rapport atomique H/C à une valeur proche de 1 dans le cas des asphaltènes indique que ces derniers ont le caractère fortement aromatique[78]. La plus grande valeur du rapport H/C observée pour l'échantillon **e** (H/C = 1,56) indique que cette fraction est moins aromatique que les cinq autres fractions restantes[79][80]. L'échantillon **a** une valeur plus faible de H/C (H/C=0.80), en comparaison avec les autres échantillons. Cela indique déjà que cette échantillons a une grande aromaticité par rapport les autres échantillons **b**, **c**, **d** et **e**. La teneur en azote est généralement de 0.07 à 1.24 %.

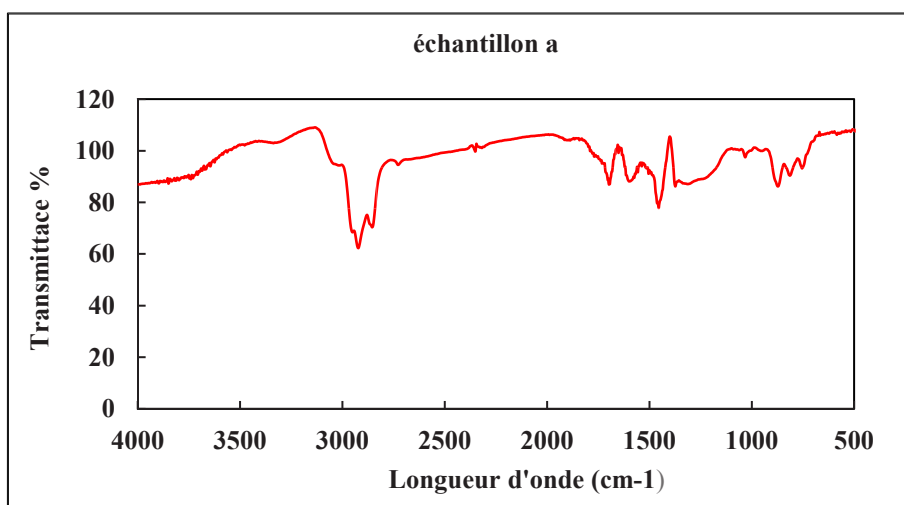
Cont enu des élément s (en%)	Échantil lons a	Échantil lons b	Échantil lons c	Échantil lons d	Échantil lons e	Échantil lons f
C	88.85	83.86	9.12	88.63	15.92	34.38
H	5.93	9.35	0.77	6.31	2.04	3.90
N	1.24	0.40	0.07	0.36	0.07	0.21
H/C	0.8	1.339	1.03	0.85	1.56	1.36

