



**HAL**  
open science

# Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut : choix de dispersants et le mécanisme d'action

Malika Safar Boukherissa

► **To cite this version:**

Malika Safar Boukherissa. Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut : choix de dispersants et le mécanisme d'action. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2008. Français. NNT : 2008METZ026S . tel-01752594

**HAL Id: tel-01752594**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752594>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

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

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

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

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

# THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université Paul Verlaine – Metz**

Par

Malika BOUKHERISSA

## Thème

**Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut  
Choix de dispersants et le mécanisme d'action**

Soutenance prévue le 13 novembre 2008 devant la commission d'examen

### Rapporteurs

Evelyne **NEAU**, Professeur à l'Université de la Méditerranée Marseille

Hervé **CARRIER**, Maître de conférences à l'Université de Pau

### Examineurs

Ahmed **AIT KACI**, Professeur à l'Université des Sciences et de Technologie (ALGERIE)

Marek **ROGALSKI**, Professeur à l'Université Paul Verlaine-Metz

Amadou **DICKO**, Professeur à l'Université Paul Verlaine-Metz

Ali **MODARISSI**, Maître de conférences à l'Université Paul Verlaine-Metz (invité)

Azzedine **ADJEB**, Directeur Traitement des Hydrocarbures -CRD (ALGERIE),

## SYMBOLES ET ABREVIATIONS

SARA	Saturé, Aromatique, Résine et Asphaltène.
CII	Indice d'instabilité colloïdal
[C <sub>4</sub> py] <sup>+</sup>	Cation butylpyridinium
C <sub>4</sub> iq] <sup>+</sup>	Cation butylisiquinolium
Asp	asphaltène
DBSA	Acide dodécylbenzène sulfonique
RTILs)	Room Temperature Ionic Liquids.
IL ou LI	Ionic Liquid ou Liquide Ionique
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
IR	infrarouge
9-BBN	9-BoraBicyclo [3.3.1] Nonane
uma	unité masse atomique
FTIR	Infrarouge à Transformée de Fourier
SF	Seuil de floculation
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
DLS	Dynamics light scattering (diffusion dynamique de la lumière)
[ILC <sub>n</sub> ]	Liquide ionique porteur de la fonction acide boronique (Acide 3-(3-alkylimidazolium)-propylboronique n=1,5,8,10,12 et 16.
[ILC <sub>n</sub> A]	Liquide ionique porteur de la fonction allyle (Bromure de 1-allyl-3-alkylimidazolium), n=1,5,8,10,12 et 16.
[BMIM][Cl]	Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium
[BMIM][Br]	Bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium
[ILX]	Azotan didécylodiméthylammonium

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1: Les différentes fractions du pétrole (SARA)

Figure I.2 : Désasphaltage d'un pétrole brut

Figure I.3 : Schéma d'un dépôt solide d'asphaltène

Figure I.4 : Représentation des dispersions d'asphaltènes

Figure I.5 : Microstructure des asphaltènes d'après le modèle de Yen (Feuillet)

Figure I.6 : Microstructure des asphaltènes d'après le modèle de Yen (Particule)

Figure I.7: Représentation schématique de: a : Molécule d'asphaltène, b : Agrégat d'asphaltène

Figure I.8 : Macrostructure des asphaltènes

Figure I.9 : Variation de la texture du dépôt d'asphaltène en fonction des conditions a : dépôt induit par le n-pentane ; b: dépôt induit par le CO<sub>2</sub> ; c: dépôt induit par la pression

Figure.I.10 : Phénomène de floculation des asphaltènes. a : stabilisation stérique des asphaltènes par les résines ; b : déstabilisation et floculation des asphaltènes

Figure I.11 : Stabilisation stérique des asphaltènes par des additifs.

Figure I.12 : Evolution de la forme du dépôt en fonction de la profondeur.

Figure I.13 : Evolution du dépôt en fonction du temps

Figure II.1 : Mécanisme d'interaction (DBSA-asphaltène), **a** : (Réaction d'addition électrophile), **b** : (Réaction acide-base)

Figure II.2 : Mécanisme d'interaction du liquide ionique-asphaltène (Réaction acide-base)

Figure III.1: Exemple de classes de cations des liquides ioniques

Figure III.2 : Quelques exemples d'anions

Figure III.3 : Les différentes étapes de la préparation de liquides ioniques (sels d'ammonium)

Figure III.4 : Exemple de différentes étapes de la synthèse des liquides ioniques dérivés de N-dialkylimidazolium

Figure IV.1 : Schéma de l'utilisation d'organoboranes en synthèse organique

Figure IV.2 : Mécanisme de la réaction d'hydroboration

Figure IV.3 : Diéthylborane

Figure IV.4 : Exemple de la réaction d'hydroboration 1-alkynyl(chloro)diméthylsilanes avec le diéthylborane,

Figure IV.5 : L'isopinocampheylborane et le diisopinocampheylborane

Figure IV.6 : Réaction d'obtention d'isopinocampheylborane (IPCBH<sub>2</sub>).

Figure IV.7 : Exemple de l'hydroboration asymétrique de cis-2-butène utilisant Ipc<sub>2</sub>BH

Figure IV.8: 9-BBN : 9-borabicyclo [3.3.1] nonane

Figure IV.9: Réaction d'hydroboration d'alkyn-1-ylsilanes par le 9-BBN

Figure IV.10: Le catécholborane

Figure IV.11: Exemple de réaction d'hydroboration par le catécholborane

Figure IV.12 : Structure chimique de l'acide boronique synthétisé

Figure IV.13 : Schéma réactionnel détaillé d'obtention des acides boroniques

Figure IV.14 : Réaction d'alkylation de l'imidazole

Figure IV.15 : Réaction d'allylation de l'alkylimidazole

Figure IV.16 : Schéma réactionnel de l'obtention des acides boroniques

Figure IV.17 : Réaction d'hydroboration des amines allyliques libres

Figure IV.18 : Réaction d'hydroboration du benzylamine

Figure IV.19: Réaction d'hydroboration des amines libres par protection de l'amine par l'urée

Figure IV.20: Réaction d'hydroboration des amines libres par protection de l'amine par les carbamates

Figure IV.21: Réaction d'hydroboration d'arylallylamine.

Figure IV.22 : Réaction d'hydroboration des allylamines quaternaires.

Figure IV.23: Réaction d'hydroboration du bromure d'alkylallylimidazolium.

Figure IV.24 : Méthanololyse des alkylimidazolium-propylboranes

Figure IV.25 : Hydrolyse acide des alkylimidazolium-propylboronates de méthyle

Figure V.1 : Obtention des asphaltènes à partir du pétrole brut

Figure V.2 : Spectres de masse des asphaltènes a : Asphaltènes Algériens, b : Asphaltènes Sud Américains

Figure V.3 : spectre RMN des deux échantillons d'asphaltènes a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains

Figure V.4 : spectre Infrarouge des deux échantillons d'asphaltène

Figure VI.1 : Seuil de floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la taille du floculant [a : (nC5/toluène) ; b : (nC6/toluène) ; c : (nC7/toluène) et d : (nC12/toluène)]

Figure VI.2 : Seuil de floculation des asphaltènes Sud Américains en fonction de la taille du floculant [a : (nC5/toluène) ; b : (nC6/toluène) ; c : (nC7/toluène) et d : (nC12/toluène)]

Figure VI.3 : Seuil de floculation en fonction de l'origine des asphaltènes :

Figure VI.4 : Seuil de floculation des asphaltènes en présence du liquide ionique ILC12 a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains ( $\lambda = 300$  nm et  $IL/asp=2$ )

Figure VI.5 : Seuil de floculation des asphaltènes en présence du liquide ionique ILC16 a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains dans le n-heptane ( $\lambda = 300$  nm et  $IL/asp=2$ )

Figure VII.1 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction du rapport  $r(nC7/toluène)$ . a : Intensité de la lumière en fonction du temps ; b : Croissance des particules en fonction du temps

Figure VII.2 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américain) en fonction du rapport  $r(nC7/toluène)$

Figure VII.3 : Cinétique de la floculation des asphaltènes du brut (Sud Américain) en fonction du rapport  $r(nC7/toluène)$

Figure VII.4 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration en asphaltènes pour  $r(nC7/sol)=2,5$ . a : Intensité de la lumière en fonction du temps ; b : Croissance des particules en fonction du temps

Figure VII.5 : Cinétique de la floculation en fonction de la nature des asphaltènes (origine) Pour  $r(nC7/sol)=2,5$ . a : Intensité de la lumière en fonction du temps ; b : Croissance des particules en fonction du temps

Figure VII.6 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC1A) ;  $r(nC7/sol)=2$  ;

Figure VII.7 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC1) ;  $r(nC7/sol)=2$

Figure VII.8 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC5A) ;  $r(nC7/sol)=2$

Figure VII.9 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC5) ;  $r(nC7/sol)=2$  .

Figure VII.10 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC5) ;  $r(nC7/sol)=2.5$  ;

Figure VII.11 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américains) en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC5) ;  $r(nC7/sol)=2$  ;

Figure VII.12 : Cinétique de la floculation des asphaltènes du brut (Sud Américains) en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC5) ;  $r(nC7/sol)=2$  ;

Figure VII.13 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en présence du liquide ionique (ILC8A et ILC8) ;  $r(nC7/sol)=2$  .

Figure VII.14 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américain) en présence du liquide ionique (ILC8A et ILC8) ;  $r(nC7/sol)=2$  .

Figure VII.15 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en présence du liquide ionique (ILC10A et ILC10) ;  $r(nC7/sol)=2$  .

Figure VII.16 : Cinétique de la floculation des asphaltènes du (Sud Américain) en présence du liquide ionique (ILC10A ) ;  $r(nC7/sol)=2$  .

Figure VII.17 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC12A) ;  $r(nC7/sol)=2$  .

Figure VII.18 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américain) en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC12A)

Figure VII.19 : Cinétique de la floculation des asphaltène Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC12) ;  $r(nC7/sol)=2$  .

Figure VII.20 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américain) en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC12) ;  $r(nC7/sol)=2$  .

Figure VII.21 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC16) ;  $r(nC7/sol) =2$  .

Figure VII.22 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américains) en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC16) ;  $r(nC7/sol)=2$  .

Figure VII.23 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens et Sud Américain en présence du liquide ionique (BMIMCl) ;  $r(nC7/sol)=2$  et  $IL/asp=4$  .

Figure VII.24 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en présence du liquide ionique (BMIMBr) ;  $r(nC7/sol)=2$  .



- Figure VII.25 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens et Sud Américain en présence du liquide ionique (ILX) ;  $r(nC7/sol)=2$  et  $ILX/asp=4$ .
- Figure VII.26: Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américain) en présence du liquide ionique ILC12 ( $IL/asp$ )=4 aux rapports  $r=2$  et  $2.5$
- Figure VII.27 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction du rapport  $r(nC7/sol)$  en présence du liquide ionique ILC16 .
- Figure VII.28 : Taille des particules d'asphaltènes Algériens en fonction de la longueur de chaîne du liquide ionique ;  $r(nC7/sol) =2$  .
- Figure VII.29 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américains en fonction de la longueur de chaîne du liquide ionique ;  $r(nC7/sol) =2$  .
- Figure VII.30 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la nature du liquide ionique :  $r(nC7/sol) =2$ .
- Figure VII.31: Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la nature de l'anion du liquide ionique.  $r(nC7/sol) =2$ .
- Figure VII.32 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américain) en fonction de la nature de l'anion du liquide ionique.  $r(nC7/sol) =2$ .
- Figure VIII.1 : Photo d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes Algériens-toluène observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de n-heptane à un rapport  $(nC7/toluène)=2$
- Figure VIII.2 : Photo d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltène Sud Américain-toluène observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de n-heptane à un rapport  $nC7/toluène)=2$
- Figure VIII.3: Photo d'un échantillon de 5g/l d'un mélange (asphaltènes + toluène) + ILC5 ( $ILC5/asp$ )=1.2 observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de n-heptane à un rapport  $nC7/toluène)=2$  a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.
- Figure VIII.4: Photo d'un échantillon de 5g/l d'un mélange (asphaltènes + toluène+ ILC8A  $ILC8A/asp$ )=1.2, observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de n-heptane à un rapport  $nC7/toluène)=2$  . a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.
- Figure VIII.5: Photo d'un échantillon de 5g/l d'un mélange (asphaltènes + toluène) + ILC8 ( $ILC8/asp$ )=1.2 observé au microscope optique (200\*magnification) à un rapport  $(nC7/toluène)=2$  . a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.

- Figure VIII.6 : Photo d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes + toluène + ILC10A (ILC10A/asp=1.2) observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de n-heptane à un rapport (nC7/toluène)=2. : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.
- Figure VIII.7 : Photo d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes + toluène + ILC10 (ILC10/asp=1.2) observé au microscope optique (400\*magnification) après ajout de n-heptane à un rapport (nC7/toluène)=2. a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.
- Figure VIII.8 : Photo d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes + toluène + ILC12A (ILC12A/asp=1.2) observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de nheptane à un rapport (nC7/toluène)=2. a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.
- Figure VIII.9 : Photo d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes + toluène + ILC12 (ILC12/asp=1.2) observé au microscope optique (400\*magnification) après ajout de n-heptane à un rapport nC7/toluène)=2. a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.
- Figure VIII.10 : Photo d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes + toluène + ILC16 (ILC16/asp=1.2) observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout d'heptane à un rapport (nC7/toluène)=2. a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.
- Figure IX.1 : Etude de la stabilité des asphaltènes dans les solvants aliphatiques à différentes tailles.
- Figure IX.2 : Pourcentage d'asphaltènes (Sud Américains) stabilisés dans le n-heptane en présence de liquides ioniques. a : En fonction de la longueur de la chaîne latérale du cation, b : En fonction de la nature du liquide ionique.
- Figure IX.3 : Cinétique de la floculation des asphaltènes en absence de liquide ionique :
- Figure IX.4: Etude la cinétique de la floculation des asphaltènes en fonction de la concentration du liquide ionique ILC10. a : Asphaltènes Algériens, b : Asphaltènes Sud Américains
- Figure IX.5 : Etude la cinétique de la floculation des asphaltènes en fonction de la concentration du liquide ionique ILC12. a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.

- Figure IX.6 : Etude la cinétique de la floculation des asphaltènes en fonction de la concentration du liquide ionique ILC16. a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.
- Figure IX.7: Etude la cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la longueur de la chaîne latérale du liquide ionique. a : IL/asp=0.5 , b : IL/asp=1 , c : IL/asp=2 , d : IL/asp=
- Figure IX.8: Etude la cinétique de la floculation des asphaltènes Sud Américains en fonction de la longueur de la chaîne latérale du liquide ionique.a : IL/asp=0.5 , b : IL/asp=1, c : IL/asp=2, d : IL/asp=4
- Figure IX.9 : Etude la cinétique de la floculation des asphaltènes Sud Américains en fonction de la structure chimique du liquide ionique pour une concentration (IL/asp)=1.
- Figure IX.10: Etude de l'interaction asphaltènes-ILC16 par spectroscopie infrarouge.
- Figure X.1 : Viscosité des solutions d'asphaltènes Sud Américains en fonction du taux de cisaillement
- Figure X.2 : Viscosité des solutions d'asphaltènes Sud Américains en fonction du rapport (IL/asp) à  $60 \text{ s}^{-1}$ .
- Figure X.3 : Viscosité des solutions d'asphaltènes Sud Américains en fonction du rapport (IL/asp) à  $60 \text{ s}^{-1}$ .

## LISTE DES TABLEAUX

- Tableau I.1 : Analyse élémentaire du brut algérien de Hassi Messaoud
- Tableau I.2 : Composition élémentaire de quelques asphaltènes de différentes origines
- Tableau II.1 : Quelques amphiphiles utilisés comme dispersants d'asphaltènes
- Tableau II.2 : Quelques liquides ioniques utilisés comme dispersants d'asphaltènes
- Tableau IV.1: Influence de l'encombrement stérique sur le rendement et la pureté des produits obtenus lors de la réaction d'hydroboration par le 9-BBN
- Tableau IV.2 : Les différents alkylimidazoles synthétisés
- Tableau IV.3 : Les différents allylimidazoliums et leurs acides boroniques synthétisés
- Tableau V.1 : Composition du pétrole brut Algérien et Sud Américain par CPG.
- Tableau V.2: Composition élémentaire des deux bruts étudiés
- Tableau V.3 : Caractérisation des deux bruts par la méthode SARA
- Tableau V.4 : Caractéristique physico-chimiques des pétroles Algérien et Sud Américain
- Tableau V.5 : Volume des différentes fractions obtenues lors de la distillation du pétrole brut Algérien
- Tableau V.6: Composition élémentaire des deux asphaltènes extraits des bruts Algérien et Sud Américain
- Tableau IX.1 : Liquides ioniques utilisés dans cette étude

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ASPHALTENES ET LES BRUTS ASPHALTENIQUES.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1. Généralités.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.1. Les bruts asphalténiques.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2. Composition chimique.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2.1. Analyse SARA<sup>16</sup>.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2.2. Analyse élémentaire.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2. Bases théoriques sur les asphaltènes.....</b>	<b>8</b>
<b>I.2.1. Obtention des asphaltènes (extraction à partir du pétrole brut).....</b>	<b>8</b>
<b>I.2.2. Définition.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.3. Structure des asphaltènes.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.3.1. Modèle Pfeiffer.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.3.2. Modèle de Yen.....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.3.2.1. La microstructure (0,5-40 ´).....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.3.2.1. La macrostructure (40-2000 ´).....</b>	<b>16</b>
<b>I.2.4. Masse molaire des asphaltènes en solution.....</b>	<b>18</b>
<b>I.2.5. Composition élémentaire.....</b>	<b>18</b>
<b>I.2.6. Propriétés des asphaltènes.....</b>	<b>19</b>
<b>I. 2.6.1. Les propriétés acido-basiques.....</b>	<b>19</b>
<b>I. 2.6.2. Les propriétés électrocinétiques.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2.6.3. Les propriétés de surface.....</b>	<b>20</b>
<b>I.2.6.4. Propriétés colloïdales des asphaltènes.....</b>	<b>20</b>
<b>I.3. Bases théoriques sur la floculation et la déposition des asphaltènes.....</b>	<b>21</b>
<b>I.4. Influence des différents paramètres sur la stabilité des asphaltènes.....</b>	<b>25</b>
<b>I.4.1. Influence des résines sur la stabilité des asphaltènes.....</b>	<b>25</b>
<b>I.4.2. Influence du solvant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes.....</b>	<b>27</b>
<b>I.4.3. Influence de la nature et la quantité du floculant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes.....</b>	<b>27</b>
<b>I.4.4. Influence de la température et de la pression sur la floculation des asphaltènes... </b>	<b>28</b>
<b>I.5. Détermination du seuil de floculation d'un brut asphalténique.....</b>	<b>31</b>

<b>CHAPITRE II : LUTTE CONTRE LA PRECIPITATION ET LA DEPOSITION DES ASPHALTENES.....</b>	<b>33</b>
<b>II.1. Solutions traditionnelles.....</b>	<b>33</b>
<b>II.2. Traitement chimique.....</b>	<b>34</b>
<b>II.3. Mécanisme d'inhibition de la précipitation des asphaltènes.....</b>	<b>39</b>
<b>CHAPITRE III : LES LIQUIDES IONIQUES .....</b>	<b>41</b>
<b>III.1. Historique des liquides ioniques.....</b>	<b>41</b>
<b>III.2. Définition et nomenclature.....</b>	<b>42</b>
<b>III.3. Synthèse des liquides ioniques.....</b>	<b>45</b>
<b>III.3.1. Réaction de quaternisation .....</b>	<b>47</b>
<b>III.3.2. Réaction d'échange d'anion.....</b>	<b>48</b>
<b>III.3.2.1. Traitement avec un acide de Lewis.....</b>	<b>48</b>
<b>III.3.2.2. Métathèse anionique.....</b>	<b>49</b>
<b>III.4. Pureté des liquides ioniques.....</b>	<b>50</b>
<b>III.4.1. Les sels organiques de départ.....</b>	<b>50</b>
<b>III.4.2. Les cations alcalins.....</b>	<b>51</b>
<b>III.4.3. L'eau et les ions halogénures.....</b>	<b>51</b>
<b>III.5. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques .....</b>	<b>52</b>
<b>III.5.1. Densité.....</b>	<b>53</b>
<b>III.5.2. Viscosité.....</b>	<b>53</b>
<b>III.5.3. Propriétés thermiques.....</b>	<b>54</b>
<b>III.5.3.1. Température de fusion.....</b>	<b>54</b>
<b>III.5.3.2. Température de décomposition des liquides ioniques.....</b>	<b>55</b>
<b>III.5.4. Propriétés de surface.....</b>	<b>55</b>
<b>III.6. Domaines d'applications des liquides ioniques.....</b>	<b>56</b>
<b>III.6.1. En électrochimie.....</b>	<b>56</b>
<b>III.6.2. Dans la protection de l'environnement.....</b>	<b>57</b>
<b>III.6.3. Dans le domaine pharmacologique.....</b>	<b>57</b>
<b>III.6.4. Dans l'industrie chimique.....</b>	<b>57</b>
<b>III.6.4.1. Réaction de Diels – Alder.....</b>	<b>57</b>
<b>III.6.4.2. Réaction d'hydrogénation.....</b>	<b>58</b>
<b>III.6.5. Dans les procédés de séparation.....</b>	<b>58</b>
<b>III.6.6. Dans le domaine de l'analyse chimique.....</b>	<b>59</b>
<b>III.7. Liquides ioniques à base du cation imidazolium .....</b>	<b>59</b>

<b>CHAPITRE IV : Obtention des acides boroniques (Dérivés organoborés).....</b>	<b>61</b>
<b>IV.1. Importance des composés porteurs d'atome de bore.....</b>	<b>61</b>
<b>IV.2. Etude de la réaction d'hydroboration.....</b>	<b>62</b>
<b>IV.2.1. Mécanisme de la réaction d'hydroboration.....</b>	<b>63</b>
<b>IV.2.2. Choix de l'agent hydroborant.....</b>	<b>64</b>
<b>IV.3. Synthèse des acides boroniques.....</b>	<b>72</b>
<b>IV.3.1. Réaction d'alkylation de l'imidazole.....</b>	<b>75</b>
<b>IV.3.2. Réaction d'allylation des alkylimidazoles.....</b>	<b>76</b>
<b>IV.3.3. Synthèse des acides boroniques.....</b>	<b>77</b>
<b>IV.3.3.1. Hydroboration.....</b>	<b>78</b>
<b>IV.3.3.2. Méthanolyse et hydrolyse.....</b>	<b>82</b>
<b>CHAPITRE V : Caractérisation des bruts et des asphaltènes étudiés.....</b>	<b>85</b>
<b>V.1. Introduction.....</b>	<b>85</b>
<b>V.2. Caractérisation des deux huiles étudiées.....</b>	<b>86</b>
<b>V.2.1. Composition chimique des deux huiles (Analyse chromatographique en phase gazeuse (C.P.G).....</b>	<b>86</b>
<b>V.2.2. Composition élémentaire des deux bruts étudiés.....</b>	<b>87</b>
<b>V.2.3. Analyse SARA des bruts étudiés.....</b>	<b>88</b>
<b>V.3. Caractéristiques physico-chimiques du pétrole Algérien et Sud Américain.....</b>	<b>89</b>
<b>V.4. Obtention du résidu pour le brut Algérien.....</b>	<b>90</b>
<b>V.5. Extraxtion et détermination de la teneur en asphaltènes dans le brut.....</b>	<b>91</b>
<b>V.6. Caractérisation des asphaltènes.....</b>	<b>92</b>
<b>V.6.1. Analyse élémentaire des asphaltènes extraits.....</b>	<b>93</b>
<b>V.6.2. Détermination de la masse moléculaire moyenne des asphaltènes.....</b>	<b>93</b>
<b>V.6.3. Caractérisation des asphaltènes extraits par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire).....</b>	<b>96</b>
<b>V.6.4. Caractérisation des asphaltènes par Infrarouge.....</b>	<b>98</b>
<b>CHAPITRE VI : Détermination du seuil de floculation des asphaltènes (SF).....</b>	<b>100</b>
<b>VI.1. Introduction.....</b>	<b>100</b>
<b>VI.2. Résultats et discussions.....</b>	<b>100</b>
<b>VI.3 Conclusion.....</b>	<b>106</b>

<b>CHAPITRE VII : Etude des propriétés colloïdales et la cinétique d'agrégation par la méthode de la diffusion dynamique de la Lumière avec et sans additifs (liquides ioniques).....</b>	<b>107</b>
<b>VII.1. Introduction.....</b>	<b>107</b>
<b>VII.2. Résultats et discussions.....</b>	<b>109</b>
<b>VII.2.1. En absence de liquide ionique.....</b>	<b>109</b>
<b>VII.2.1.1. Influence de la quantité du floculant.....</b>	<b>109</b>
<b>VII.2.1.2. Influence de la teneur en asphaltènes.....</b>	<b>114</b>
<b>VII.2.1.3 Influence de l'origine des asphaltènes.....</b>	<b>116</b>
<b>VII.2.2. En présence d'additif (liquide ionique).....</b>	<b>118</b>
<b>VII.2.2.1 Introduction.....</b>	<b>118</b>
<b>VII.2.2.2 Résultats et discussions.....</b>	<b>121</b>
<b>VII.2.2.2.1 Effet de la quantité du floculant en présence du liquide ionique.....</b>	<b>121</b>
<b>VII.2.2.2.2 Effet de la modification de la structure du liquide ionique (fonction présente sur le cation).....</b>	<b>121</b>
<b>VII.2.2.2.3 Effet de la concentration du liquide ionique.....</b>	<b>122</b>
<b>VII.2.2.2.4. Effet de la longueur de la chaîne alkyle du cation du liquide ionique.....</b>	<b>143</b>
<b>VII.2.2.2.5. Effet de la nature de l'anion du liquide ionique.....</b>	<b>145</b>
<b>VII.2.2.2.6 Effet de la nature du liquide ionique.....</b>	<b>148</b>
<b>VII.3. Conclusion.....</b>	<b>150</b>
<b>CHAPITRE VIII : Etude des propriétés colloïdales et la cinétique d'agrégation par la méthode de la microscopie optique avec et sans additifs (liquides ioniques).....</b>	<b>151</b>
<b>VIII.1. Introduction.....</b>	<b>151</b>
<b>VIII.2. Résultats et discussion .....</b>	<b>151</b>
<b>VIII.2.1. Etude de la floculation par microscopie en absence d'additifs.....</b>	<b>151</b>
<b>VIII.2.2. Etude de la floculation par microscopie en présence d'additifs.....</b>	<b>154</b>
<b>VIII.3. Conclusion.....</b>	<b>164</b>
<b>CHAPITRE IX : Etude de la stabilité des asphaltènes par spectroscopie UV Visible avec et sans additifs et étude de l'interaction additif-asphaltène par spectroscopie IR à transformée de fourrier.....</b>	<b>165</b>
<b>IX.1. Introduction.....</b>	<b>165</b>
<b>IX.2. Etude de la stabilité et de la cinétique d'agrégation des asphaltènes par spectroscopie UV Visible avec et sans additifs (Liquides ioniques).....</b>	<b>165</b>



IX.2.1. Etude de la solubilisation des asphaltènes en présence et en absence d'additifs (Liquides ioniques).....	165
IX.2.1.1. En absence de liquides ioniques .....	166
IX.2.1.2. En présence de liquides ioniques.....	167
IX.3. Etude de la cinétique de floculation des asphaltènes avec et sans liquides ioniques par la technique UV Visible.....	169
IX.3.1. Résultats et discussions.....	170
IX.4. Etude de l'interaction asphaltène-liquide ionique par la technique de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	177
IX.5. Conclusion.....	179
CHAPITRE X : Etude des propriétés colloïdales et cinétique de la floculation des asphaltènes par viscosimétrie.....	180
X.1. Introduction.....	180
X.2. Résultats et discussions.....	180
X.3. Conclusion.....	183
CHAPITRE XI : Partie expérimentale	184
CONCLUSION GENERALE.....	200
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	204

## INTRODUCTION GENERALE

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

Les asphaltènes et les résines constituent les deux constituants principaux dans la fraction lourde et polaire des fluides de pétrole. Ils sont constitués par des poly-aromatiques condensées contenant des chaînes alkyliques, des hétéroatomes (tels que S et N) et quelques métaux<sup>1</sup> à l'état de traces.

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

Ces problèmes de dépôt, sont non seulement produits pendant l'exploitation d'huile lourde avec un taux élevé en asphaltènes, mais aussi dans le cas d'huiles pauvres en asphaltènes<sup>2</sup> (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 d'asphaltènes soit un problème mondial, les principales causes n'ont pas été totalement comprises jusqu'à présent.

Parmi les différents facteurs qui influent sur la stabilité des huiles brutes, la composition joue un rôle principal.

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

Il est établi que les amphiphiles<sup>2-14</sup> et les liquides ioniques<sup>14</sup> possèdent une activité dispersante intéressante. A cet effet, des liquides ioniques à base de dialkylimidazolium à différentes structures chimiques ont été synthétisés puis testés en tant que dispersants d'asphaltènes dans le pétrole brut.

Le choix de liquides ioniques dérivés de dialkylimidazolium dont le cation porte une fonction acide boronique pour inhiber les dépôts d'asphaltène a été dicté par leur solubilité dans les milieux organiques (pétrole). Un autre argument soutenant ce choix est le fait que ces sels organiques possèdent une fonction acide de Lewis dans la chaîne latérale ; cette propriété leur permet d'ouvrir la voie à plusieurs types d'interactions (acide-base, donneur-accepteurs d'électrons) avec les asphaltènes. Ce qui leur confère de bonnes propriétés dispersives d'asphaltènes.

L'objectif principal de ce travail est d'examiner l'effet des liquides ioniques synthétisés à base de dialkylimidazolium et dont le cation porte un groupement boré, sur la précipitation des asphaltènes des fluides du pétrole en utilisant le n-heptane comme précipitant. Cette étude a été conduite en maintenant les asphaltènes dans leur environnement normal (c'est-à-dire dans le fluide de pétrole) puis des asphaltènes du même brut ont été extraits en utilisant la norme AFNOR NF60-115 pour une caractérisation de ces asphaltènes.

Dans la première partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la partie bibliographique et à la synthèse des liquides ioniques. Cette partie comporte quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons les bases théoriques sur les bruts asphalténiques et les asphaltènes, leur structure et composition chimique, leurs propriétés ainsi que les facteurs provoquant leur floculation.
- Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les moyens de lutte contre les dépôts d'asphaltènes. Ce chapitre recense les différentes méthodes permettant de lutter ou de prévoir la déposition des asphaltènes.
- Le troisième chapitre consiste en l'étude bibliographique recensant les différents liquides ioniques en particuliers ceux porteurs de la fonction acide boronique, leurs propriétés, leur synthèse et leurs applications dans les différents domaines.
- Enfin, le quatrième chapitre est consacré à la chimie du bore, la réaction d'hydroboration et la synthèse des liquides ioniques porteurs de la fonction acide boronique. Cette partie détaille la synthèse de liquide ionique dont la structure du cation porte pour la première fois un groupement acide boronique, contrairement à d'autres études où l'atome de bore est porté par le contre ion.

La deuxième partie porte sur la caractérisation des bruts asphalténiques ainsi que les asphaltènes extraits de ces derniers et en l'étude de l'inhibition de la floculation des asphaltènes en présence des liquides ioniques synthétisés. L'étude des propriétés colloïdales des asphaltènes avec et sans liquides ioniques a été réalisée par différentes méthodes : la diffusion dynamique de la lumière, la technique microscopique, la spectroscopie UV Visible et infrarouge et par viscosimétrie. Dans cette partie, les points suivants ont été examinés :

- Caractérisation des pétroles bruts utilisés ainsi que les asphaltènes extraits de ces derniers.
- Détermination du seuil de floculation des deux types d'asphaltènes en présence de différents agents de floculation avec et sans additifs (liquides ioniques).
- Etude de la cinétique de la floculation du mélange (asphaltènes + toluène + n-heptane) en absence et en présence d'additifs (liquides ioniques).
- Détermination de la taille des particules d'asphaltènes floculés en absence et en présence d'additifs.

Dans cette étude, l'effet des paramètres cités ci-dessous ont été discutés :

- Influence du rapport  $r(\text{nC}_7/\text{toluène})$  sur la floculation des asphaltènes.
- Influence de la taille du diluant sur la floculation des asphaltènes.
- Influence de la concentration des asphaltènes sur la floculation.

- Effet des liquides ioniques sur la floculation et la précipitation des asphaltènes.
- Influence de la structure chimique du liquide ionique
- Influence de la longueur de chaîne carbonée sur la stabilisation des asphaltènes.
- Influence de la concentration de l'additif sur la stabilité des asphaltènes.

Enfin la dernière partie est consacrée aux détails expérimentaux et précise tous les modes opératoires employés.

## CHAPITRE I

### PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES ASPHALTENES ET LES BRUTS ASPHALTENIQUES

#### I.1. Généralités

##### I.1.1 les bruts asphalténiques

Un brut est constitué d'un mélange complexe de composés, répartis d'après les techniques classiques de chromatographie liquide en (Figure I.1):

- Hydrocarbures saturés : sont des composés apolaires (n-alcanes, iso-alcanes, cyclo-alcanes) ;
- Composés aromatiques : (hydrocarbures mono- et poly-aromatiques, naphténo-aromatiques et composés thiophéniques). Ce sont des composés qui sont physiquement et chimiquement très différents des paraffines et des naphtènes. Ils contiennent un ou plusieurs noyaux similaires à ceux du benzène.
- Résines et asphaltènes : constitués de molécules polycycliques à haut poids moléculaire, contenant de l'azote, du soufre et de l'oxygène.

Les bruts asphalténiques sont des bruts lourds, visqueux et même parfois solides ; ils sont constitués de plus de 50% massiques d'aromatiques, de résines et d'asphaltènes. Ils contiennent moins de 10% de paraffines et moins de 20% de naphtènes et se distinguent par une teneur en soufre plus élevée, de l'ordre de 1% et qui peut atteindre 9% dans certains bruts<sup>15</sup>.

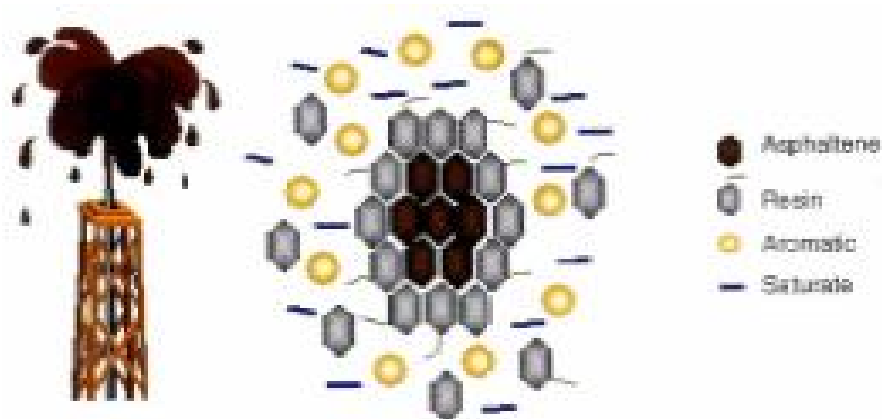


Figure I.1: Les différentes fractions du pétrole (SARA)<sup>16</sup>

## I. 1.2 Composition chimique

Les différentes méthodes d'analyses telles que l'analyse SARA<sup>16</sup>, L'analyse élémentaire, la spectroscopie de masse et la séparation chromatographique ont permis de déterminer la composition chimique des bruts asphalténiques :

### I.1.2.1 Analyse SARA<sup>16</sup>

Les pétroliers proposent de classer les bruts en fonction de la proportion des différentes familles: Saturés, aromatiques, résines et asphaltènes ainsi que de leur teneur en soufre.

Les résines peuvent stabiliser la dispersion des particules d'asphaltènes et peuvent être converties en asphaltènes par oxydation. Les pétroles bruts avec une teneur élevée en résines sont relativement stables.

L'analyse SARA se réfère à la détermination de la proportion des Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes dans une quantité bien déterminée d'un brut. 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.<sup>17</sup> pour juger la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut : le rapport Saturés/Aromatiques et le rapport asphaltènes / résines.

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

Un autre indice d'instabilité colloïdale CII a été proposé par Asomaning et Watkinson<sup>18</sup> et Loeber et al<sup>19</sup>. Cet indice (CII) est défini comme étant le rapport des fractions défavorables (Asphaltènes + saturés) aux fractions favorables (résines + aromatiques) de l'huile. Des rapports supérieurs à 1 signifient que la quantité des composés défavorables dépasse celle des composés favorables dans le système, par conséquent, les asphaltènes sont instables.

### I.1.2.2 Analyse élémentaire

Le pétrole est un mélange d'hydrocarbures ; principalement des composés organiques contenant une grande partie d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène. Les asphaltènes comme les résines se distinguent des hydrocarbures par leur forte teneur en hétéroatomes (soufre, azote et oxygène) qui peut varier de façon importante d'un échantillon d'asphaltènes à un

autre ; ainsi que des composés contenant des éléments métalliques, tels que le vanadium, le nickel et le fer . Les données disponibles dans la littérature montrent que les proportions des éléments dans les bruts et les asphaltènes varient selon la nature et les caractéristiques du brut.

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

**Tableau I.1** : analyse élémentaire du brut algérien de Hassi Messaoud

- Fraction	C	H	S	N	O	H/C
- Dépôt*	86,58	7,54	0,5	0,57	4,81	1,03
- Asphaltènes	83,82	7,4	0,49	0,44	7,85	1,05

\* Dépôt récupéré au niveau des filtres dans le puit pétrolier de Hassi Messaoud.

Presque la moitié du dépôt se compose de composés asphalténiques. Le rapport H/C est près de l'unité pour les deux échantillons : dépôt et asphaltènes, montrant que ces échantillons sont composés essentiellement d'aromatiques. Le pourcentage de soufre est faible, ce qui prouve que les bruts Algériens sont légers et leur teneur en asphaltènes est très faible.

Carbognani et al.<sup>20</sup> et León et al.<sup>21</sup> ont constaté que les asphaltènes extraits à partir des dépôts obtenus dans les canalisations montrent un déficit plus élevé en hydrogène que les asphaltènes obtenus à partir de pétrole brut. Ce résultat indique que les asphaltènes à faible rapport H/C précipitent en préférence. Conformément à cela, il est possible de conclure que les caractéristiques structurales des asphaltènes sont manifestement liées aux problèmes de dépôts d'asphaltènes.

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

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

L'oxygène se trouve essentiellement dans les bruts immatures. La teneur en oxygène qui varie de 0.3 à 4.9 % est plus difficile à déterminer. La difficulté de la mesure réside dans le fait que



l'oxygène atmosphérique contamine rapidement le brut examiné. La présence d'oxygène est décelable par l'existence d'acides organiques (acides gras, acides naphthéniques).

Le Nickel et le vanadium sont présents principalement sous forme des composés porphyriniques. Les structures porphyriniques sont majoritairement associées aux résines. Notons que des composés métalliques non porphyriniques sont également présents dans le pétrole. Certains auteurs signalent l'insertion possible de ces structures entre deux feuillets asphalténiques<sup>22</sup>.

Les rapports atomiques H/C, O/C, et S/C déterminés par analyse élémentaire, évoluent avec la quantité d'asphaltènes flocculés<sup>21</sup>. Cela veut dire que les agrégats qui flocculent progressivement ont des structures chimiques différentes. Un rapport atomique H/C faible est caractéristique d'une structure chimique plus aromatique, « condensée ». Un rapport atomique O/C, S/C, et ou N/C élevé est caractéristique d'une structure plus riche en hétéroatomes. Ainsi, les premiers agrégats qui flocculent sont les plus condensés et les plus riches en hétéroatomes. Afin d'identifier les motifs élémentaires d'asphaltènes, Béhar et Vandembroucke<sup>23</sup> ont utilisé la pyrolyse en milieu ouvert à 600°C. Les premiers agrégats qui flocculent possèdent une structure polycondensée étendue (H/C faible). Ces agrégats possèdent une quantité plus importante d'atomes d'oxygène sur leur périphérie que les agrégats de la fraction soluble<sup>24</sup>.