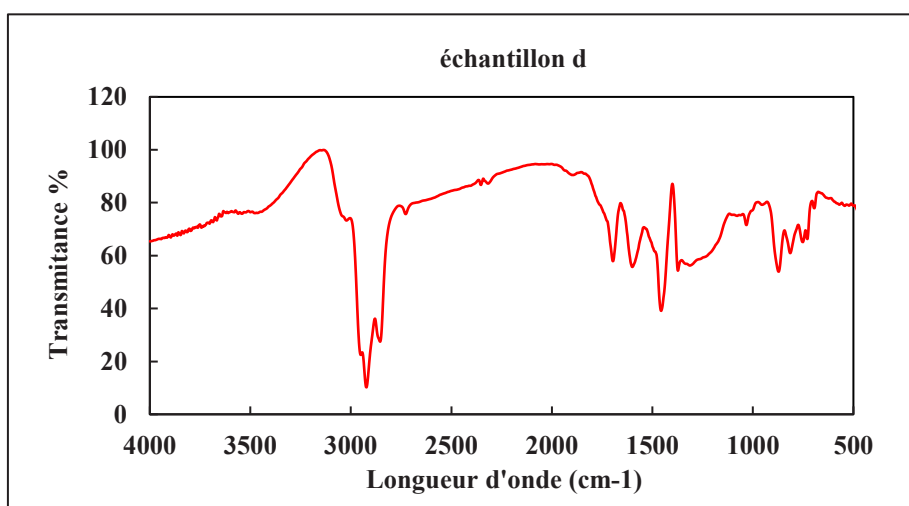
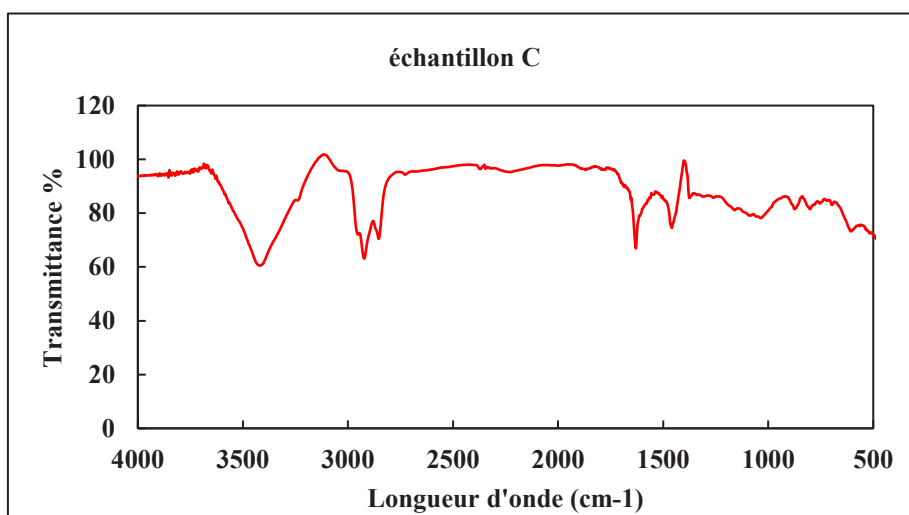
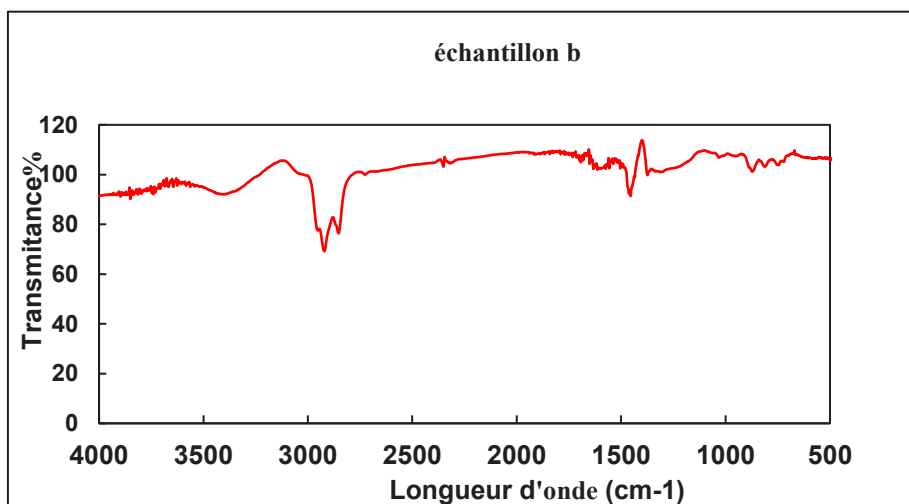
Tableau IV.01. Analyse élémentaire des six échantillons des asphaltènes.

2.2. Analyse spectrale FT-IR :

La figure IV.1 montre une comparaison entre les spectres infrarouges de nos asphaltènes

extraits de l'huile légère de Hassi-Messaoud. Les pics des échantillons a, b et c ont montré des intensités moyennes et faibles, tandis que dans les autres échantillons (d, e et f) sont forts et faibles. De plus, une forme large spéciale a été présentée dans les échantillons c et f. les spectres des échantillons a, b et d sont similaires aux spectres décrits dans la littérature[79][80][81]. L'échantillon f est très différent en comparaison de tous les échantillons. Il est clair d'après les figures que les groupes aliphatiques et aromatiques sont présentés avec d'autres groupes fonctionnels tels que carboxyle et sulfoxyde. Les liaisons d'étirement aliphatiques devraient être présentes dans la région entre 2852 et 2935 cm^{-1} comme une forte intensité pour les échantillons d, e et f alors qu'elle était moyenne dans les échantillons restants. Les liaisons de déformation ont été identifiées entre 1370 et 1375 cm^{-1} [79][80] Dans la région aromatique, la déformation de C-H Bending dans tous les échantillons a été assignée entre 717 et 873 cm^{-1} où l'étirement C-H aromatique se présentait dans les bandes faibles à 3040 cm^{-1} . Une bande large a été enregistrée pour les échantillons c et f à 3404 cm^{-1} , indiquant une présence importante de groupes N-H et O-H. Les étirements d'amine N-H et O-H sont également identifiés à 3392 et 3332 cm^{-1} pour les échantillons b et e. La présence de C = O carbonyle étirement entre 1685 et 1791 cm^{-1} pour tous les échantillons, cependant, il est difficile à voir dans l'échantillon c, en outre, l'étirement aromatique C = C à 1590 et 1597 cm^{-1} a été assigné dans l'échantillon a et d respectivement, alors qu'il n'a pas été enregistré dans d'autres échantillons. La présence spéciale d'éthers aliphatiques en C-O à 1178 cm^{-1} a été mise en évidence dans les échantillons e et f. enfin, un groupe sulfoxyde est assigné à 1030 cm^{-1} pour tous les échantillons, sauf le groupe sulfonyle dans l'échantillon e.