Le rapport H/C donne des indications sur le degré d'aromaticité des asphaltènes précipités. Sa valeur proche de 1 dans le cas d'asphaltènes indique que ces derniers ont le caractère fortement aromatique.

Les métaux trouvés dans la fraction d'asphaltène peuvent causer la désactivation irréversible de catalyseurs coûteux en se déposant sur des sites actifs.<sup>25</sup>

Le soufre dans l'asphaltène du pétrole brut résiduel est indésirable dans les produits de grande valeur tels que l'essence et le diesel.<sup>26</sup>

## **I.2 Bases théoriques sur les asphaltènes**

### **I.2.1. Obtention des asphaltènes (extraction à partir du pétrole brut).**

Les asphaltènes sont définis par leur solubilité. Ainsi, la nature, la qualité, et la composition des asphaltènes précipités d'une même charge changent avec le mode opératoire et le solvant utilisé pour leur obtention<sup>27</sup>. Plusieurs méthodes sont utilisées pour extraire des asphaltènes à partir d'un résidu ou d'un pétrole brut. Le protocole expérimental recommandé par la norme AFNOR T 60-115 utilisée en France est illustré sur la Figure I.2. Selon cette norme, les asphaltènes correspondent à la fraction insoluble dans l'heptane normal à sa température d'ébullition, mais soluble dans le benzène à chaud. De même, les normes anglaises (IP143-57) et

allemandes (DIN51-595) utilisent le n-heptane comme flocculant. Cependant les normes américaine (ASTM893-69) et russe (GOST11858-56) sont basées sur l'utilisation du n-pentane et de l'éther de pétrole respectivement.

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

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

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

- le nombre d'atomes de carbone de l'agent précipitant<sup>28-32</sup>,
- le rapport massique huile/solvant<sup>33</sup>,
- le temps de contact entre le solvant et la charge<sup>33</sup>.

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

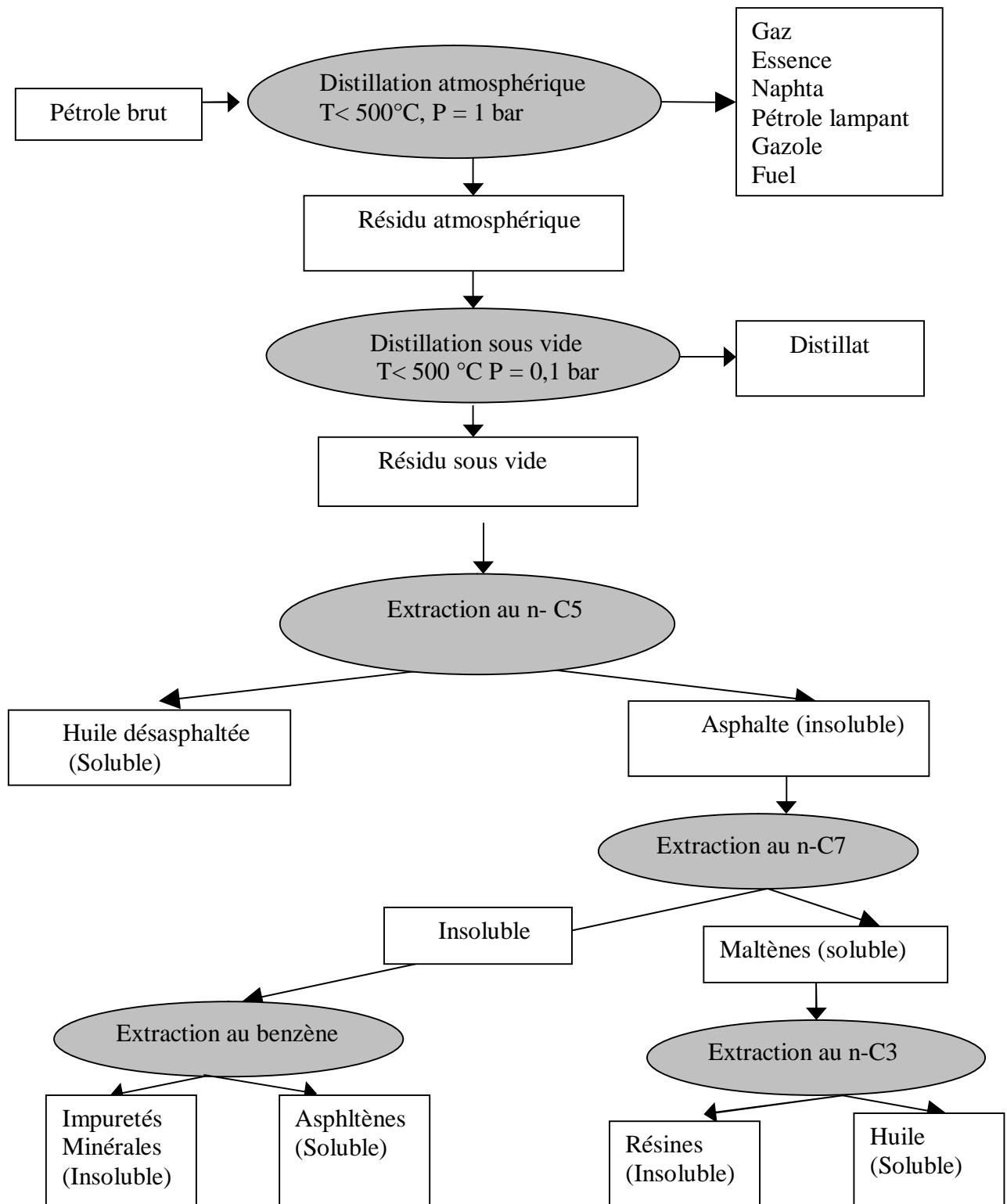


Figure I.2 : Désasphaltage d'un pétrole brut [15].

### I.2.2. Définition

Les asphaltènes sont des corps solides brun noir, durs et cassants.



**Figure I.3 :** Schéma d'un dépôt solide d'asphaltène

La première définition des asphaltènes apparaît en 1837, lorsque le français Boussingault l'utilise pour caractériser les bitumes provenant de l'est de la France.

Lors de la séparation des constituants de l'asphalte par distillation, il désigna par le terme « Petrolènes » les constituants volatils et solubles dans l'éther et « asphaltènes » les solides insolubles dans l'alcool mais solubles dans l'essence de Térébenthine.

En 1973, Mitchell et Speight définissent les asphaltènes comme l'ensemble des constituants d'un pétrole ou d'un résidu pétrolier, insolubles dans les solvants non polaires ayant une tension superficielle inférieure à 25 dynes.cm<sup>-1</sup> à 25° C (gaz de pétrole liquéfié, éther de pétrole, pentane, iso-pentane, hexane...) mais soluble dans des solvants ayant une tension superficielle supérieure à 25 dynes.cm<sup>-1</sup> (pyridine, toluène...)<sup>15</sup>.

Selon le concept moderne, les asphaltènes de pétrole sont des fractions à poids moléculaire élevé qui sont insolubles dans les paraffines à bas poids moléculaire (n-heptane, n-pentane) mais solubles dans certains solvants aromatiques comme le toluène, la pyridine ou le benzène<sup>1</sup>

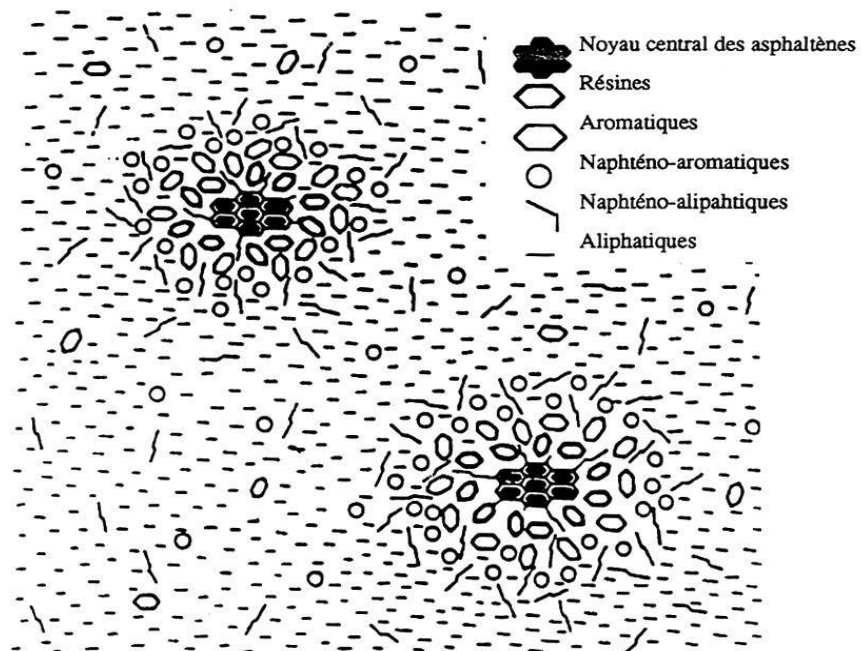
Les asphaltènes ont été identifiés en tant qu'anneaux condensés poly-aromatiques avec des chaînes aliphatiques courtes et des hétéroatomes polaires (N, O, S)

### I.2.3. Structure des asphaltènes

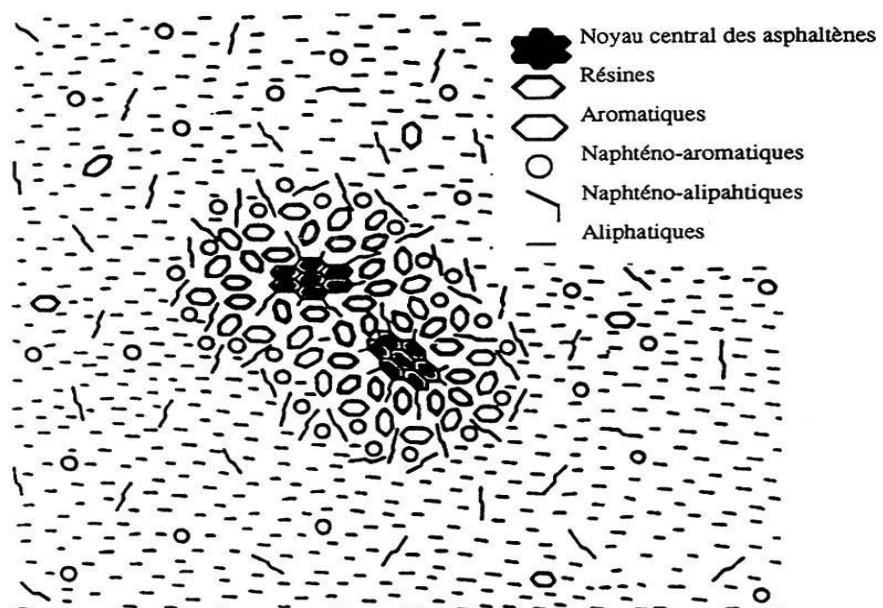
#### I.2.3.1. Modèle Pfeiffer

Pfeiffer et Saal<sup>34</sup> proposent de représenter les asphaltènes peptisés (Figure I.4), au sein du pétrole. Selon ces auteurs les asphaltènes forment des entités micellaires entourés et stabilisés par les résines et certains autres constituants du brut. Ils ont suggéré qu'il existe une transition continue entre les entités les plus polaires (les asphaltènes) et les entités les moins polaires (les

aliphatiques). Lorsque la quantité des résines diminue, les forces attractives se créent ( I.4a ), ce qui entraîne une association des micelles entre elles et confère au milieu une structure du type gel (I.4b).



**Figure I.4a** : Asphaltènes dispersés (avant la floculation) [34].



**Figure I.4b**: Asphaltènes agrégés (après floculation) [34]

### I.2.3.2. Modèle de Yen

En 1967, Yen<sup>35</sup> a proposé un modèle décrivant la structure des asphaltènes. Cette dernière peut être envisagée à deux échelles ; la microstructure correspondant à des entités dont la masse molaire est de l'ordre de quelques centaines à quelques milliers de nanomètre et la macrostructure qui peut résulter d'une association de ces entités entre elles ou avec des hydrocarbures pour former des édifices plus importants. La masse molaire des asphaltènes ainsi que certaines propriétés physiques, comme la viscosité sont influencées par l'existence de cette macrostructure et varient en fonction de la concentration selon le milieu dans lequel ils sont présents.

Les moyens d'analyse des asphaltènes dans leur milieu naturel (pétrole brut ou produits de raffinage) sont peu disponibles, pour cette raison, la plupart des analyses ont été menées sur des asphaltènes préalablement précipités. Pour cette raison, Yen en 1972 a proposé un modèle qui décrit la structure des asphaltènes.

#### I.2.3.2.1. La microstructure (0,5-40 Å)

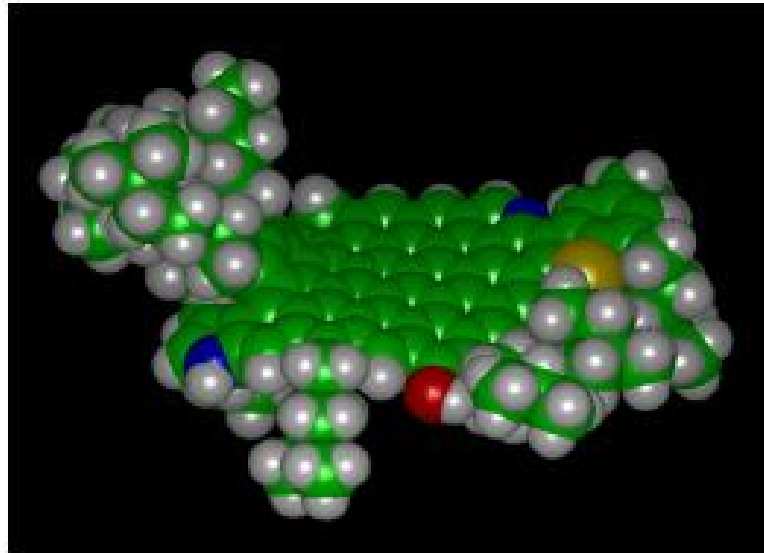
La microstructure des asphaltènes d'après le modèle proposé par Yen, se compose des éléments suivants :

- **Le feuillet**

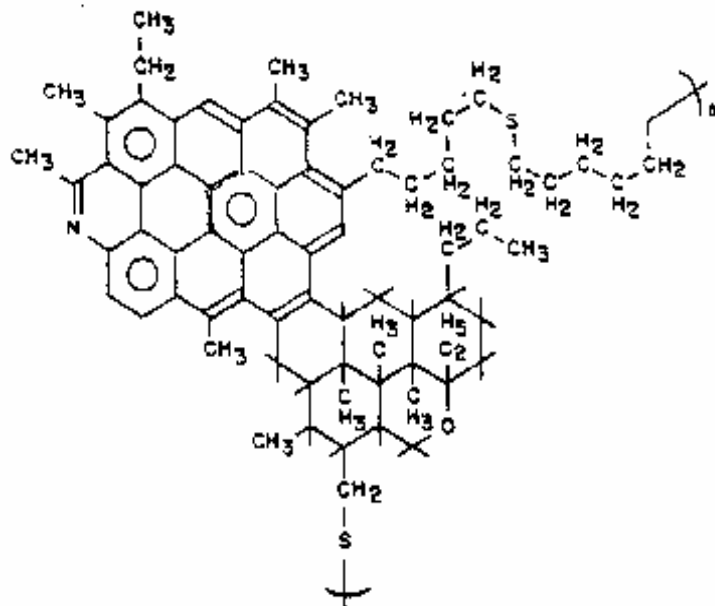
C'est l'élément de base de la microstructure des asphaltènes. Il est constitué de cycles aromatiques condensés portant des chaînes aliphatiques, des cycles naphthéniques ou encore des hétéroatomes (figure I.5). Les méthodes d'absorption en fluorescence optique ont montré que le feuillet comportait un nombre moyen de cycles variant de 4-10 cycles<sup>36</sup> dans les systèmes les plus simples et 20 cycles dans les systèmes les plus complexes<sup>37</sup>.

La dimension moléculaire du feuillet d'asphaltènes (horizontale) est estimée dans la gamme de 11-17 Å.

Les chaînes aliphatiques reliant les différents groupements aromatiques sont constituées en moyenne de 4 à 6 atomes de carbone (La masse molaire du feuillet est de l'ordre de 500 à 1000 g/mol). La taille d'un feuillet est de l'ordre d'un nanomètre.



a) : feuillet de particule d'asphaltènes [38]



b) : Feuillet aromatique [39]

**Figure I.5** : Microstructure des asphaltènes d'après le modèle de Yen (Feuillet)

- **La particule**

Elle est constituée de l'empilement de quelques feuillets par des liaisons  $\pi - \pi$ . L'analyse par diffraction des rayons X a permis de déterminer la distance inter - feuillet, 0,37 nm, ainsi que la hauteur totale de la particule et d'en déduire que chaque particule contient 3 à 5 feuillets.

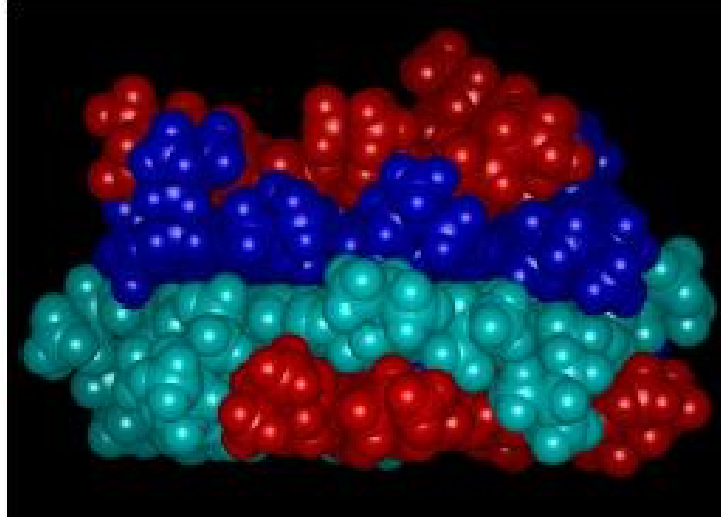


Figure I.6a: Une particule d'asphaltènes [38]

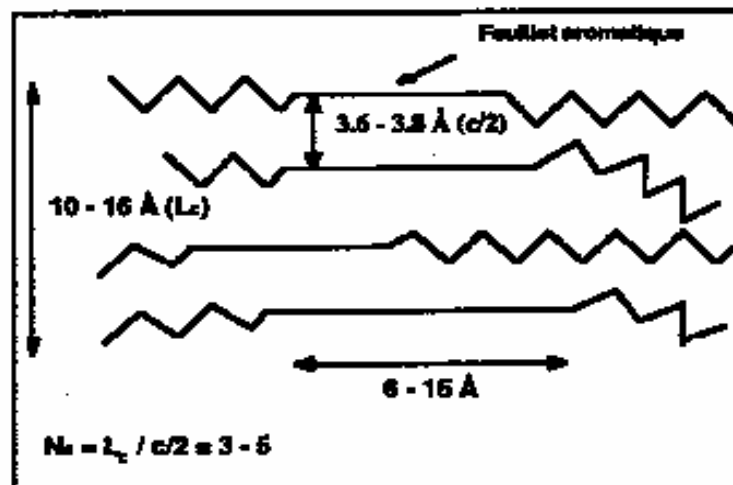


Figure I.6b. Microstructure des asphaltènes [39, 1]

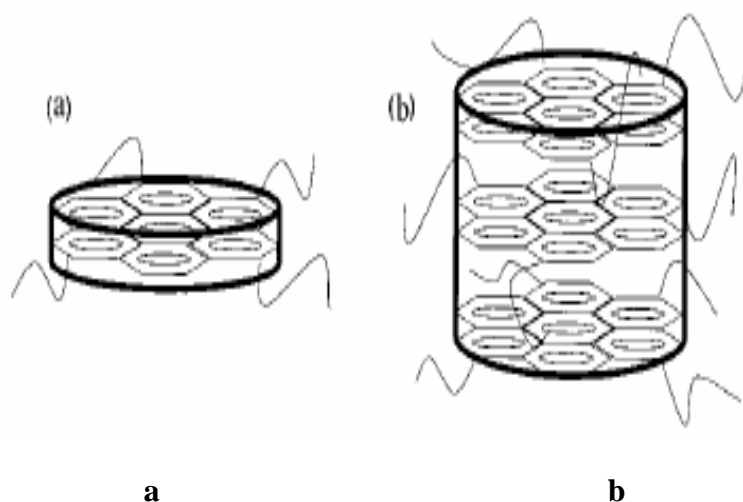
Les lignes droites représentent les cycles aromatiques condensés et les lignes en zigzag les chaînes alkyles ou naphthéniques. Lorsque deux ou trois particules se regroupent, elles forment une micelle.



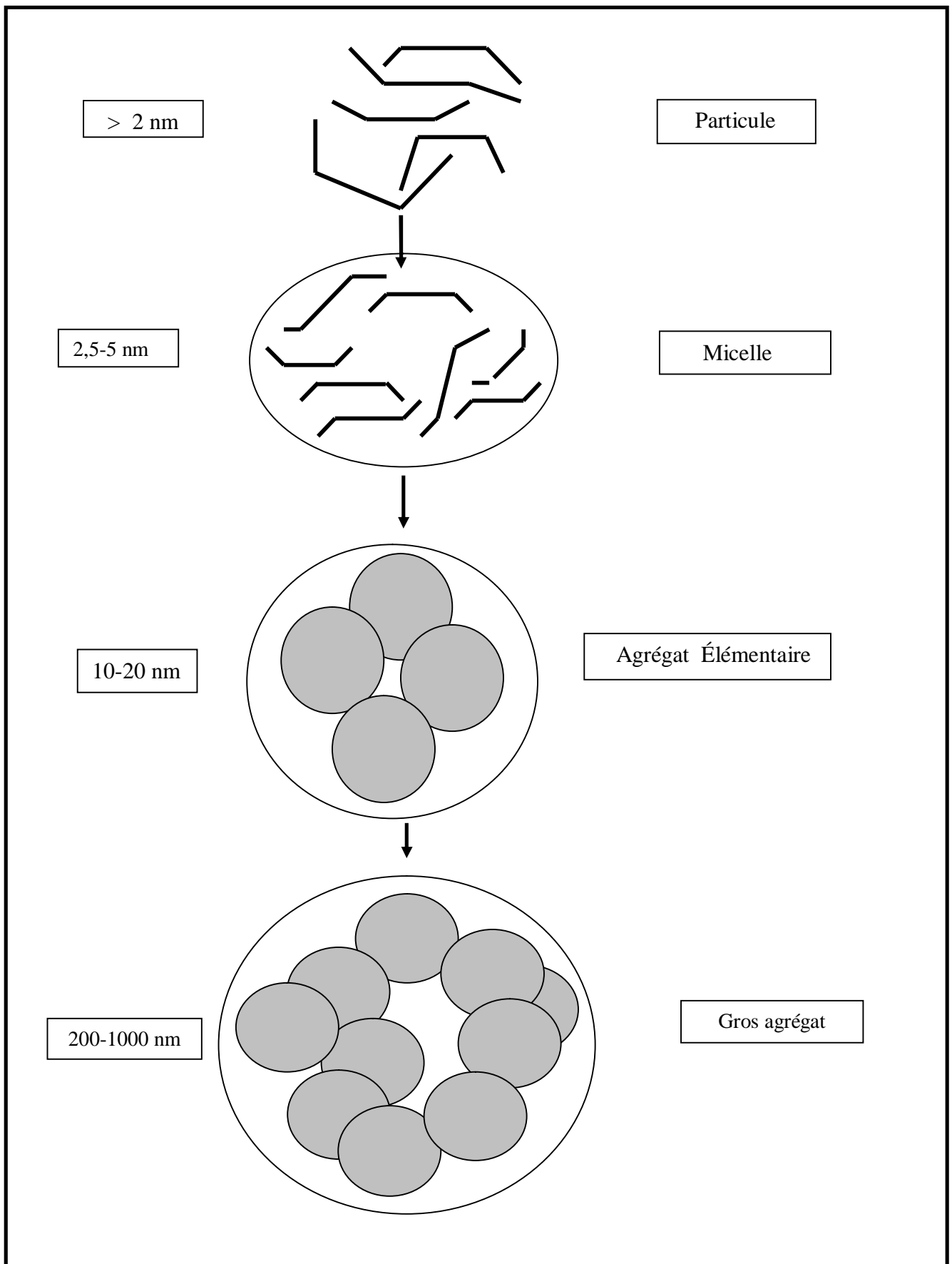
### I.2.3.2.1. La macrostructure (40-2000 Å)

Les feuillets sont empilés en petit nombre<sup>40</sup>, tel que 3 à 5 (Figure I.7), pour former des particules par association moléculaire où les liaisons  $\pi$  -  $\pi$  entre les feuillets aromatiques polycondensés jouent un rôle important. A leur tour, les particules pourraient s'associer pour former des macrostructures<sup>1,41</sup> (particules ou micelles) figure I.8.

La dimension verticale des agrégats<sup>42</sup> est de 28 Å



**Figure I.7:** Représentation schématique de **a**: Molécule d'asphaltène, **b**: Agrégat d'asphaltène<sup>40</sup>



**Figure I.8 :** Macrostructure des asphaltènes [41]

### I.2.4. Masse molaire des asphaltènes en solution

Les asphaltènes sont constitués d'un ensemble de molécules de masse molaire élevée, fortement polydispersée en taille et ont de plus la capacité de s'associer<sup>15</sup>.

Un éventail de masses moléculaires moyens, de 400 à 10.000 uma a été rapporté en utilisant la spectrométrie de masse, pression de vapeur osmométrique (PVO) et la chromatographie à exclusion stérique. Les masses moléculaires des asphaltènes varient considérablement, selon les différentes sources de pétrole brut et les conditions opératoires (méthodes d'analyse, solvant utilisé)<sup>43,44</sup>.

La masse moléculaire des asphaltènes joue un rôle très important dans l'auto-association et la floculation. La principale cause de l'insolubilité des asphaltènes est le poids moléculaire élevé. Ce dernier varie avec la nature de l'huile brute et de sa composition.

### I.2.5. Composition élémentaire

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

**Tableau I.2** Composition élémentaire de quelques asphaltènes de différentes origines<sup>45</sup>.

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

## **I.2.6. Propriétés des asphaltènes**

### **I.2.6.1. Les propriétés acido-basiques**

Les asphaltènes sont des composés très aromatiques comportant des hétéroatomes en périphérie<sup>46</sup>. Les asphaltènes ont des fonctions acido-basiques. Ces propriétés sont dues à la présence d'hétéroatomes tels que le soufre, l'azote, et l'oxygène. Les atomes d'oxygène se présentent sous forme de groupes hydroxyles<sup>47-50</sup>, et se comportent comme des sites donneurs d'électrons favorisant les liaisons hydrogène. La chromatographie par échange d'ions permet de séparer les groupements fonctionnels en trois fractions<sup>51</sup> :

- La fraction acide formée par les fonctions carboxyliques et phénoliques qui représentent environ 30% de l'ensemble des fractions.
- La fraction neutre, près de 45%.
- La fraction basique, en particulier les fonctions azotées et soufrées 20%.

Le caractère acide peut être plus prononcé<sup>52</sup> suivant l'origine des asphaltènes. La plupart des acides sont faibles (phénols, carbazols, indols), et les bases sont principalement les amides<sup>53</sup>. La présence de ces diverses fonctions polaires et réactives explique la tendance des asphaltènes à l'association par liaison hydrogène.

Speight<sup>54</sup> a démontré que les fractions basiques comportent 2 à 6 noyaux aromatiques, alors que les fractions acides et neutres n'en contiennent pas plus de 3.

Ainsi, la solubilisation d'asphaltènes dépend de nombre de sites donneurs et accepteurs d'électrons présents<sup>55</sup>.

La molécule ayant beaucoup de groupes hydroxyle se comporte généralement comme donneurs d'électrons et interagit facilement par liaisons hydrogène avec la molécule de résine.

En effet, les résines contiennent beaucoup de groupes carbonyle et se comporte plutôt comme des sites accepteurs d'électrons<sup>47,56</sup>.

### **I.2.6.2. Les propriétés électrocinétiques**

Les particules d'asphaltène en solution placées dans un champ électrique sont mobiles. Elles sont donc chargées. Bien que cette charge soit assez faible<sup>49</sup>, elle peut modifier le seuil de floculation. Plus sa valeur est grande, plus la suspension est stable<sup>50</sup>. La conductivité des asphaltènes croît avec la concentration et la constante diélectrique du solvant<sup>57</sup>. Elle croît fortement avec la fréquence<sup>58</sup>, ce qui signifie que le transfert de charge contribue à la formation des agrégats. La constante diélectrique des asphaltènes<sup>59</sup> est comprise entre 5 et 7. Cette valeur

est directement reliée au pourcentage d'hétéroatomes contenus dans les particules, soulignant le rôle important des interactions dipôles-dipôles.

### **I.2.6.3. Les propriétés de surface**

Les asphaltènes sont les composés les plus polaires du pétrole brut; leur valeur d'énergie de surface est élevée. E. Papirer<sup>60-62</sup> a établi une corrélation entre l'énergie de surface et la composition de la molécule d'asphaltène. Il suppose que la stabilité d'un brut asphalténique est due aux charges électriques à la surface d'agrégats d'asphaltènes qui induisent des transferts des charges entre les particules organiques et le solvant.

L'association des résines et des asphaltènes forme des micelles; les groupes polaires s'orientent de façon à minimiser l'énergie libre de surface. Les têtes polaires s'orientent vers l'intérieur des agrégats et laissent en surface une couche à caractère paraffinique (résines).

La connaissance des propriétés et du comportement de surface des asphaltènes et des résines est indispensable pour la conception des mesures préventives et curatives pour ces problèmes très sérieux. A cet effet plusieurs travaux ont été menés pour expliquer le comportement de surface des asphaltènes<sup>63,64</sup>.

### **I.2.6.4. Propriétés colloïdales des asphaltènes**

Les asphaltènes dans le pétrole brut forment un système colloïdal considéré par certains auteurs<sup>65</sup> comme un ensemble résultant de l'agrégation de monomères; il n'existe pas un monomère unique mais plusieurs oligomères de composition atomique différente. Les oligomères les plus aromatiques et les plus riches en hétéroatomes forment les agrégats les plus volumineux, ils possèdent plus d'atomes sur leur périphérie. Les monomères les plus aliphatiques et les moins riches en hétéroatomes restent dans la fraction soluble, et présentent une faible capacité à s'agréger.

L'agrégation d'asphaltènes est confirmée par de nombreux résultats expérimentaux. Les mesures de la tension superficielle des solutions d'asphaltènes (Rogel et al<sup>66</sup>, Andersen et al<sup>67</sup> et Rogacheva et al<sup>68</sup>) indiquent l'existence d'un seuil d'agrégation analogue à la concentration micellaire critique observée dans le cas des solutions micellaires. L'auto-association des asphaltènes a conduit certains auteurs à utiliser dans le cas de fluides pétroliers, les concepts de micelles et de la concentration micellaire critique définie pour les solutions aqueuses dans le pétrole.

Les asphaltènes sont surtout des composés polaires susceptibles d'échanger de fortes interactions énergétiques ; liaisons  $\pi$ , liaisons hydrogène, liaisons entre les métaux ( Ni et V), les structures aromatiques et enfin les forces de Van der Waals.

Andersen et Speight (1993)<sup>67</sup> pensent que la polarité des asphaltènes joue un rôle dans la formation des micelles. D'une manière générale, la micellisation conduit aux agrégats d'un nombre défini de molécules dont les propriétés thermodynamiques ressemblent à celles d'un système à deux phases. Dans la majorité de solvants, le seuil d'agrégation (CMC) est très bas (moins de 1%) ce qui signifie que les asphaltènes existent à l'état agrégé même en solutions très diluées<sup>69</sup>.

Différentes techniques ont été utilisées pour évaluer l'état colloïdal des solutions d'asphaltènes et des huiles brutes. Les résultats obtenus ont montré que le comportement colloïdal des asphaltènes peut varier fortement selon le solvant<sup>70,71</sup>, la température<sup>72-74</sup>, la pression, l'origine de l'échantillon d'asphaltènes<sup>75,76</sup>, et la concentration de l'asphaltène.<sup>77,74,78</sup>

Andersen et collaborateurs<sup>79,80</sup> ont montré que les mesures calorimétriques confirment l'existence d'une concentration caractéristique, CMC d'asphaltènes.

### **I.3. Bases théoriques sur la floculation et la déposition des asphaltènes**

Par définition, les asphaltènes sont formés par des composés aromatiques avec des liaisons  $\pi$ , ils subissent des interactions acide - base, et s'auto-associent par le biais de liaisons hydrogène<sup>12</sup> et forment de grosses particules non dissoutes qui, à un stade ultérieur, s'agglomèrent et précipitent, formant les dépôts indésirables. Le mécanisme et le comportement des asphaltènes dans le pétrole brut sont décrits par Ho et Briggs<sup>81</sup> et Andersen et Birdi<sup>82</sup>.

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

La déposition probable commence avec des précipitations d'asphaltènes provoquées par l'introduction de diluants (pour la réduction de la viscosité) ou des changements de température et de pression entre le réservoir et le puits de forage, et les installations de production. Une fois les asphaltènes précipitent, les particules du précipité ont tendance à flocculer. La taille des

flocons d'asphaltènes est probablement un facteur important dans les dépôts parce que les flocons d'asphaltènes ayant une petite taille peuvent être dissous dans le fluide de pétrole. Par contre les plus gros flocons sont plus susceptibles de s'installer, de s'adsorber à la surface du solide et de former des dépôts irréversibles qui ne sont pas facilement lavés par des solvants<sup>83</sup>. Cependant, la plupart des recherches ont porté sur les précipitations d'asphaltènes, et il y a relativement peu de travaux sur la floculation d'asphaltènes.

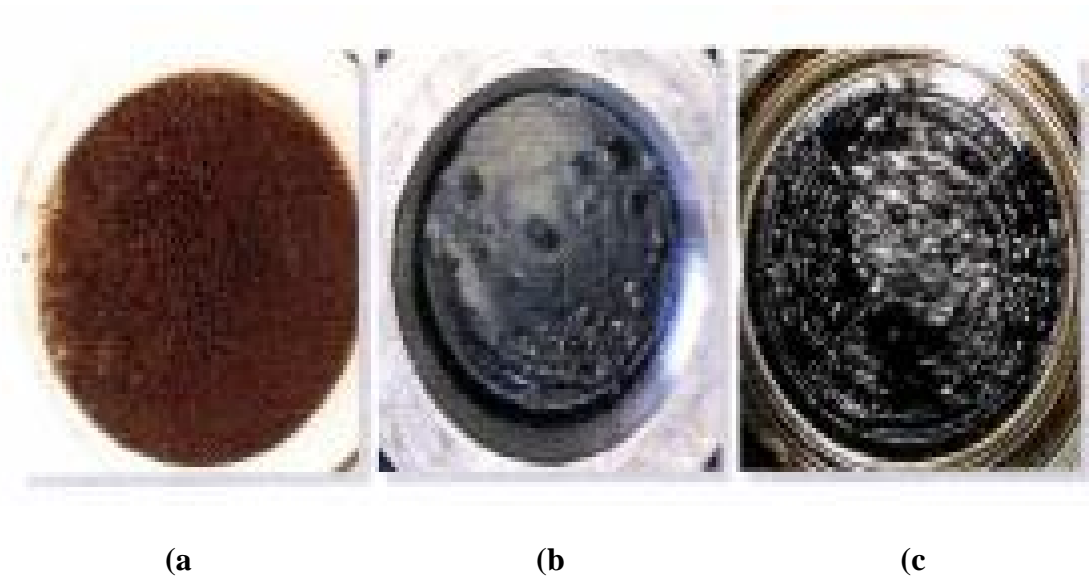
Dans les années passées, la précipitation, la floculation et la déposition des asphaltènes ont été caractérisées et analysées<sup>84-89</sup> et plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer les points de début de la précipitation<sup>83,90</sup>

Lors de la dilution des dispersions d'asphaltènes dans les mélanges de n-heptane et de toluène, des tailles de flocons d'asphaltènes de un à plusieurs centaines de microns, ont été observées. Un diamètre moyen des flocons d'asphaltènes variait de 0,4  $\mu\text{m}$  à l'étape initiale de floculation à 12  $\mu\text{m}$  après 30 h<sup>91-94</sup>.

Les flocons d'asphaltène ont une structure souple, et plusieurs chercheurs ont tenté de déterminer une dimension fractale pour des asphaltènes floculés<sup>95</sup>.

La précipitation et la déposition d'asphaltènes peuvent se produire au cours de la production pétrolière, le transport et le raffinage. Les dépôts d'asphaltènes entraînent le bouchage des canalisations de transport, la perte de la capacité du réservoir, et un dysfonctionnement de l'équipement de raffinage. Les asphaltènes instables floculent, précipitent, et se déposent sur l'espace poreux de l'huile de formation pour finalement bloquer l'écoulement du pétrole brut dans les puits proches de la région. Pour cette raison, plusieurs puits pétroliers sont fermés dans la région de Hassi-Messaoud en Algérie à cause de ce problème<sup>2,96</sup>.

La précipitation d'asphaltènes se produit également durant les programmes de récupérations secondaires et tertiaires du pétrole et causent souvent des problèmes de dépôts d'asphaltènes (Moore et al. 1965). Un exemple d'un tel programme de rétablissement est l'inondation miscible des réservoirs de pétrole par le gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ), le gaz naturel, et autres fluides d'injection. L'introduction d'un solvant miscible dans un réservoir, se traduit en général, par des modifications des conditions thermodynamiques et les caractéristiques de la roche réservoir<sup>16</sup> (Figure I.9).



**Figure I.9 :** Variation de la texture du dépôt d’asphaltène en fonction des conditions  
 a) : Dépôt induit par le n-pentane ; b) : Dépôt induit par le CO<sub>2</sub> ; c) : Dépôt induit par la pression

Les problèmes de la précipitation d’asphaltènes ne sont toutefois pas limités à des réservoirs de pétrole. Les dépôts peuvent se produire sur les puits, les tubings, les canalisations (pipes), ou dans l’un des équipements de la raffinerie utilisés pour le traitement du pétrole brut.

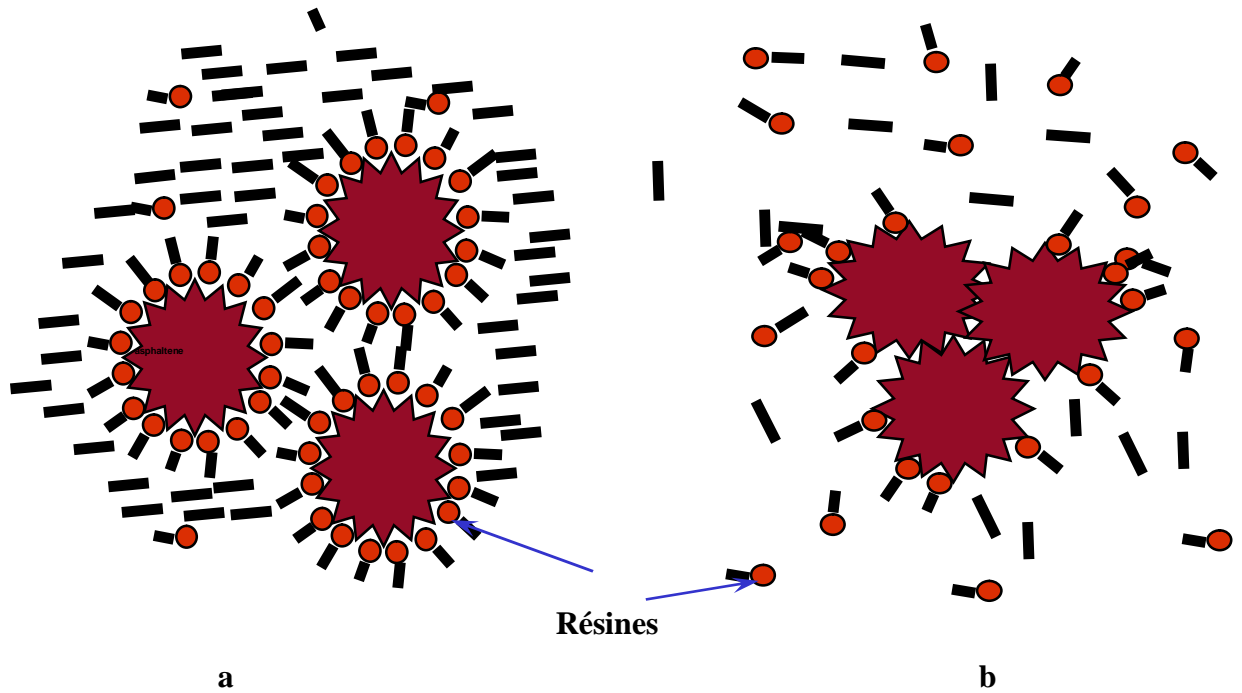
Généralement, les asphaltènes se composent de particules colloïdales dispersées dans le brut (dû à la peptisation par les résines adsorbées) et ont des propriétés liées aux suspensions colloïdales.