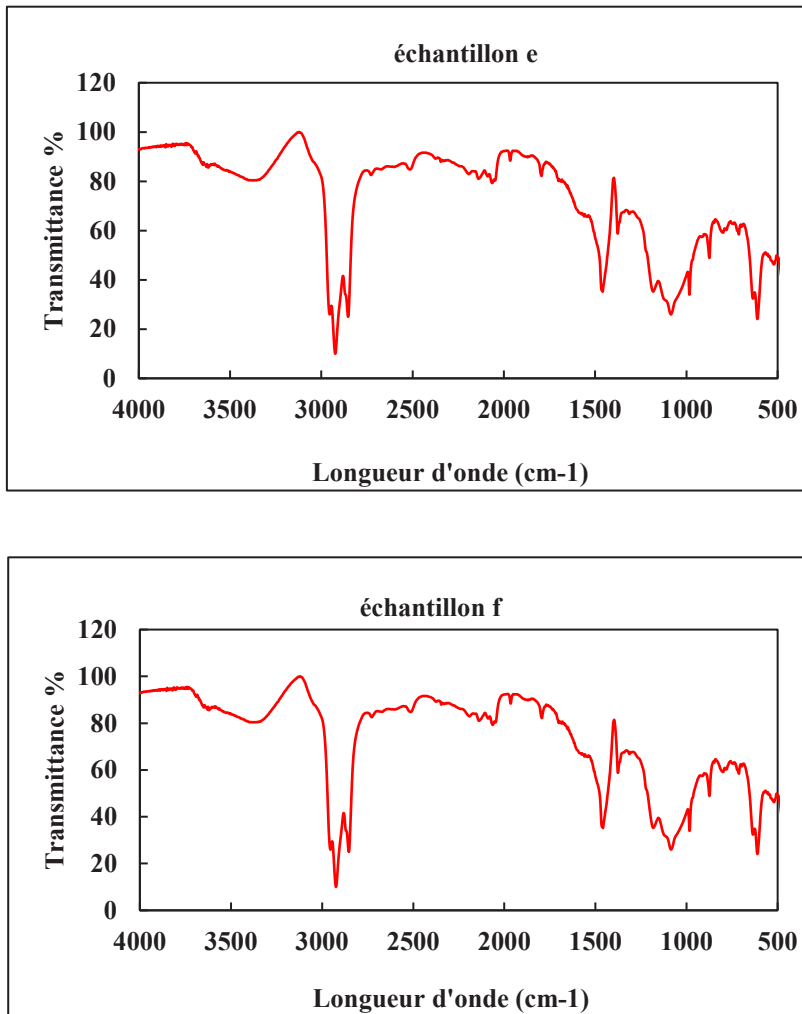


Figure IV.01 : Spectres FTIR pour les six échantillons des asphaltènes.

3. Etude de cas de Puits HGA 35 :

Le puits HGA 35 a été foré le 26/07/2011 et complété en trou ouvert. Le puits est situé à HZP-Hassi Guettar. Jusqu'à présent, ce puits pose le problème de dépôt des asphaltènes. Il a subi plusieurs opérations de traitement avec des différents solvants offerts par des entreprises étrangères ou de reformat pur qui appartient à SONATRACH. L'efficacité de ces produits est limitée par le temps Ci-dessous est la carte détaillée de l'emplacement du puits par rapport à d'autres puits.

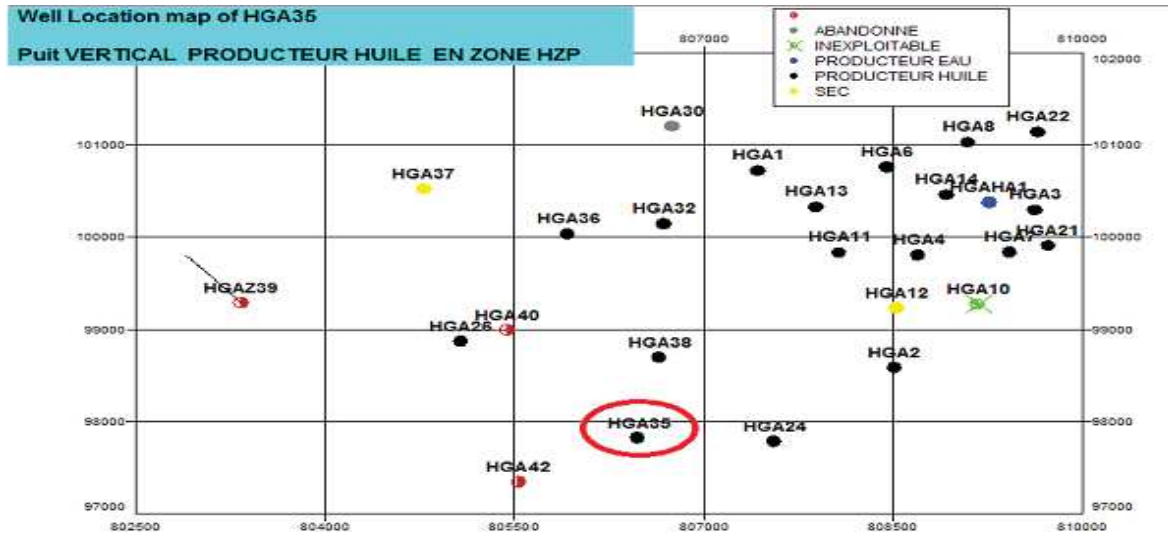


Figure IV.02 : Localisation du puits HGA 35.