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

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

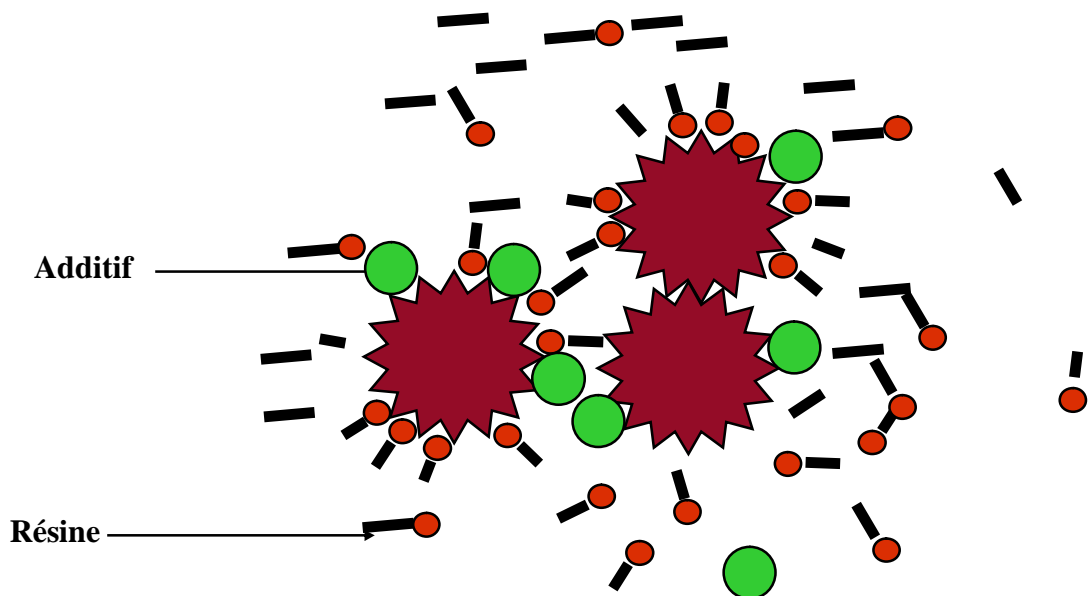
Ces résines s’attachent à des micelles d’asphaltènes avec leurs groupes polaires, et étirent leurs groupes aliphatiques vers l’extérieur pour former une couche de stabilisation stérique autour des asphaltènes en les maintenant en solution. (Voire figure I.10a ).





**Figure I.10** : Phénomène de floculation des asphaltènes. a : stabilisation stérique des asphaltènes par les résines ; b : déstabilisation et floculation des asphaltènes

Cependant, toute action à caractère chimique, électrique ou mécanique (comme l'ajout d'hydrocarbures paraffiniques de bas poids moléculaire) qui dépeptise ces particules, mènera à la floculation et la précipitation des asphaltènes. Ces molécules peuvent floculer ou s'agglomérer pour former des particules plus grandes (supérieure à  $1\ \mu\text{m}$ ) (**Figure I.10b**).



**Figure I.11** : Stabilisation stérique des asphaltènes par des additifs.

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

Il est également bien connu que les hydrocarbures paraffiniques de bas poids moléculaires précipitent les asphaltènes qui sont dispersés colloïdalement dans les produits pétroliers. Les produits précipités par ces composés plus légers sont visqueux, alors que les asphaltènes purs sont solides (poudre sèche). Il s'avère que les résines naturelles contenues dans le fluide de pétrole et qui fonctionnent comme agents péptisants sont partiellement ou complètement dissoutes en présence d'un excès d'hydrocarbures à bas point d'ébullition. Comme résultat, les asphaltènes sont dépeptisés, coagulés et précipités<sup>96</sup>.

La dilution de l'huile de pétrole avec des alcanes de faible poids moléculaire cause la précipitation des asphaltènes avec les résines, les composés aromatiques et les naphthènes à poids moléculaire élevé, ce qui explique la nature visqueuse du précipité.

Lorsque la pression du brut dans les canalisations tombe au dessous du point de bulle, la tendance à la floculation diminue<sup>96</sup>.

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

Des recherches ont été menées dans le but d'expliquer la structure chimique, et l'effet des différents paramètres provoquant la floculation et la précipitation des asphaltènes, ainsi que le mécanisme provoquant leur instabilité et leur précipitation dans le pétrole brut.

Ces études ont été entreprises pour montrer les différents facteurs pouvant influencer la floculation et la précipitation des asphaltènes comme la composition du brut, la nature des résines<sup>97-102</sup> présentes dans le pétrole brut, la pression, la température et la nature et la quantité du diluant.

## **I.4. Influence des différents paramètres sur la stabilité des asphaltènes**

### **I.4.1. Influence des résines sur la stabilité des asphaltènes**

Généralement, les résines agissent comme agents peptisant et leur séparation du pétrole brut conduit à la précipitation des asphaltènes.<sup>97</sup> En ce sens, les résines semblent offrir une transition entre les plus polaires (les asphaltènes) et les fractions relativement non polaires (huiles) dans le pétrole, ce qui a permis de maintenir les asphaltènes en solution.

Très peu d'études ont été faites sur l'effet des résines sur la précipitation d'asphaltènes. Ces études se concentrent sur l'effet des résines sur le point de début de précipitation. En outre, l'effet

des résines sur la précipitation d'asphaltènes est habituellement évalué après que des asphaltènes aient été précipités des fluides de pétrole et solubilisés dans les solvants aromatiques. Murzakov et autres<sup>98</sup> 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-C<sub>7</sub>. Lian et autres<sup>99</sup> ont choisi le n-C<sub>5</sub> 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<sup>100</sup> 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-C<sub>5</sub>. Récemment Carnahan et autres<sup>101</sup> 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<sup>5</sup>, 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<sup>102</sup> 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.

#### **I.4.2. Influence du solvant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes**

Les solvants ont souvent été utilisés pour diluer les résidus pétroliers ou des échantillons avant le titrage avec les floculants pour déterminer le seuil de la floculation et l'instabilité des asphaltènes. De nombreux travaux ont été menés sur l'étude de l'effet du solvant sur la floculation des asphaltènes<sup>40,103</sup>. Ces travaux montrent que la stabilité des asphaltènes dans un mélange brut – solvant – floculant diffère d'un solvant à un autre<sup>103</sup>. D'autres travaux ont montré que l'association des asphaltènes dépend beaucoup du milieu dans lequel ils se trouvent<sup>104</sup>.

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

Benzène < Toluène < Orthoxylène < Tétrahydrofuranne < Pyridine.

Ainsi, un bon solvant doit réunir les critères suivants :

- Amphiphile, avec une chaîne d'environ 6 atomes de carbone, présentant une structure plane qui favorise les liaisons de type  $\pi - \pi$ .
- Un groupe polaire très acide présent sur le noyau aromatique.
- Jouir de beaucoup de sites donneurs et accepteurs d'électrons, favorisant les transferts de charges entre les particules solides et liquides (asphaltènes–solvants), par rapport aux échanges existant entre les particules liquides.
- 

#### **I.4.3. Influence de la nature et la quantité du floculant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes**

Les asphaltènes sont des fractions polaires insolubles dans les alcanes à faibles poids moléculaires. Les agrégats d'asphaltènes sont souvent observés dans les pétroles bruts avant ajout d'agents de floculation. Ces asphaltènes peuvent être déstabilisés par un excès de floculants paraffiniques en provoquant la floculation des asphaltènes. Quand la quantité de floculant augmente au dessus du seuil de floculation, les agrégats d'asphaltènes augmentent de volume puis précipitent et forment un dépôt solide<sup>27</sup>. Il a été montré que la quantité d'asphaltènes précipité diminue avec l'augmentation de la taille de l'alcane<sup>95,104-107</sup> de C<sub>5</sub> à C<sub>15</sub><sup>103</sup> et augmente avec l'excès de n-alcanes<sup>106-110</sup>.

Kevin et al.<sup>111</sup> ont étudié la cinétique de croissance des particules d'asphaltènes en fonction de la quantité de n-heptane ajouté. Ils ont montré que le rapport diluant-huile est un paramètre important dans la détermination de la taille et la distribution des particules d'asphaltènes. L'augmentation du taux de dilution pousse les micelles à s'agglomérer en augmentant leur taille globale ; cette tendance se poursuit jusqu'à ce que toutes les micelles s'agglomèrent et

constituent des particules très grosses. Dans leur étude, ils ont montré aussi que la taille des particules augmente avec la masse molaire moyenne du pétrole brut et de sa teneur en asphaltènes

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

#### **I.4.4. Influence de la température et de la pression sur la floculation des asphaltènes**

Pour décrire le comportement des asphaltènes avec le changement de la température et de la pression, un mécanisme a été suggéré par Ho et Briggs<sup>112</sup> et Andersen et Birdi<sup>113</sup> pour décrire le comportement des asphaltènes en pétrole brut. Selon ce mécanisme, la stabilité du brut augmente en fonction de la température, car cette dernière provoque la désorganisation de l'arrangement des particules de base, d'où une diminution de la taille des agrégats. L'augmentation de la pression, par contre, diminue la stabilité des asphaltènes<sup>114</sup>.

De même, Neilson et al<sup>115</sup> ont constaté que la taille moyenne des particules d'asphaltènes de bitume dilué dans les alcanes légers (n-pentane et n-heptane) diminue à mesure que la température augmente, confirmant les résultats trouvés par Calles<sup>27</sup>, Mullins et al<sup>114</sup> et Fahim et al<sup>107</sup>.

Pour déterminer la nature du problème dans le champ de Hassi-Messaoud (Algérie), des aperçus systématiques des dépôts ont été pris au moyen d'une série d'anneaux de mesure qui ont été plongés dans les canalisations pour déterminer le profil de la partie supérieure du dépôt et de son diamètre<sup>96</sup>.

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

Hassi Messoud. Ces températures se sont étendues de 76 à 116°C. De ces températures, la correction de la pression de point de bulle du brut au dessus du dépôt a été déterminée.

Les résultats trouvés par Carl E. Haskett<sup>96</sup> ont montré que le plus grand anneau de mesure qui a traversé la partie la plus restreinte du dépôt est tombé librement dans une courte distance indiquant que le dépôt est devenu moins important avec l'augmentation de la profondeur et que la condition la plus favorable pour le dépôt était juste avant que le point de bulle n'ait été atteint. Ceci correspond à la plus basse pression et au plus long temps débordant pour un ensemble donné de conditions (diamètre de tuyauterie, débit, pression extérieure).

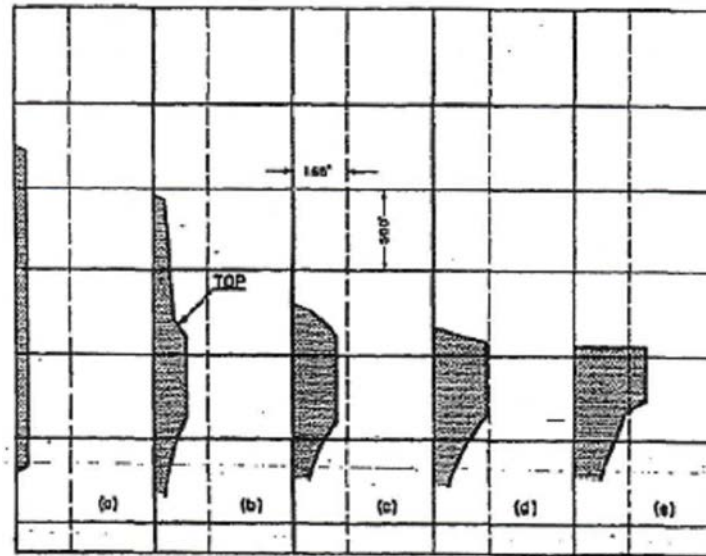
Plusieurs profils ont de longues extensions vers la surface, qui occasionnellement disparaîtraient sans l'action réparatrice effectuée sur le puits. Une étude de l'histoire de production a prouvé que ces extensions étaient présentes seulement pendant des périodes courtes de pression élevée de tête de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

À plusieurs occasions, une extension a été trouvée quand un puit est fermé pour des tests de routine (prise de profil). Ceci a été attribué à la réabsorption du gaz libéré pendant que le niveau d'huile montait dans la tuyauterie. Ceci crée un excès d'hydrocarbures légers dans la phase huile, qui cause une précipitation immédiate des asphaltènes et des éléments associés. Le volume de dépôt était tel que le dépôt pourrait être détecté par le câble de l'opérateur après environ 30 minutes de fermeture, pour certains puits à index de productivité élevé.

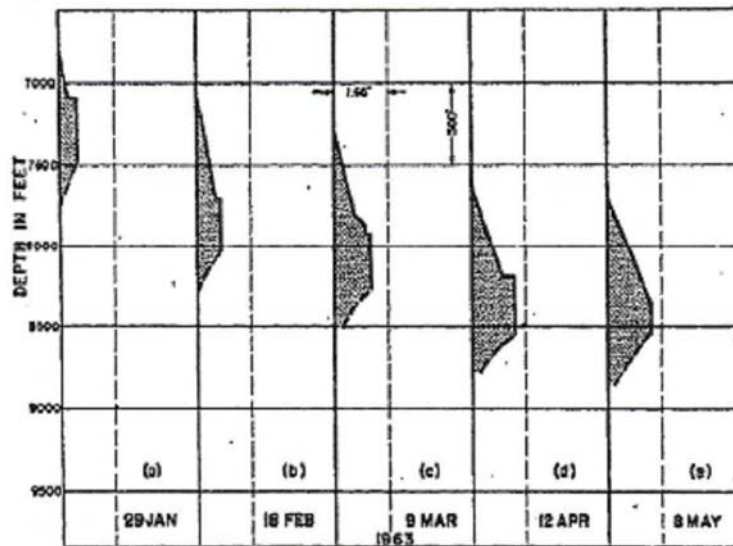
Il a été montré qu'un puit asphalténique produisant à une pression de tête de puits nettement au-dessus du point de bulle, et bien que les dépôts d'asphaltènes soient prolongés à la surface, il n'y avait aucun dépôt dans la bobine, ni du côté descendant de la bobine, où la pression était nettement au-dessous du point de bulle. De ces observations, et de la forme des profils sur la figure I.12, l'évolution complète de dépôts suit l'ordre :

1. Il existe un éventail de température et de pression dans le fluide monophasé où le dépôt peut se produire. Ceci mène à un long et mince dépôt, tel que représenté sur la figure I.12a.
2. Plus ce dépôt devient plus profond, la perte de frottement par le dépôt augmente, abaissant le point auquel l'huile devient biphasée, de ce fait la partie supérieure du dépôt commence à disparaître, et crée un centre de dépôt (I.12b).

3. Ce processus continue, la partie supérieure disparaît complètement, le dépôt devenait plat sur le dessus, et l'effet d'obstruction devient plus prononcé pendant que le centre du dépôt s'épaissit et raccourcit. En même temps, la pression au-dessous de cette « bobine » monte, et la température s'élève probablement en raison de l'isolement thermique du dépôt d'asphaltènes déjà en place. Les résultats sont représentés sur la figure I.12d ou I.12e.



**Figure I.12 :** Evolution de la forme du dépôt en fonction de la profondeur.



**Figure I.13 :** Evolution du dépôt en fonction du temps

La figure I.13 montre l'évolution du dépôt qui s'est développé dans ce puits en fonction du temps. Il a été constaté que la forme du dépôt évolue en fonction de la profondeur et en fonction du temps.

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

### **I.5. Détermination du seuil de floculation d'un brut asphalténique**

En raison de la nature complexe des pétroles bruts, l'évaluation des facteurs qui influent sur la stabilité de ces systèmes est très difficile. Un moyen indirect d'évaluer les facteurs qui interviennent dans cette stabilité est de déterminer le point de précipitation ou floculation survenue lors de l'ajout d'un non solvant. Plusieurs méthodes sont utilisées pour estimer le moment où la floculation ou la précipitation des asphaltènes commence. Ce processus a lieu dans des conditions où un brut asphalténique est déstabilisé par le changement des paramètres tels que la température, la pression ou la composition. Le plus souvent on étudie la floculation induite par changement de la composition.

Ainsi, le seuil de floculation est défini comme la quantité minimale de diluant qu'il faut ajouter à une quantité déterminée de produit pétrolier pour provoquer le début de floculation d'asphaltènes. L'addition d'un solvant paraffinique de faible masse moléculaire provoque la précipitation des asphaltènes en laissant les maltènes en solution<sup>116</sup>.

Le seuil de floculation est un paramètre essentiel pour caractériser la stabilité d'un brut de pétrole. Pour cette raison, aussi bien les méthodes expérimentales pour détecter le seuil de floculation que les modèles permettant de le prévoir en fonction des propriétés caractéristiques de fluides présentent un intérêt pratique. Hotier et Robin<sup>117</sup> ont étudié le seuil de floculation d'asphaltènes en fonction des propriétés du floculant. Ils ont également travaillé sur la cinétique de ce phénomène.

Le plus souvent, le seuil de floculation est détecté par des méthodes optiques (absorption en IR ou UV-visible<sup>3,118</sup>, la fluorescence<sup>119</sup>, par microscopie optique<sup>120</sup>) soit par étude directe de l'échantillon déposé sur le papier filtre (test à la tache)<sup>121</sup>. Le test de la tache est basé sur le fait



que les plus gros agrégats d'asphaltènes migrent moins vite que le liquide environnant lorsque le mélange est placé sur un papier filtre. Une tâche uniforme indiquera l'absence de floculation, alors qu'une zone noire au milieu de cette même tâche signalera la présence d'asphaltènes floculés. Plus récemment, des techniques ont été développées qui relient le seuil de floculation à des changements de la viscosité<sup>83,122</sup>, de la conductivité électrique<sup>123</sup> et de conductivité thermique<sup>124</sup>.

Des études ont montré que le seuil de la floculation ne dépend pas de la teneur en asphaltènes<sup>95</sup>, par contre il dépend de la composition chimique du pétrole brut (origine) et des propriétés des flocculants<sup>107</sup>.

## CHAPITRE II

### LUTTE CONTRE LA PRECIPITATION ET LA DEPOSITION DES ASPHALTENES

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

Des méthodes chimiques (ajout d'inhibiteurs<sup>125</sup> ou solvants<sup>126-130</sup> pour retarder ou inhiber la floculation) et mécaniques (enlèvement périodique des dépôts<sup>131</sup>) ont été utilisées pour nettoyer les dépôts d'asphaltènes dans les puits de pétrole, réservoir, et pipelines. Ces remèdes ne sont pas toujours efficaces, et pour mieux atténuer les dépôts d'asphaltènes, une meilleure compréhension des dépôts d'asphaltènes est obligatoire.

#### II.1 Solutions traditionnelles

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

##### a- Raclage

Cette solution consiste à racler périodiquement les parois internes des tubes de production à l'aide d'un élément gratteur. Cette opération est parfois difficile et peut conduire à un arrêt de la production<sup>131</sup>.