3.1 Objectif de l'intervention

Le but de l'intervention de Coiled tubing est d'effectuer un traitement de reformat afin d'améliorer la productivité du puits.

3.2 Traitement au reformat

3.2.1 Reformat : C'est le solvant le plus utilisé et économique pour le traitement des dépôts des asphaltènes dans le champ de Hassi-Messaoud, il a approuvé son efficacité sur plusieurs puits avec des bons résultats après le traitement. Mais leur utilisation est très dangereux (point d'inflammabilité 5°C).

• Caractéristiques de Reformat :

Densité = 0,778

Point d'inflammabilité = -5 °C

• Composition du Reformat :

Le reformat est un distillat de pétrole produit localement en Algérie. Il est obtenu à partir de la charge de 1er distillation, essentiellement constitués par la paraffine, des naphènes et des l'aromatiques (PNA). [1]

Composés	Pourcentage en poids
Paraffine	42 %
Naphtène	05%
Aromatique	53%

Tableau IV.02 : La composition du Reformat.

3.3. Complétion de puits :

<i>HGA35 Complétion</i>	
Tubing 4-1/2in New Vam	@ 3334.10m SOND/TR
Hallib Nipple "R" 4-1/2in NV	@ 3313.00m SOND/TR
Hallib Nipple "RN" 4-1/2in NV	@ 3323.56m SOND/TR
Hallib Packer	@ 3335.00m SOND/TR
7" Casing shoe	@ 3377.00m SOND/TR
6in OH	Expose with Formation (3377 – 3441)m
PBTD (Top of Cement Plug)	@ 3441.00m SOND/TR

Tableau IV.03 : Complétion de puits HGA 35.**3.4. Caractéristiques géologiques :**

CARACTERISTIQUES PETROPHYSIQUES DU RESERVOIR														
DECOUPAGE			RESULTATS - CAROTTE							INTERPRETATION - DIAGNOSTICS				
DRAIN	TOIT	MUR	EPAIS.	EPAIS.EFF.	PERMEA.	PHIE.	So	Sw	SILT.	INTER.INTER	PERM	PHIE	Sw	VCL
	(metres)		(m)	(m)	(md)	(%)	(%)	(%)	(m)		(md)	(%)	(%)	(%)
OM	3372	--- 3463	91								07	08	24	03
GEA	3463	--- 3478	15								--	--	--	--
AEG	3478	--- 3499	21								--	--	--	--
INTRUS.	3499	--- 3513	14								--	--	--	--
AEG	3513	---3579.5	66.5								--	--	--	--
Z-ALT	3579.5	--- 3603	23.5								37	12	25	03
RI	3603	--- 3648	42								07	07	31	--
RA	3648	--- 3669	24								--	--	--	--

Tableau IV.04 : caractéristiques géologiques**3.5. Situation de puits avant l'opération :**

Le puits était ouvert à la production. Le dernier débit calculé avant le traitement :

$Q_0=2\text{m}^3/\text{h}$, $\text{GOR} = 115\text{m}^3 / \text{m}^3$, $P_t = 26,5\text{kg} / \text{cm}^2$ et $P_p = 24,4\text{kg} / \text{cm}^2$.

3.6. Discussion et recommandations :

- Le puits HGA35 souffre de sel et des asphaltène, des nettoyages réguliers et traitements de reformat ont été effectués pour maintenir le puits en production.

- Dernièrement le puits montre une faible performance avec un débit $Q_o = 1,8 \text{ m}^3 / \text{h}$, noté aussi que le GOR est considérablement bas à $115 \text{ m}^3 / \text{m}^3$ comme indication que les dépôts organiques (asphaltène) pourraient se déposer dans les abords du puits.

- La différence de pression entre la P_t et P_p est assez faible (2 bars), donc à tout moment le puits peut s'arrêter à produire.

- Il est recommandé d'effectuer un traitement de reformat pour dissoudre les asphaltènes dans le puits et aussi dans la matrice aux abords du puits.

3.7 Les séquence des opérations :

- Lavage au Coiled tubing de l'intervalle ciblé en utilisant le jetting tool avec Reformat et l'eau traitée.

- Remplir le puits avec l'eau traitée et de reformat.
- Démarrer le squeeze de Reformat tout en alternant le CT à travers l'intervalle cible.

- Après la période de trempage pendant la nuit, ouvrir le puits à la torche et pompez l'azote pour décharger les asphaltènes dissous et démarrer le puits.

- Evalue le puits avec un jaugeage une fois que le débit stable est établi.

3.8. Exécution de l'opération :

Equipement

- Une (01) Unité de Coiled Tubing.
- Une (01) unité de pompage à Haute pression.
- Une (01) unité de pompage de l'azote.
- Deux (02) citernes pour mélanger les produits.
- Une (01) Jetting Nozzle.

Product

- 51 m^3 eau traitée.
- 27 m^3 Reformat.
- 12 m^3 Azote liquide.

NO	Fluid	vol	Cum vol	Pump rate	CT speed	CT from	CT TO
		(m^3)	(m^3)	Bpm+scfm	m/min	m	m
1	Reformat	5	5	1.5 BPM	3.0	3443	3375
2	Nitrified Treated Water	5	10	(1.5+500)	3.0	3375	3443

Tableau IV.05 : Fluides utilisés

3.9. Paramètres du puits avant l'opération :

Les paramètres de débit(Q), le rapport de gaz/huile(GOR), la pression à la tête de puits avant l'opération sont classés dans le tableau 4.6

Résultat du test de production avant l'opération				
Q (m3/h)	GOR (m3/m3)	WOR (m3/m3)	Pt bar	Ps bar
2.00	115	0.00	26.50	5.71

Tableau IV.06 : paramètres de puits avant l'opération

3.10 Paramètres du puits après l'opération :

Les paramètres de débit(Q), le rapport de gaz/huile(GOR), la pression à la tête de puits après l'opération sont classés dans le tableau 4.7

Résultat du test de production après l'opération				
Q (m3/h)	GOR (m3/m3)	WOR (m3/m3)	Pt bar	Ps bar
4.39	68.00	0.00	40.00	5.71

Tableau IV.07 : paramètres de puits après l'opération.

Après le traitement du puits par squeeze de Reformat, on obtient une amélioration importante de débit de 2,00 m3/h à 4.39 m3/h avec un gain de 2.39 m3/h. Les résultats montrent une augmentation remarquable de la pression à partir de 26,5 bars à 40 bars. Cette amélioration des paramètres de production signifie que les dépôts d'asphaltènes ont dissous.

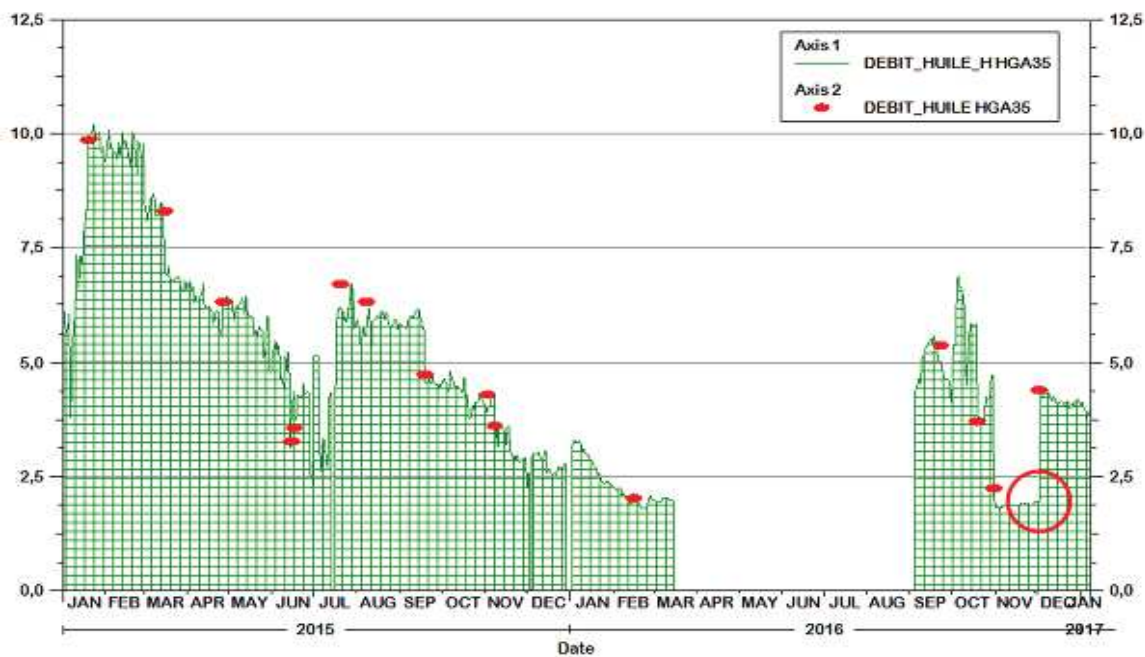


Figure IV.03 : Historique de la production du puits HGA 35.