##### b- Revêtement du tube

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

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

##### c- Utilisation des vibrations

Dans ce cas, l'utilisation des ultrasons a été suggérée par certains auteurs, qui ont préconisé la formation d'ondes sonores ou ultrasonores par des soupapes placées en tête des puits et

manœuvrées par l'échappement du pétrole brut lui-même. L'ébranlement qui en résulterait se transmettrait par le tuyau, décollerait les dépôts et les empêcherait de se former.

Ces solutions sont par fois difficiles et coûteuses,

## II.2 Traitement chimique

Les méthodes chimiques qui permettent de résoudre ce problème sont : l'utilisation de solvants aromatiques polaires<sup>126-130</sup> qui peuvent dissoudre les dépôts d'asphaltènes ou l'utilisation de dispersants<sup>125</sup> qui s'attachent aux molécules d'asphaltènes et les empêchent de flocculer.

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

Pour cette raison, la recherche sur la déposition d'asphaltènes et l'inhibition / péptisation d'asphaltènes a suscité une grande importance. Des additifs chimiques contenant des amphiphiles<sup>2-14</sup> et des liquides ioniques<sup>14</sup> sont fréquemment employés en tant qu'agents de dispersion pour prévenir les précipitations d'asphaltènes dans les roches réservoirs et les canalisations des puits pétroliers. Les amphiphiles peuvent solubiliser les asphaltènes autrement insolubles dans les conditions de production. Sur la base de la nature colloïdale du pétrole brut, il est supposé que les amphiphiles agissent d'une façon similaire que les résines. Différents composés organiques comme les alkylamines, les alkylphénols et d'autres ont été étudiés dans les systèmes modèles<sup>48, 50, 132-134</sup>.

Cette méthode s'avère être une solution efficace dans la prévention de la floculation des asphaltènes dans les puits pétroliers.

Pour le choix des agents dispersants, la quantification des forces d'interaction entre les asphaltènes et les additifs de dispersion est d'une grande importance. Cependant, les effets des agents dispersants ne dépendent pas de leur seule structure et composition. La composition de pétrole brut, d'agents tensioactifs naturels de pétrole et de la structure des asphaltènes, influencent aussi la stabilisation de la phase de dispersion<sup>6</sup>.

Chang et Fogler<sup>12,13</sup> et d'autres auteurs<sup>2-14</sup> ont étudié la stabilisation des asphaltènes dans une série d'amphiphiles dérivés d'alkylbenzène pour étudier l'interaction asphaltène-amphiphile

ainsi que le comportement de la stabilité des asphaltènes dans les solutions amphiphile / alcane par différentes méthodes.

Chang et Fogler<sup>12,135</sup> ont étudié les capacités d'une série d'amphiphiles dérivés d'alkylbenzène et de nonylphénol pour stabiliser des asphaltènes dans les solvants apolaires d'alcane ; leurs résultats prouvent que  $C_n$ phol et acide p-alkylbenzene sulfonique ( $C_n$ bsa) sont les stabilisateurs efficaces des asphaltènes dans des solvants d'alcane<sup>136,137</sup>. Ils ont montré aussi que la stabilisation des asphaltènes augmente avec l'acidité de l'amphiphile (Groupe principal) et la longueur de la chaîne alkyle (Stabilisation stérique)<sup>11</sup>. Mohamed et al ont également trouvé que la longueur de la chaîne alkyle des tensioactifs dérivés de nonylphénol éthoxylé inhibe la déposition des asphaltènes mieux que ceux ayant une chaîne alkyle courte<sup>138</sup>. L'adsorption d'un ensemble d'amphiphiles dérivés d'alkylbenzène sur des asphaltènes a été étudiée par León et autres. Cependant, peu d'études ont été rapportées sur l'inhibition des asphaltènes des pétroles bruts, particulièrement à haute pression et les huiles à injection de gaz.

Il a été constaté que particulièrement le nonylphenol stabilise bien des solutions d'asphaltènes. Selon Chang et Fogler, deux facteurs sont importants pour la stabilisation des asphaltènes par les amphiphiles organiques : l'adsorption des amphiphiles sur les surfaces d'asphaltènes et l'établissement d'une couche alkylique stérique stable autour des molécules d'asphaltènes.


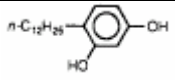
Gonzales et autres<sup>133</sup>, ont étudié la péptisation des asphaltènes dans les solvants aliphatiques en utilisant divers amphiphiles, y compris l'alkyl benzène à longue chaîne, alcool alkylique, alkyl amine, et p-alkyl phénol ( $C_n$ phol).

Ces chercheurs ont montré que la polarité du groupe principal du tensioactif influe sensiblement sur la solubilisation et la stabilisation des asphaltènes. Ils ont montré que l'efficacité de ces amphiphiles sur la stabilisation d'asphaltènes dépend de plusieurs paramètres à savoir le groupe principal (tête) de l'amphiphile, la polarité, l'acidité et la longueur de chaîne du radical alkyle lié à cet amphiphile et de la quantité d'amphiphile adsorbée sur les asphaltènes. L'efficacité des amphiphiles comme stabilisateurs d'asphaltènes est contrôlé par la force des interactions asphaltènes-amphiphiles et la capacité de l'amphiphile à former une couche de stabilisation autour de particules d'asphaltènes. Ces deux caractéristiques sont fortement liées à la nature structurelle des amphiphiles<sup>3</sup>.

En accord avec le modèle colloïdal thermodynamique de Leontaritis et Mansouri<sup>139</sup>, la stabilité des asphaltènes est fonction de la concentration de l'agent péptisant dans la solution, des sites de la fraction d'asphaltènes occupée par l'agent péptisant et les conditions d'équilibre entre l'agent péptisant en solution et la surface des asphaltènes.

Plusieurs types d'amphiphiles ont été utilisés<sup>12,14,135-138</sup>, leur structure est donnée dans le tableau II.1.

**Tableau II.1** : Quelques amphiphiles utilisés comme dispersants d'asphaltènes

NOM Amphiphiles	R1	R2	Abréviation
Amphiphiles dérivés d'alkylbenzène	R1	 R2	
p-éthylphénol	n-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	OH	C <sub>2</sub> phol
p-(n-butyl)phénol	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	C <sub>4</sub> phol
p-(sec-butyl)phénol	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	OH	C <sub>4</sub> phol
p-(n-héxyl)phénol	n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OH	C <sub>6</sub> phol
p-(n-octyl)phénol	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	OH	C <sub>8</sub> phol
p-(n-nonyl)phénol	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	OH	C <sub>9</sub> phol
p-(n-dodécyl)phénol	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	OH	C <sub>12</sub> phol
N-nonylbenzène	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>		C <sub>9</sub> phol
p-(n-dodécyl)benzènesulfonique	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	SO <sub>3</sub> H	C <sub>12</sub> bsa
Sodium p-(n-octyl) benzènesulfonique	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	SO <sub>3</sub> H	C <sub>8</sub> bsa
Sodium p-(n-dodécyl) benzènesulfonique	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	SO <sub>3</sub> H	C <sub>12</sub> bsa
P-[(hydroxyéthoxy)éthoxyl]-n-nonylbenzène	n-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	(O C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> OH	
P-(n-heptyloxy) phénol	n-C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O	OH	
P-(n-dodécyl-résorcinol)			

Récemment, une étude sur l'inhibition de la précipitation d'asphaltènes sous haute pression, avec injection de CO<sub>2</sub> par les liquides ioniques a été entreprise pour la première fois. L'efficacité des liquides ioniques basés sur les cations p-alkylpyridinium ([C<sub>n</sub>py]<sup>+</sup>) et N-butylisoquinolium ([C<sub>4</sub>iq]<sup>+</sup>) en liaison avec certains anions, s'étendant de petits anions ([Cl]<sup>-</sup>) à de grands anions ([PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>) et ([BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) a été étudiée. La variation de la longueur de la chaîne alkylique des cations de l'éthyle au dodécyl a été étudiée pour la série [C<sub>n</sub>py]<sup>+</sup>. L'influence de la structure des cations et des anions sur les capacités des liquides ioniques d'empêcher la précipitation d'asphaltènes a été déterminée. Un nouveau mécanisme d'inhibition de la précipitation d'asphaltènes utilisant les liquides ioniques a été proposé.

L'efficacité des liquides ioniques comme dispersants d'asphaltènes dépend de plusieurs paramètres<sup>14</sup>. Les facteurs commandant les capacités de ces liquides ioniques à empêcher et/ou réduire la précipitation des asphaltènes dépendent de la structure chimique de ces additifs. Des études ont montré que la taille de la chaîne aliphatique a un effet important sur le comportement de ces produits en tant que dispersants d'asphaltènes dans le pétrole brut.

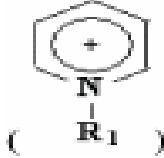

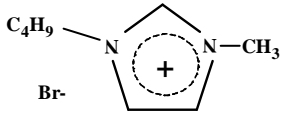
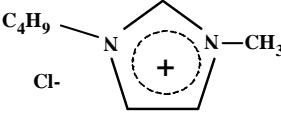
Pour les liquides ioniques utilisés comme dispersants d'asphaltènes dans le pétrole brut, peu d'études ont été entreprises dans ce sens. Des recherches ont été entreprises par Yu-Feng Hu et Tian-Min Guo<sup>14</sup>, ces recherches ont montré que l'efficacité des liquides ioniques comme dispersants d'asphaltènes dépend de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, de la nature du cation ainsi que celle de l'anion.

Pour les liquides ioniques dérivés des cations  $[C_4py]^+$  et de  $[C_4iq]^+$  Les volumes molaires des anneaux principaux sont grands, et leurs charges de cation sont délocalisés à la tête des anneaux aromatiques. En conséquence, leurs densités de charge de cation efficaces sont si bas que les interactions entre les liquides ioniques et les asphaltènes sont trop faible pour laisser  $[C_4py]^+$  et  $[C_4iq]^+$  à s'attacher aux asphaltènes. C'est-à-dire, ils ne peuvent pas former les couches stériques stables par lesquelles la précipitation d'asphaltènes pourrait être empêchée. Par conséquent, si la densité de charge d'anion efficace est également si basse pour subir des interactions spécifiques avec des asphaltènes, les liquides ioniques  $[C_{12}py][BF_4]$  et  $[C_{12}py][PF_6]$  ne possèdent aucune capacité pour empêcher la précipitation d'asphaltènes.

Pour les liquides ioniques de type  $[C_npy][Y]$  ( $[Y] = [PF_6]^-$ ,  $[BF_4]^-$ , ou  $[Cl]^-$ ) et  $[C_4iq][Cl]$ ,  $[PF_6]^-$  et  $[BF_4]^-$ ,  $[C_npy][Cl]$  et  $[C_4iq][Cl]$ , il s'avère que l'augmentation de la capacité d'inhibition de la précipitation des asphaltènes est en corrélation avec la diminution de la taille d'anion et l'augmentation de la densité de charge de l'anion. Pour les liquides ioniques ayant le même anion  $[Cl]^-$ , l'efficacité diminue comme suit :  $[C_4iq][Cl] > [C_npy][Cl] > [C_4mim][Cl]$ . Cette augmentation de capacité d'inhibition corrèle avec l'augmentation de la taille du cation  $[C_4iq]^+ > [C_npy]^+ > [C_4mim]^+$  et la diminution de la densité de charge cationique du cation.

Les différents liquides ioniques utilisés dans la littérature<sup>14</sup> sont présentés dans le tableau II.2

**Tableau II.2** : Quelques liquides ioniques utilisés comme dispersants d'asphaltènes

Nom	R1	Anion	Abbréviation
<b>Liquide ionique à base du cation pyridinium</b>			
			
p-butylpyridinium chloride	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[Cl] <sup>-</sup>	[C <sub>4</sub> py][Cl]
p-octylpyridinium chloride	n-C <sub>8</sub> H <sub>25</sub>	[Cl] <sup>-</sup>	[C <sub>8</sub> py][Cl]
p-dodécylpyridinium chloride	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	[Cl] <sup>-</sup>	[C <sub>12</sub> py][Cl]
p-dodécylpyridinium tétrafluoroborate	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[C <sub>12</sub> py][BF <sub>4</sub> ]
p-dodécylpyridinium hexafluorophosphate	n-C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	[PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	[C <sub>12</sub> py][PF <sub>6</sub> ]
<b>Liquide ionique à base du cation N-butylisoquinolium</b>			
			
N-butylisoquinolium Chloride	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	[Cl] <sup>-</sup>	[C <sub>4</sub> iq][Cl]
<b>Liquide ionique à base du cation N-imidazolium</b>			
			
Bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium			[BMIM][Br]
			
Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium			[BMIM][Cl]

### II.3 Mécanisme d'inhibition de la précipitation des asphaltènes

Les relations entre l'efficacité des amphiphiles sur la stabilisation des asphaltènes et l'attraction asphaltènes-amphiphiles ont été élucidées par des mesures de l'ampleur de l'adsorption de l'amphiphile aux surfaces des asphaltènes.

Le mécanisme d'inhibition de la déposition d'asphaltène dépend de la nature et de la composition chimique de l'inhibiteur.

En raison de la complexité de la chimie structurale des asphaltènes, les mécanismes d'interaction asphaltènes-inhibiteur sont très difficiles à identifier.

Pour les amphiphiles à base d'acide alkylbenzène sulfoniques, l'un des mécanismes le plus probable est la réaction d'addition électrophile entre l'acide (DBSA) et les électrons  $\pi$  des asphaltènes. Les asphaltènes contiennent une partie importante d'électrons  $\pi$  dans leur structure conjuguée fortement électronique. Ces électrons  $\pi$  d'asphaltènes peuvent servir de source d'électrons (c'est-à-dire, base de Lewis) pour les composés qui sont déficients d'électrons tels que DBSA (c'est-à-dire, acide de Lewis). Par conséquent, les molécules de DBSA peuvent réagir avec les électrons  $\pi$  des asphaltènes par rupture initiale de la liaison  $\text{SO}_3\text{-H}$ , puis la liaison du groupe p-alkylbenzène sulfonique avec les asphaltènes.

Deux mécanismes probables ont été proposés pour cette addition électrophile<sup>14,135</sup>. Le premier mécanisme est donné comme suite :



Figure II.1a

Le premier mécanisme montre que la réaction est initiée par la rupture de la liaison  $\text{SO}_3\text{-H}$  de  $\text{C}_n\text{bsa}$ , suivi de l'association des asphaltènes et du groupe acide alkylbenzène sulfonique dans une grande structure conjuguée. Le deuxième mécanisme indique que  $\text{C}_n\text{bsa}$  peut réagir avec les groupes acides et basiques (dénotés par  $\text{A}_{\text{asp}}$  et  $\text{B}_{\text{asp}}$ ) d'asphaltènes, et les produits de réaction peuvent s'associer ensemble dans un milieu apolaire par des interactions acide-base. Cette réaction peut être illustrée comme :

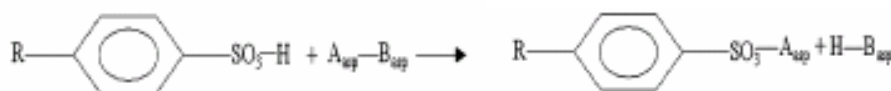
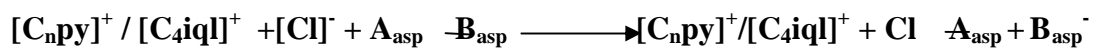


Figure II.1b



Les liquides ioniques sont parmi les composés les plus complexes et sont capables de donner plusieurs types d'interactions, incluant les interactions dispersives, les interactions acide-base (liaison-hydrogène), dipolaires, et de Coulomb. Le contre ion  $[\text{Cl}]^-$  est une meilleure source d'électrons pour les composés qui ont un déficit en électrons. En conséquence, la capacité de  $[\text{Cl}]^-$  de subir des interactions acide-base est considérablement favorisée, de sorte qu'elle puisse efficacement casser des associations intermoléculaires des asphaltènes en cassant la liaison hydrogène. Le mécanisme de l'inhibition de la précipitation d'asphaltènes par les liquides ioniques peut être illustré ainsi :



**Figure II.2**

Ce mécanisme montre que les liquides ioniques peuvent empêcher la précipitation des asphaltènes des huiles de réservoir en cassant l'association des asphaltènes et que la capacité d'un liquide ionique de casser efficacement l'association des asphaltènes est principalement commandée par l'ampleur de la non neutralité locale des densités de charge du cation et d'anion. Les liquides ioniques  $[\text{C}_n\text{py}][\text{Cl}]$  et  $[\text{C}_4\text{iq}][\text{Cl}]$ , qui sont basés sur un ion avec une densité de charge négative élevée en liaison avec des cations avec qui ont des densités de charge positives suffisamment basses, peuvent efficacement empêcher la précipitation des asphaltènes des huiles causés par l'injection de  $\text{CO}_2$ .

## CHAPITRE III

### LES LIQUIDES IONIQUES

#### III.1. Historique des liquides ioniques

Les liquides ioniques ne sont pas de nouveaux produits. Le développement de liquides ioniques remonte à 1914. Les premiers efforts de recherche portaient sur la synthèse de l'éthylammonium de nitrate. Ce sel est liquide à température ambiante, mais en général, contient une petite quantité d'eau (200-600 ppm)<sup>140</sup>. Les premiers liquides ioniques avec les ions chloroaluminate ont été mis au point en 1948 par Hurley et Wier à l'Institut de riz au Texas<sup>141</sup>. Toutefois, ces systèmes n'ont plus été étudiés, jusqu'à la fin des années 1970 lorsque les groupes de Osteryoung et Wilkes les ont redécouverts. Pour la première fois, ils ont réussi à préparer des chloroaluminates liquides à température ambiante pour des applications électrochimiques.

Dès 1967, une publication de Swain et coll<sup>142</sup> décrit l'utilisation du tétra-n-hexylammonium Benzoate comme solvant pour les investigations cinétiques et électrochimiques. Au début des années 1980, les groupes de Seddon et Hussey ont commencé à utiliser les chloroaluminates liquides comme solvants polaires non aqueux, pour des investigations sur les complexes de métaux de transition. C'est grâce aux travaux de Seddon que les liquides ioniques sont devenus plus familiers à un large public.

Les premières publications dans lesquelles les liquides ioniques ont été décrits comme milieu de réaction et catalyseur pour la synthèse organique sont apparues à la fin des années 1980. Les liquides ioniques acides avec des ions chloroaluminate se sont révélés être des catalyseurs Friedel - Crafts efficaces<sup>143</sup>, les halogénures de phosphonium liquides ont été utilisés avec succès dans des réactions de substitution nucléophile des aromatiques<sup>144</sup>.

Les premiers exemples de liquides ioniques à base de cation dialkylimidazolium sont reportés à la fin de l'année 1980 par Wilkes et al<sup>145</sup>. Et c'est en 1982 que Wilkes publia ses résultats sur la synthèse d'un sel fondu constitué d'un mélange de chlorure d'aluminium et d'un halogénure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium [C<sub>2</sub>mim][Cl]<sup>145</sup> et démontra la faisabilité de la fabrication des batteries à partir de ce type d'électrolyte. Grâce à ces nouveaux électrolytes, les études convergent vers des chloroaluminates associés à des cations imidazolium et les premières

réactions de synthèse organique (réactions de type Friedel Craft) furent testés avec succès et montrèrent l'intérêt de ces milieux en tant que solvant et catalyseur<sup>143, 146-148</sup>.

L'application des liquides ioniques comme solvants dans de nombreuses réactions est décrite en 1990 par Chauvin et al<sup>149</sup> et par Wilkes et al<sup>150</sup>. Les publications les plus récentes concernant la synthèse de nouveaux liquides ioniques avec des études systématiques de leurs propriétés physico-chimiques et de leurs applications comme solvants et catalyseurs sont rapportées Seddon et Holbrey<sup>151</sup>.