La production est passée de 2 m³ / h à 4,39 m³ / h, ce qui est très satisfaisant pour notre entreprise, et ça signifie que le choix du Reformat pour dissoudre asphaltènes a été réalisé avec succès.

CONCLUSION

Dans ce travail, l'étude FTIR et l'analyse élémentaire des échantillons des asphaltènes extraits de l'huile légère algérienne ont été étudiées. Cette étude a confirmé que le problème des dépôts des asphaltènes se généralisait dans tout le champ pétrolier de Hassi-Messaoud et pas seulement dans les zones 1 (1A, 1B, 1C) et 23 situées dans la partie ouest du champ. Les résultats indiquent que les asphaltènes contiendraient des groupes aliphatiques, aromatiques, carboxyle et sulfoxyde avec des intensités différentes. Il n'y avait pas de différence significative entre les échantillons étudiés, sauf pour la présence spéciale d'éthers CO aliphatiques à 1178 cm⁻¹ dans les échantillons e et f, la large bande dans les échantillons c et f correspondant à la présence importante de groupes N-H et O-H. Le groupe sulfoxyde est attribué pour tous les échantillons, à l'exception du groupe sulfonyle dans l'échantillon.

Recommandations

L'impact des solvants (Reformat) sur la précipitation des asphaltènes lors de l'injection de gaz :

Des précipitations des asphaltènes peuvent se produire lors de l'injection de gaz dans les réservoirs de pétrole pour une récupération assistée du pétrole (enhanced oil recovery (EOR)). Un moyen potentiel de combattre une telle occurrence est d'injecter simultanément des Solvant avec le courant de gaz.

REFERENCE ET BIBLIOGRAPHIE

- [1] Mennai Yacine" étude et remèdes de problème des dépôts des asphaltènes dans le champ de hmd zone 1A " univ m' Hamed bougara BOUMERDES 2012.
- [2] Ouessai Yacine " stimulation de puits acidification " univOUARGLA 2016.
- [3] Abbas hadj abbas" les bourbiers des forages pétroliers et des unites de production : impact sur l'environnement et technique de traitement " univOUARGLA 2011.
- [4] Yahiaoui lamia" analyse complexe et évaluation des programmes des puits en short radius et horizontaux a HMD aspect géologique et application dans la partie sud " univ BOUMERDES 2010.
- [5]Rekis Mohamed amine " dimensionnement d'un ballon bi-phasique de récupération de condensat a l UTBS "univ Mohamed khiderBISKRA 2012.
- [6]Asok Kumar Tharanivasan « Asphaltene Precipitation from Crude Oil Blends, Conventional Oils, and Oils with Emulsified Water » department of chemical and petroleum engineering CALGARY, ALBERTA JANUARY, 2012.
- [7] Marcel Dekker.Speight, J.G.,The chemistry and technology of petroleum., NEW YORK 1999
- [8] Manar El-Sayed Abd el-Raouf Janeza Trdine"Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization "9, 51000 RIJEKA, CROATIA2012.
- [9] Marcel Dekker Speight, J.G; “The Chemistry and Technology of Petroleum”, , Inc., NEW YORK (1980) 192-194.
- [10]Inge Harald Auflem« Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability » par Department of Chemical Engineering NORWEGIAN University of Science and Technology TRONDHEIM, June 2002
- [11]P, WUTIERRaffinage et génie chimique (Tome 1et2) ;.
- [12]reki Mohamed amine « Dimensionnement d'un ballon bi-phasique de récupération décondensât à l'UTBS. Oran. Juin2012 »
- [13]jorgeancheita-fernandotrejo – mohansingh rana "Asphaltènes chemical transformation during hydro processing of heavy oil" 2009.
- [14]Stankiewikz A.B., M.D., Flannery, N.A. Fuex, G. Broze, J.L., Couch, S.T. Dubey, S.D. dans“Asphaltènes, Heavy Oils, and Petroleomics. 2007, XXI”.
- [15] Asomaning S, ET A.P. Watkinson, In: AIChE Spring National Meeting **1998**. Preprint.
- [16] Loeber, L.; Muller.G. Morel, J. Sutton O. Fuel **1998**. 77. 1443.
- [17] GoualetFiroozabadi, 2002.
- [18] Manar El-Sayed Abd el-Raouf JanezaTrdine"Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization"page28/ 9, 51000 Rijeka, Croatia2012.
- [19] jorgeancheita-fernandotrejo – mohansingh rana"Asphaltènes: Chemical Transformation duringHydroprocessing"page20/2009.
- [20] Sheu E.Y Petroleum Asphaltènes-Propriete,characterization,andissues.Energy&Fuels, 2002
- [21]Abbas Hadj Abbas, Abdallah D. Manasraha, NashaatN. Nassara, Hacini Messaoud"Etude de caractérisation des asphaltènes algérien sextraits du gisement pétrolier de Hassi-

Messaoud"Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary,2500University Street NW, Calgary, AB,T2N1N4,Canada.

[22]Mortada, D.;Asma, L.; Bruno, M.; Marek,R.; A Comparative study of the chemical structure of asphaltenes from Algerian petroleum collected at different stages of extraction and processing, Journal of Petroleum Science and Engineering 138 (2016) 50–56

[23]A.Larbi , M.Daaou, A. Faraoun, Investigation of structural parameters and self-aggregation of Algerian asphaltenes in organic solvents, Springer Pet. Sci (2015) 12:509-517.

[24]Malikaboukhrissa," Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut Choix de dispersants et le mécanisme d'action" (Thèse de Doctorat) l'Université Paul Verlaine – Metz2008

[25]Sharma B. K., Tyagi O. S., Aloopnan M. K. S. and Bhagat S. D., Petroleum Science and Technology, 18, 249, 2000.

[26]Merdridnac I., Espinat.D., Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP., 62, 7, 2007.

[27]Scheppelle S. E., Benson P. A., Greenwood G. J., Grindstaff Q. G., «Chemistry of Asphaltènes», Aczel T. and Beier B. F., eds., series 195, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1981.

[28] Freedman D. H., Saint Martin D. C. and Boreham C. J., Energy and Fuels,7, 194, 1993.

[29]Scheppelle S. E., Benson P. A., Greenwood G. J., Grindstaff Q. G., «Chemistry of Asphaltènes», Aczel T. and Beier B. F., eds., series 195, Am. Chem. Soc., Washington DC, 1981.

[30]Andersen S. I., Jensen J. O., Speight J. G., Energy Fuels, 19, 2371, 2005.

[31]Mitra S., Mullins O.C., Vanelp T., George S.G., J. Chem and S.P. Cramer, J. Am. Chem. Soc., 115, 252, 1993.

[32]Pfeiffer J. P. and Saal R. N., Phys. Chem., 44, 139, 1940.

[33]Nellesteyn F. J., «The Science Of Petroleum», Dunston A. E., ed., Vol 4, Oxford University Press, London, 1938.

[34]kradrahmahadidja"Détection et Cinétique de la Flocculation des Asphaltènes du Pétrole de Hassi-Messaoud par Spectrophotométrie Proche Infra-Rouge en Milieux de Différentes Polarités".faculté des sciences département de chimie.ORAN2009.

[35]Pfeiffer J. P. and Saal R. N., Phys. Chem., 44, 139, 1940.

[36] Yen T.F. Erdman J.G and Pollack S. S. Anal.Chem. 33, 1587, 1961.

[37]Mullins, O. C.; Sabbah, H.; Eyssautier, J.; Pomarantz, A. E.; Barre, L.; Andrews, A. B.; Ruiz-Morales, Y.; Mostowfi, F.; McFarlane, R.; Goual, L.; Lepkowicz, R.; Cooper, T.; Orbulescu, J.; Leblanc, R. M.; Edwards, J.; Zare, R. N. Energy Fuels 2012, 26, 3986-4003.

[38] Mullins, O. C. Annu. Rev. Anal. Chem. 2011, 4, 393-418.

[39]Mullins, O. C.; Seifert, D. J.; Zuo, J. Y.; Zeybek, M. Energy Fuels2013, 27, 1752-1761

[40]Mullins, O. C. Energy Fuels 2010, 24, 2179-2207.

[41]Jeramie J. Adams "Asphaltene Adsorption, une revue de la littérature."Energy&Fuel ;Western Research Institute, 3474 North Third Street, Laramie, Wyoming 82072, United States

[42]Yen T. F., Prep. Div. Petrol. Chem., Am. Chem. Soc, 17, 102, 1972.

[43]Faraoun abbassia:"Inhibition de la précipitation des asphaltènes du pétrole Algérien Mise en évidence par spectrophotométrie UV-visible."ORAN.2012

[44]Porte G, Zhou H,andLazzeri V. Langmuir, 19, 40, (2003).