La notion de liquides ioniques a reçu une forte impulsion aux travaux du groupe de Wilkes lorsqu'ils décrivent en 1992 la synthèse de systèmes ayant sensiblement une grande stabilité contre l'hydrolyse. Cependant, les liquides ioniques basés sur les chloroaluminates, qu'ils soient composés de cations pyridinium ou de cations imidazolium sont très sensibles à l'hydrolyse. C'est en 1992 que fut publiée la préparation d'un sel dialkylimidazolium comportant comme contre ion le tétrafluoroborate [C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>], liquide ionique stable à l'air et qui correspond à des conditions de synthèse très douces<sup>150</sup>.

C'est à partir de ces derniers travaux que l'intérêt porté aux liquides ioniques prit son essor, tant du point de vue industriel que du point de vue fondamental. De nombreux liquides ioniques dérivés d'un cation dialkylimidazolium ont été synthétisés, en faisant varier la forme et la nature des substituants sur le cation imidazolium et la nature du contre ion, toutes les combinaisons apparaissent comme possibles. Il existe de ce fait un très grand nombre de liquides ioniques à partir de la famille de dialkylimidazolium, pour lesquels les propriétés physico-chimiques (température de fusion, conductivité, viscosité, densité, miscibilité à l'eau, etc.) peuvent être adaptées en fonction des objectifs recherchés. Une constante toute fois : la tension de vapeur reste extrêmement faible comparée à l'ensemble des solvants organiques. Il est alors apparu que l'intérêt de ces liquides ioniques allait bien au-delà de la fabrication de batteries thermiques et qu'ils ouvraient de nouvelles voies dans le domaine de la synthèse organique et inorganique, de la catalyse, des méthodes de séparation et dans d'autres procédés.

### III.2. Définition et nomenclature

Le terme « liquide ionique » peut prêter à confusion car la terminologie n'est pas arrêtée. Selon des auteurs, on trouvera les termes : « liquides ioniques à basse température » c'est à dire les sels fondus à basse température ».

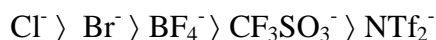
Quelques auteurs définissent les liquides ioniques comme étant des sels organiques liquides à des températures ambiantes<sup>152-157</sup>, d'autres auteurs les définissent comme des sels organiques liquides à des températures inférieures à 100°C<sup>158-161</sup> et ce en fonction de la nature du cation et de l'anion constituant le liquide ionique<sup>162</sup>

Les liquides ioniques (RTILs)<sup>162</sup> sont une classe de sels organiques communément composés d'ions comportant une part relativement importante de cations organiques asymétriques et des anions organiques ou inorganiques.

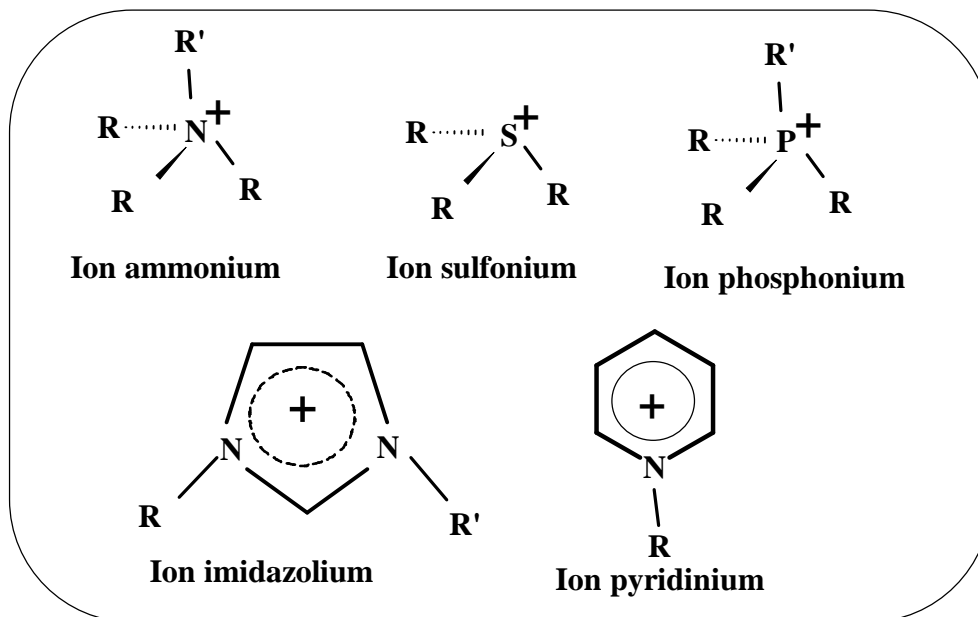
Les liquides ioniques appartiennent à plusieurs familles chimiques : les plus anciens sont les chloroaluminates<sup>163</sup>, qui sont liquides à température ambiante mais dont l'instabilité à l'air libre limite leur utilisation. Les plus récents et les plus intéressants sont les N-dialkylimidazolium, les alkylphosphonium, les alkylsulphonium, les alkylammonium ou les alkylpyridinium (voire figure III.1), pour lesquels divers anions organiques ou inorganiques sont associés<sup>164</sup>.

La nature des anions qui composent les liquides ioniques peut être divisée en trois groupes : tout d'abord, les anions polynucléaires (le plus souvent  $\text{AlCl}_4^-$ ) qui constituent la classe des liquides ioniques dite de « première génération », puis, les anions mononucléaires inorganiques comme les anions halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , ...), l'anion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), l'anion hexafluorophosphate ( $\text{PF}_6^-$ ) et l'anion tétrafluoborate ( $\text{BF}_4^-$ ) ; ou enfin, plus récemment, les anions mononucléaires organiques tels que l'anion trifluorométhanesulfonate (Tf) (ou triflate), l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl) imide ( $\text{NTf}_2^-$ ) et l'anion dicyanamide ( $\text{N}(\text{CN})_2^-$ )<sup>163-165</sup> comme le montre la Figure III.2.

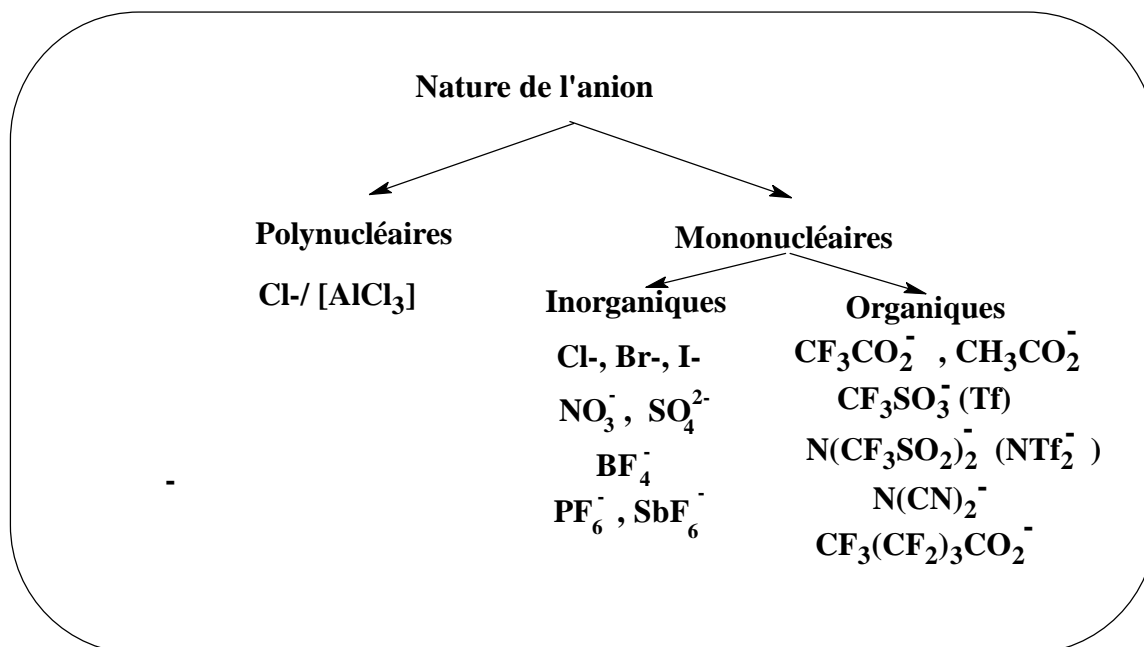
Dans la série des imidazoliums ( $\text{C}_n\text{mim}$ ) ou pyridinium, les anions les plus courants sont :  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NTf}_2^-$  et  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Les liquides ioniques se présentent sous forme cristalline au dessus de  $n=12$ <sup>166-169</sup> ( $n$ =nombre d'atome de carbone de la chaîne latérale du liquide ionique). La gamme de température sur laquelle le liquide ionique est également un cristal augmente avec la longueur de la chaîne alkyle<sup>166</sup> du cation. Pour les anions, ils passent d'un état amorphe à un état cristallin selon l'ordre<sup>167</sup> :



Une autre étude a mis en évidence l'ordre<sup>170</sup> :  $\text{Cl}^- \succ \text{Br}^- \succ \text{PF}_6^-$



**Figure III.1** : Exemple de classes de cations des liquides ioniques



**Figure III.2:** Quelques exemples d'anions

Les différents cations qui composent les liquides ioniques ont la structure chimique suivante : (Figure III.2)

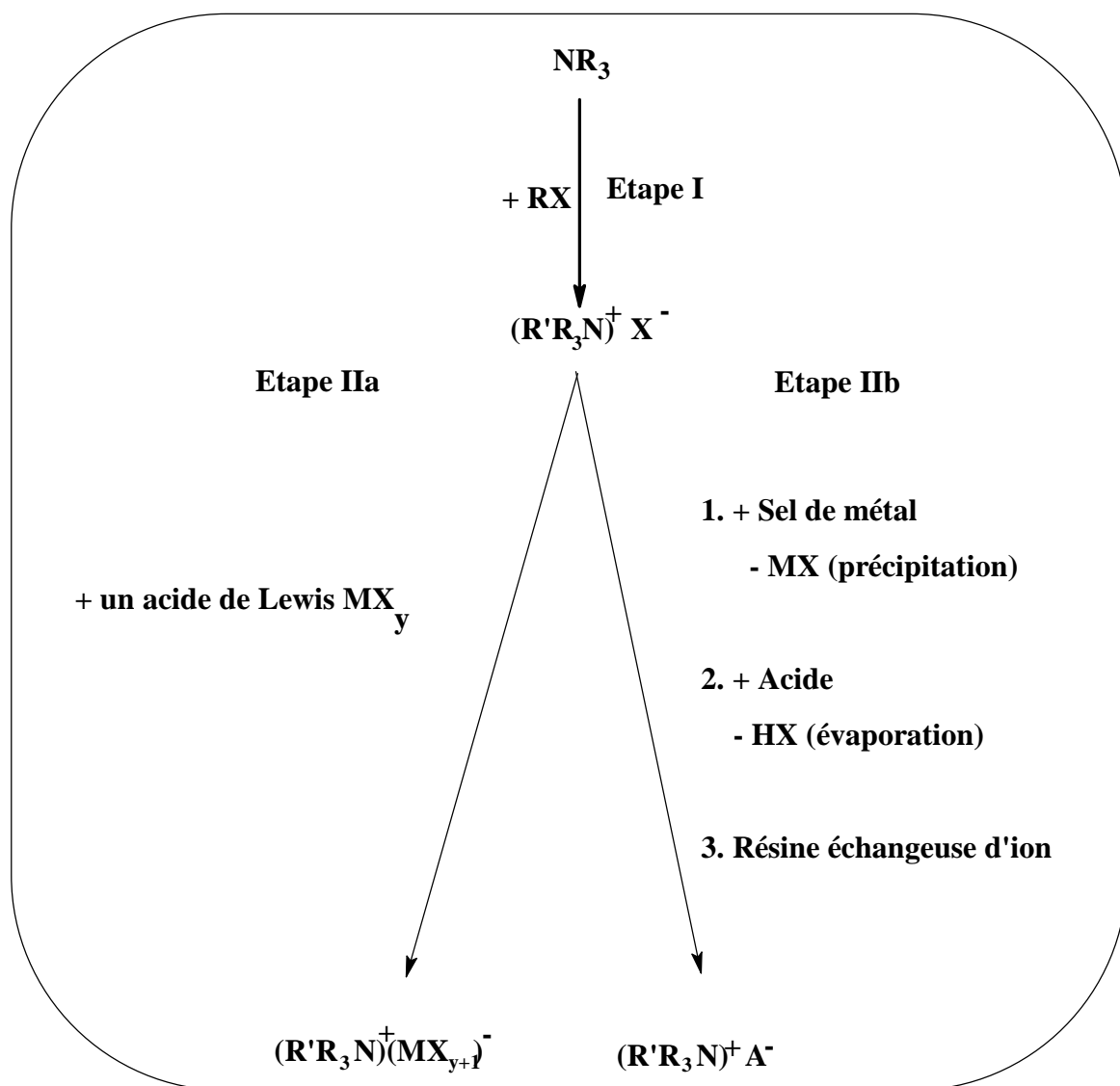
Dans la littérature on trouve deux types de formulation de liquides ioniques : il y a ceux qui donnent la formule chimique des liquides ioniques en utilisant les premières lettres des radicaux alkyles, comme par exemple le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium sera noté [bmim][Cl], et ceux qui utilisent le nombre de carbone, le même composé sera noté [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im][Cl] ou bien [C<sub>4</sub>mim][Cl].

### III.3. Synthèse des liquides ioniques

Dans la littérature, on trouvera de nombreux exemples de synthèse de liquides ioniques<sup>152,161,163,171-179</sup>. La synthèse de liquides ioniques est généralement réalisée en deux étapes<sup>161, 163</sup> (Figure III.3). La première est une quaternisation de l'amine d'un alkyimidazole en présence d'halogénoalcane choisi en fonction de la structure et des propriétés particulières recherchées par le liquide ionique final. La seconde est une réaction d'échange d'anions. Les réactions sont facilitées dans le sens classique des substitutions nucléophiles.

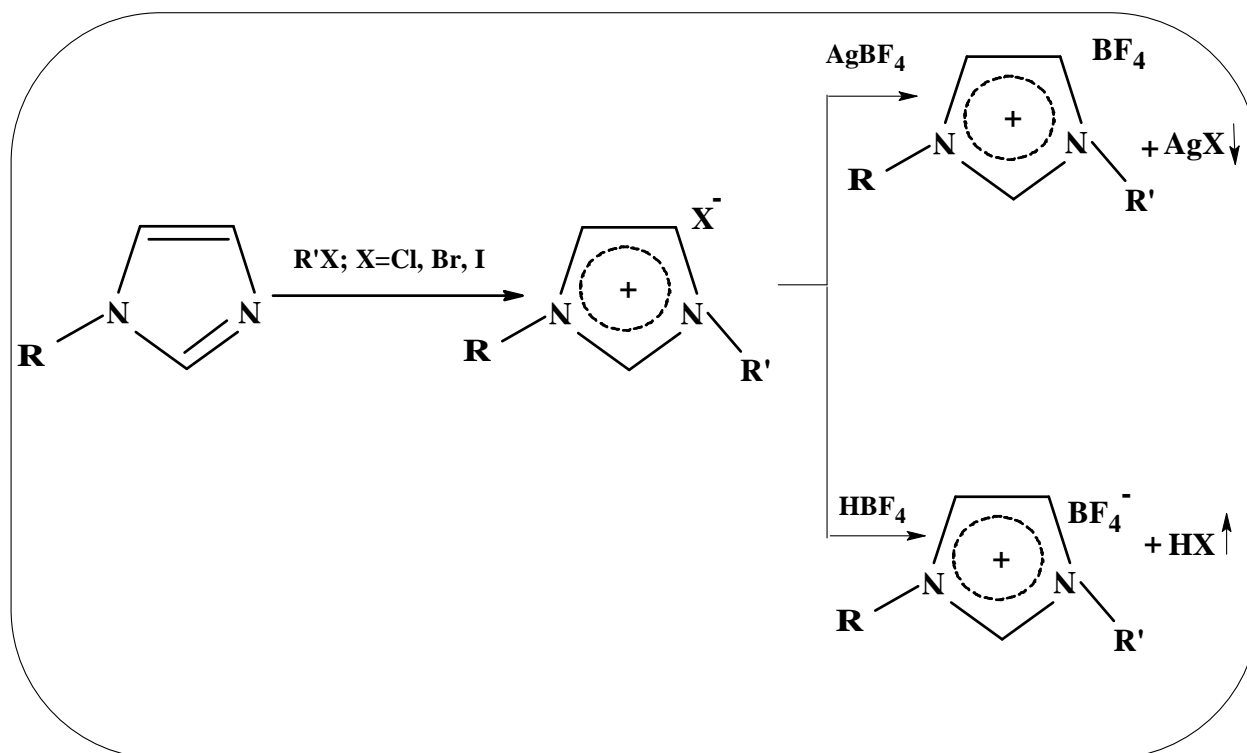
Chloroalcane < bromoalcane < iodoalcane

La deuxième étape consiste à échanger l'halogénure avec le contre ion désiré.



**Figure III.3 :** Les différentes étapes de la préparation de liquides ioniques (sels d'ammonium)<sup>163</sup>

Pour les sels à base de N-dialkylimidazolium, on a l'exemple suivant (**figure III.4**)



**Figure III.4 :** Exemple de différentes étapes de la synthèse des liquides ioniques dérivés de N-dialkylimidazolium

### III.3.1 : Réaction de quaternisation

La formation de cation du liquide ionique peut être menée soit par protonation avec un acide libre, soit par quaternisation d'une amine ou d'une phosphine, le plus communément par un halogénoalcane<sup>164</sup>. Dans le cas de la protonation par un acide libre, Evans et al.<sup>180</sup> ont réalisé la synthèse d'un sel de nitrate d'éthylammonium par l'addition de l'acide nitrique 3M dans une solution aqueuse d'éthylamine. Ce procédé, généralisé, peut être employé pour la préparation de tous les sels de ce type. Par contre, il existe de grands risques de contamination de produits résiduels aminés pour la synthèse de sels d'amine de plus haut poids moléculaires. Le procédé d'alkylation présente tout d'abord l'avantage d'avoir une large gamme d'halogénoalcane disponible commercialement et peu coûteuse, mais aussi le fait que la réaction est douce et a lieu généralement à des températures raisonnables. De plus, les sels d'halogénures peuvent être facilement convertis en sels avec d'autres anions. La voie de synthèse décrite sur la figure III.4,



qui met en jeu un sel de 1,3-dialkylimidazolium, peut être généralisée pour les sels de pyridine<sup>166</sup>, 1-éthylpyrolidine<sup>181</sup> et phosphine entre autres. La température et la durée de la réaction sont des paramètres qui dépendent en grande partie du type d'halogénoalcanes mis en jeu et de la longueur de la chaîne alkyle. Les chloroalcanes sont les moins réactifs et les iodoalcanes les plus réactifs. De plus, la réactivité des halogénoalcanes décroît avec l'augmentation de la chaîne alkyle<sup>182</sup>. Une technique alternative pour la réaction de quaternisation des amines et des phosphines avec les halogénoalcanes, a été récemment rapportée dans la littérature<sup>183</sup>. Elle met en jeu l'irradiation aux micro-ondes. Cette technique permet d'obtenir de très bons rendements en un temps très court (quelques minutes comparées à quelques heures dans les conditions classiques de chauffe).

Il est à noter que la quaternisation des amines et des phosphines n'est pas une technique réservée uniquement aux liquides ioniques à base d'anions halogénure. Cette voie de synthèse peut en effet être mise en œuvre pour d'autres types d'anions comme le tosylate et le triflate<sup>183,185</sup>. Cette méthode présente l'avantage de réaliser une synthèse en une seule étape avec la possibilité de minimiser les impuretés d'ions halogénures. Le principal inconvénient de cette méthode est que les alkyltosylates ou triflate sont extrêmement hygroscopiques. Il faut donc travailler sous une atmosphère inerte.

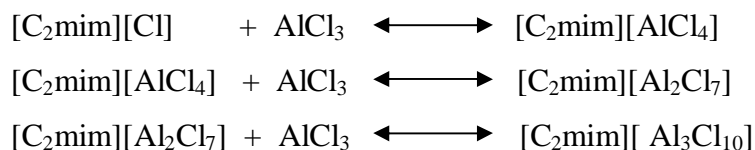
### III.3.2. Réaction d'échange d'anion

Les réactions d'échange d'anion des liquides ioniques peuvent être divisées en deux voies de synthèse distinctes : soit par le traitement direct des sels d'halogénures par les acides de Lewis, soit par la formation d'anion par métathèse anionique. Ces deux approches seront traitées séparément car elles nécessitent des méthodes expérimentales différentes.