- [45] Stachowiak C, Viguie J. R, Grolier J.P and Rogalski M., *Langmuir*, 21, 4824, (2005).
- [46] Strausz O. P, Peng P and Murgich J, *Energy & Fuels*, 16, 809, (2002).
- [47] Murgich J, *Pet. Sci. Tech.*, 20(9-10), 983,(2002).
- [48] Mahmoud R, Gierycz P, Solimando R and Rogalski M, *Energy & Fuels*,19, 2474,(2005).
- [49] Flory P. J., *J. Chem. Phys.*, 10, 51,(1942).
- [50] Andersen S. I. and Christensen S. D., *Energy Fuels*,14, 38,(2000).
- [51] McLean and Kilpatrick, *Energy & Fuels*, 11,570-585, (1997).
- [52] Hilda P, Daniel H, Jaime L, Javier H, Miguel A. Valdez d, *Fuel* 869-874,82(2003).
- [53] Sheu E.Y, *Energy & Fuels*, 16, 74-82,(2002).
- [54] Rogacheva O. V., Gimaev R. N., Gudaidullin V. Z. and Danil'yan T. D., *Colloid. J. USSR*, 42, 490, (1980).
- [55] Abedi S. J, Seyfaie S, Shaw J. M, *Petroleum Science and Technology*,16, 209, (1998).
- [56] Mitchell, D. L.; Speight, J. G. *Fuel* **1973**, 52, 149
- [57] Murzakov, R.M., Sabanekov, and Z.I. and Syunyaev, Z. I. *Khim. Tekhnol. Topl.Masel*, 10, 40, **1981**.
- [58] Hammani A., K. A. Ferworm, J. A. Nighswander, S. Overa, and E. Stange. *Pet. Sci. Technol.* 16 (3-4), 227, (1998)
- [59] Carnahan, N. F., J. L. Salager, R. Anton, and A. Davila, *Energy & Fuels* **1999**, 15(2), 309
- [60] Carnahan N.F., *Energy & Fuels* **1999**, 13, 309-314
- [61] Siavashashoori « Mécanismes de dépôt d'asphaltene dans des milieux poreux », École d'ingénierie Université de Surrey, janvier 2015
- [62] Fussel, 1979; Hirschberg, DeJong, SchipperandMeijers, 1984; Kawanaka, Park et Mansoori, 1988
- [63] Leontaritis et Mansoori, 1987; Leontaritis, 1988
- [64] Burke et al. *Model*, 1990; Koka
- [65] wikipedia.org/wiki/Extracteur_de_Soxhlet
- [66] malikaboukherissa "Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut ; Choix de dispersants et le mécanisme d'action" l'Université Paul Verlaine – Metz 2008
- [67] Semiautomated depositor for infrared microspectrometry
<http://www.opticsinfobase.org/viewmedia.cfm?uri=as-57-9-1078&seq=0>
- [68] Antoine Abragam. 1968. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge University Press: Cambridge, UK.
- [69] Pregl, Fritz (1917). *Quantitative Micro-Analysis of Organic Substances*. Berlin: Springer. ISBN 978-3-86444-914-7.
- [70] "Fritz Pregl - Nobel Lecture: Quantitative Micro-Analysis of Organic Substances". www.nobelprize.org. Retrieved 2016-07-04.
- [71] "Aarhus University: Elemental Analysis Facility". 3 July 2016. Retrieved 3 July 2016.
- [72] Sciences, Faculté des. "G.G. Hatch Stable Isotope Laboratory - Techniques - Quantitative Analysis". www.isotope.uottawa.ca. Archived from the original on 2016-03-04. Retrieved 2016-07-04.
- [73] Sahu, Ramesh Chandra; Patel, Rajkishore; Ray, Bankim Chandra (2011-08-01). "Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions". *Fuel Processing Technology*. 92 (8): 1587–1592. doi:10.1016/j.fuproc.2011.04.002.

- [74]Käldström, Mats; Meine, Niklas; Farès, Christophe; Rinaldi, Roberto; Schüth, Ferdi (2014-04-22). "Fractionation of 'water-soluble lignocellulose' into C5/C6 sugars and sulfur-free lignins". *Green Chemistry*. 16 (5). doi:10.1039/C4GC00168K. ISSN 1463-9270.
- [75] From Columbia Encyclopedia on answers.com:
<http://www.answers.com/library/Columbia+Encyclopedia-cid-2284496>: chemical analysis
- [76]Neutron Activation Analysis". Analytical Chemistry Group. Retrieved 28 November 2012.
- [77]CHN Elemental Microanalysis". www.ucl.ac.ke. Retrieved 2017-11-03.
- [78]M. Boukherissa, "Étude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut. Choix de dispersants et le mécanisme d'action," p. 234, 2008.
- [79]M. Daaou, A. Larbi, B. Martínez-Haya, and M. Rogalski, "A Comparative study of the chemical structure of asphaltenes from Algerian petroleum collected at different stages of extraction and processing," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 138, pp. 50–56, 2016 .
- [80]A. Larbi, M. Daaou, and A. Faraoun, "Investigation of structural parameters and self-aggregation of Algerian asphaltenes in organic solvents," *Pet. Sci.*, vol. 12, no. 3, pp. 509–517, 2015.
- [81]Y. Bouhadda, D. Bormann, E. Sheu, D. Bendedouch, A. Krallafa, and M. Daaou, "Characterization of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene structure using Raman spectrometry and X-ray diffraction," *Fuel*, vol. 86, no. 12–13, pp. 1855–1864, 2007.