#### III.3.2.1. Traitement avec un acide de Lewis

La synthèse des liquides ioniques par traitement des sels d'halogénures avec des acides de Lewis (le plus communément  $\text{AlCl}_3$ ) a été la méthode précurseur dans ce domaine. Une grande avancée est venue en 1951 avec Hurley et al<sup>186</sup>, qui réalisèrent la formation d'un sel liquide à température ambiante basée sur la combinaison de 1-butylpyridinium avec  $\text{AlCl}_3$ , dans des proportions molaires 1 :2. Plus récemment, Robinson et al<sup>187</sup> et Wilkes et al.<sup>145</sup> ont développé

des techniques pour synthétiser des liquides ioniques chloroaluminates à base de cation 1-alkylpyridinium et 1,3- dialkylimidazolium. Le paramètre principal de cette voie de synthèse est la proportion relative de sel d'halogénure et d'acide de Lewis. Il est possible que l'excès d'acide de Lewis puisse impliquer la formation d'autres espèces anioniques comme le montrent les équations suivantes :



Ce schéma réactionnel met en jeu les anions chloroaluminates, mais d'autres acides de Lewis tels que  $\text{AlEtCl}_2$ <sup>188</sup>,  $\text{CuCl}$ <sup>189</sup>,  $\text{SnCl}_2$ <sup>190</sup>, permettent, par la même méthode, la synthèse de liquides ioniques.

### III.3.2.2. Métathèse anionique

La première synthèse de liquides ioniques stables à l'air et l'humidité à base de cation 1,3-dialkylimidazolium (désignés parfois comme liquides ioniques de deuxième génération) a été rapportée par Wilkes et al<sup>191</sup> en 1992. Cette préparation comprenait une réaction métathétique entre  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{I}]$  et une série de sels d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_2$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Ag}[\text{CO}_2\text{CH}_3]$ ) dans le méthanol ou dans des mélanges eau/méthanol. La très faible solubilité de l'iodure d'argent dans ces solvants permet sa séparation par simple filtration, et l'élimination des solvants permet d'isoler des liquides ioniques de très haute pureté avec des rendements élevés. Cette méthode reste la plus efficace dans la synthèse des liquides ioniques miscibles dans l'eau mais elle est limitée par le coût relativement élevé des sels d'argent.

Les méthodes de préparation employées suivent généralement les mêmes lignes directrices. L'objectif de ces réactions d'échange d'anions est la formation des liquides ioniques désirés non contaminés par les cations et les anions non souhaités.

Il est à noter que les réactions d'échange d'anions peuvent être réalisées par des résines échangeuses d'anions. Wasserscheid et al<sup>163</sup> suggèrent que cette méthode est la meilleure pour la synthèse de liquides ioniques de grande pureté. Cette alternative, bien qu'elle soit intéressante, elle n'est pas très répandue et rares sont les travaux qui mentionnent les échangeuses d'anions pour les préparations à grande échelle.

### III.4. Pureté des liquides ioniques

La pureté d'un liquide ionique est l'un des paramètres les plus importants qui conditionne son utilisation et elle dépend de la méthode de synthèse utilisée pour la préparation de ces composés.

La présence des impuretés à différents niveaux a une conséquence néfaste sur les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques. Ces impuretés peuvent être les sels organiques de départ, l'eau, les cations alcalins, les ions halogénures et les solvants utilisés lors des étapes d'extraction durant la synthèse.

#### III.4.1. Les sels organiques de départ.

Les impuretés potentielles qui peuvent exister dans les liquides ioniques 1,3-dialkylimidazolium proviennent du 1-alkylimidazole de départ. Ces composés sont difficiles à éliminer, même à haute température et pression réduite, en raison de leur température d'ébullition élevée. Par exemple, pour le méthylimidazole, la température d'ébullition est de 198°C). Ces impuretés affectent les performances de ces liquides ioniques ; des traces de bases telles que le méthylimidazole dans le liquide ionique final peuvent jouer un rôle défavorable dans certaines applications connues (telles que les catalyses biphasiques). Plusieurs catalyseurs électrophiles vont se coordonner avec la base de manière irréversible et seront désactivés.

Contenu des propriétés physico-chimiques des liquides ioniques (viscosité très élevée et basse volatilité), il est important de noter que ces derniers ne peuvent pas être purifiés par distillation. Par conséquent ils doivent être produits avec une grande pureté.

De nombreuses méthodes analytiques ont été développées pour détecter la présence de ces impuretés dans le liquide ionique final. La spectroscopie RMN est utilisée pour la plupart des groupes chimiques. La spectroscopie IR, la spectrophotométrie UV et la spectrométrie de masse ont été aussi utilisées. Ces méthodes, bien qu'elles soient très sensibles, sont soit coûteuses, soit peu convenables pour les analyses de routine.

Holbrey et al. ont développé une méthode colorimétrique pour évaluer la teneur en imidazoles dans les liquides ioniques à base des cations 1-éthyl-3-méthylimidazolium ( $C_2mim$ )<sup>192</sup>. Cette méthode est fondée sur la complexation du 1-méthylimidazole par le chlorure cuivrique dans l'éthanol. Ainsi l'ion  $[Cu(MI)_4]^{2+}$ , qui est d'une couleur bleu intense, se forme. La

limite de détection de cette méthode est de 0,2% en mole dans le chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium ( $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ ). Bien que cette méthode soit rapide et convenable pour le contrôle de routine, cette méthode présente l'inconvénient de ne pas présenter de matrice de référence. En outre, d'autres imidazoles tels que l'imidazole et les 1,2-diméthylimidazoles peuvent interférer du moment où ils peuvent complexer par l'ion cuivrique.

Qin et al<sup>193</sup>. ont développé une méthode d'analyse par électrophorèse capillaire de zone pour la détection des dérivés d'imidazoles présents dans le chlorure d'éthylméthylimidazoles ( $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Cl}]$ ). La limite de détection de cette méthode est de 0.27% en mole. Bien que cette valeur soit supérieure à celle obtenue lors du précédent travail d'Holbrey et al<sup>192</sup>., elle est plus précise et plus exacte puisque l'électrophorèse capillaire permet la séparation des différents imidazoles.

#### **III.4.2. Les cations alcalins**

Les liquides ioniques peuvent être contaminés par d'autres impuretés issues de la métathèse d'anions, notamment par les sels alcalins qui présentent une solubilité significative dans le liquide ionique formé. Bien que la présence des cations alcalins puisse ne pas altérer le rendement de certaines réactions catalytiques, elle est d'une grande influence sur les propriétés physico-chimiques du liquide ionique final. Dans cette optique, il est intéressant de noter que la détection de ces cations dans les liquides ioniques n'est pas facile en utilisant les techniques usuelles telles que la spectroscopie RMN.

Seule une étude parue en 2002 mentionne la détermination des ions sodium par spectrométrie d'émission atomique<sup>194</sup>. La détection de ces cations nécessite des techniques plus spécialisées telles que la chromatographie ionique et l'électrophorèse capillaire.

#### **III.4.3. L'eau et les ions halogénures**

L'eau et les ions chlorures altèrent les propriétés physiques telles que le point de fusion, la viscosité, la conductivité et la stabilité thermique<sup>195,196</sup>. La présence d'une contamination par les ions chlorure augmente la viscosité des liquides ioniques alors que la présence d'eau la diminue et conduit dans certains cas à la dégradation du liquide ionique.

Comme la plupart des liquides ioniques sont hygroscopiques, l'eau est un contaminant commun. La teneur en eau est déterminée par Karl-Fisher.

Les ions halogénures sont aussi présents dans plusieurs liquides ioniques préparés par métathèse. Ces ions peuvent être déterminés par potentiométrie à l'aide d'une électrode d'argent. Ces impuretés sont connues par leur coordination aux catalyseurs des métaux de transition et ceci influence d'une manière négative le rendement des réactions chimiques.

### III.5. Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques

Les liquides ioniques connaissent actuellement, un intérêt considérable dans le domaine de la recherche fondamentale et appliquée, pour le remplacement des solvants organiques usuels, dans différents domaines de la chimie. Ces nouveaux solvants possèdent des propriétés physico-chimiques très intéressantes.

L'ensemble des propriétés des RTILs dépend du cation, de l'anion et des groupements présents sur le cation<sup>163</sup>, de la variation dans l'acidité, basicité, hydrophilicity/hydrophobie et de la miscibilité dans l'eau<sup>197</sup>. Le nombre de liquides ioniques RTILs synthétisés (plus de 500 comme indiqué par Marsh et al,<sup>198</sup>) continue à augmenter et il a été suggéré que par le choix judicieux des éléments constitutifs des anions et cations des RTILs, ces derniers possèdent des applications très spécifiques<sup>199</sup>.

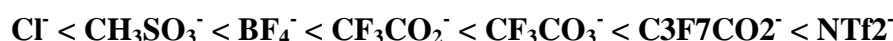
Contrairement aux liquides moléculaires, la nature ionique de ces liquides se traduit par une combinaison unique de propriétés physiques intrinsèques et de certaines caractéristiques hautement souhaitables telles que :

- une excellente solubilité<sup>200</sup>,
- une grande stabilité thermique<sup>172,173,201</sup> qui est supérieure à 200°C,
- une haute conductivité ionique,
- des pressions de vapeur négligeables<sup>159,202</sup>.
- une large plage de température sur lesquelles ils peuvent rester à l'état liquide,
- non inflammables et une très grande capacité de solvation, pour les deux composés polaires et apolaires<sup>198, 203,204</sup>

Ces différentes caractéristiques montrent que la conception des procédés industriels basés sur les liquides ioniques dépend essentiellement de leurs propriétés thermophysiques, telles que la viscosité et la densité, des propriétés thermiques et des propriétés de surface.

### • III.5.1 Densité

La densité des liquides ioniques dépend de la nature du cation et de l'anion<sup>12</sup>. La plupart des liquides ioniques ont une densité située dans la gamme 1,20 à 1,50 (à 25°C). Pour un anion fixé, l'augmentation de la chaîne alkyle du cation diminue la densité<sup>205-208</sup> et, pour un cation donné, l'augmentation de la densité suit l'ordre<sup>184,197,206,207,209-212</sup> :



Tous ces effets semblent être reliés à l'encombrement du cation et de l'anion.

### • III.5.2. Viscosité

L'un des inconvénients des liquides ioniques est leur viscosité élevée. Parmi les plus faibles viscosités recensées, on trouve [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] ( $\eta=25$  cP à T=25°C) et les viscosités les plus fortes rapportées à ce jour à 25°C, sont de l'ordre de 800 cP pour [C<sub>9</sub>mim][PF<sub>6</sub>]<sup>207</sup> et 1110 cP pour [C<sub>4</sub>mim][I]<sup>197</sup>.

- A anion constant, la viscosité augmente si la chaîne latérale sur le cation augmente. Dans le cas de BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, le liquide ionique composé de ce contre ion se situe dans une gamme de viscosité légèrement inférieure à celle du liquide ionique comportant PF<sub>6</sub><sup>-</sup> (pour un même cation)<sup>184,197,209,213</sup> ;
- A cation constant, la viscosité des liquides ioniques dérivés de dialkylimidazolium augmente dans le sens :



La viscosité des liquides ioniques reste toujours élevée. Ce facteur doit être pris en considération dans les procédés car des lenteurs inhérentes à cette viscosité sont inévitables (dissolution, homogénéisation, établissement des équilibres etc.)

### III.5.3. Propriétés thermiques

#### III.5.3.1. Température de fusion

Le critère clé pour l'évaluation d'un liquide ionique est, par définition, son point de fusion. Un sel fondu est défini liquide ionique lorsque son point de fusion est inférieur à 100°C. Le point de fusion est difficile à corrélérer avec la composition. Les principaux facteurs qui influent sur le point de fusion des liquides ioniques<sup>163</sup> sont :

- 1- La distribution des charges sur les ions.
- 2- La possibilité des liaisons hydrogène.
- 3- La symétrie des ions et les interactions de Van der Waals.

Il existe une grande incertitude sur la valeur de nombreux points de fusion des liquides ioniques tirée de la littérature, car certains liquides ioniques présentent la propriété d'être surfondus, c'est-à-dire, qu'ils possèdent une plage de température dans laquelle ils passent par une phase vitreuse. Ngo et al<sup>214</sup> ont montré que le point de fusion de certains liquides ioniques pouvait fortement varier selon qu'ils sont chauffés ou qu'ils sont refroidis.

L'état surfondu est une caractéristique associée à de nombreux liquides ioniques à base de cation imidazolium. Par exemple la littérature<sup>184</sup> indique que les cations imidazoliums combinés avec les anions NTf<sub>2</sub><sup>-</sup> sont généralement liquides de -30° à -50°C, mais ils deviennent très visqueux jusqu'à l'état vitreux sans que l'on puisse observer le point de fusion.

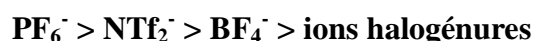
La nature des cations et des anions influe sur le point de fusion, aussi. La longueur de chaîne alkyle substituée sur les cations des liquides ioniques a une grande influence sur le point de fusion. Des chercheurs<sup>12</sup> ont systématiquement étudié l'influence de ce paramètre. Il apparaît, qu'en général, le point de fusion diminue lorsque la chaîne alkyle augmente du méthyle au butyle, puis un palier pour les chaînes butyle à hexyle, et enfin une augmentation pour les chaînes alkyles supérieures à hexyle.

Pour les liquides ioniques préparés par réaction des halogénures [cations]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> avec un acide Lewis MX, le rapport molaire des deux réactifs influe sur le point de fusion.

D'après Ngo et al<sup>214</sup>, la symétrie du cation (plus particulièrement N,Nalkylimidazolium) influe aussi sur le point de fusion des liquides ioniques. Les résultats de leurs études indiquent une diminution notable du point de fusion des liquides ioniques lorsqu'il y a une forte asymétrie des substituants du cation imidazolium.

### III.5.3.2. Température de décomposition des liquides ioniques

La température maximale d'emploi des liquides ioniques est donnée par la température de décomposition et non d'ébullition comme c'est généralement le cas pour les autres liquides. La température de décomposition dépend de la nature du cation du liquide ionique. Par exemple, les liquides ioniques dérivés du cation imidazolium possèdent une meilleure stabilité thermique que ceux dérivés de pyridinium et tétraalkylammonium. A cation constant, c'est essentiellement la nature du contre ion qui détermine cette décomposition. Ainsi les anions ayant les plus faibles interactions intramoléculaires induisent les températures de décomposition les plus élevées<sup>80</sup>, avec l'ordre :



En revanche, des substituants alkyles ramifiés sur le cation abaissent la température de décomposition<sup>214</sup>.

Il est montré que la longueur de la chaîne alkyle n'a pas d'influence sur la stabilité thermique des liquides ioniques.

### III.5.4. Propriétés de surface

En effet de nombreuses applications dans l'industrie de génie chimique, lors des opérations de transfert de masse comme la distillation, l'extraction, l'absorption et l'adsorption, exigent des données de la tension superficielle. Ces propriétés sont particulièrement importantes car elles déterminent le transfert de masse dans les systèmes d'extraction du gaz-liquide-liquide ou liquide-liquide.

Des travaux menés par Joao A.P. Coutinho et *al*<sup>215</sup>, ont montré que la nature des substituants présents sur l'anion et le cation, la taille de ces derniers, la température et la teneur en eau influent sur la tension superficielle des liquides ioniques.

Dans la famille des cations imidazolium, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du cation réduit la valeur de la tension superficielle. De même, l'augmentation de la taille de l'anion conduit à une diminution de la tension superficielle suivant l'ordre  $[\text{BF}_4]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^-$  ce qui coïncide avec l'hypothèse de Deetlefs et *al*<sup>76</sup> qui indique que l'augmentation de la taille de l'anion et de la nature diffuse de la charge négative de l'anion conduit à plus de charges délocalisées, et donc une diminution de la capacité à établir des liaisons hydrogène.



Comme la tension superficielle est une mesure de la surface d'énergie cohésive, elle est donc liée à la force des interactions qui sont établies entre les anions et cations dans un liquide ionique.

### III.6. Domaines d'applications des liquides ioniques

Les liquides ioniques ont été développés il y a plus d'une vingtaine d'années dans le domaine de l'électrochimie.

Compte tenu des caractéristiques particulièrement intéressantes des liquides ioniques et de leur capacité d'être recyclables, les liquides (RTILs) dans de nombreux cas, peuvent se substituer avantageusement aux solvants organiques volatils<sup>196</sup> ce qui leur permet d'être considérés comme des solvants verts de l'environnement, et donc avoir de plus en plus d'intérêt au cours de la dernière décennie<sup>152,196</sup>.

De nombreuses études ont été menées sur le développement de nouveaux liquides ioniques<sup>216</sup>. Du fait des propriétés intéressantes citées ci-dessus, ces liquides ioniques peuvent être utilisés avec succès dans divers procédés, notamment :

#### III.6.1. En électrochimie

Plusieurs travaux montrent que les liquides ioniques à base du cation d'imidazolium et de pyridinium trouvent des applications intéressantes dans le domaine d'électrochimie<sup>217-219</sup>. Les propriétés des liquides ioniques telles que leur forte conductivité et leur grande stabilité thermique ont fait de ces nouveaux produits, des candidats de choix dans la recherche de nouveaux systèmes d'énergie (batterie....)<sup>220</sup>.

Par exemple, Hikari et al<sup>221</sup> Gaja et al<sup>222</sup> ont montré dans la recherche des batteries aux ions Li<sup>+</sup> qui constitue un axe très important des batteries rechargeables, que les liquides ioniques, utilisés comme électrolyte, permettaient d'avoir une conductivité cinq fois supérieure aux électrolytes à base de solvants organiques et de sels. De plus, leurs domaines d'électroactivité peuvent atteindre 4,5 V comparés à 1,2 pour les électrolytes aqueux et ils offrent une très bonne stabilité thermique et une meilleure solubilité que les composés usuels à base d'ammonium quaternaire<sup>223</sup>.

### III.6.2. Dans la protection de l'environnement<sup>202,224-226</sup>.

Les liquides ioniques peuvent se substituer aux solvants organiques volatiles grâce aux propriétés intéressantes que ces composés possèdent (Pression de vapeur négligeable, possibilité d'être recyclés, ...) <sup>159,202</sup>.

### III.6.3. Dans le domaine pharmacologique

De nombreux liquides ioniques sont utilisés dans le domaine pharmaceutique. Mizuuchi et al ont montré que des RTILs dérivés du cation 1-alkyl-3- methylimidazolium sont utilisés comme solvants pour les produits pharmaceutiques <sup>152</sup>. Une mauvaise solubilité des médicaments dans l'eau est un problème majeur dans l'industrie pharmaceutique, et il a été estimé que 40% de tous les nouveaux médicaments mis au point sont peu solubles ou insolubles dans l'eau. Dans ce sens, il a été montré que ces RTILs agissent en tant que bons solvants pour les médicaments faiblement solubles dans l'eau et comme co-solvants dans les systèmes aqueux.

### III.6.4. Dans l'industrie chimique

Comme solvants en synthèse organique <sup>158,161,163,164,140,187,227,228</sup>, comme catalyseurs ou co-catalyseurs dans de nombreuses réactions chimiques <sup>161,173,174</sup> et comme catalyseurs de transfert de phase soit en milieu homogène, soit biphasique et dans les processus catalytiques sélectives pour les réactions chimiques organiques <sup>164,173</sup>.

La synthèse organique et la catalyse sont les deux domaines en expansion dans l'utilisation des liquides ioniques. Il existe de nombreuses applications des liquides ioniques dans ces domaines. D'un point de vue chimique, le principal potentiel des liquides ioniques est d'augmenter le rendement et la cinétique de la réaction et d'améliorer la régiosélectivité par rapport aux autres solvants organiques. Par exemple:

**III.6.4.1. Réaction de Diels – Alder :** Une des grandes familles de réaction en synthèse organique est la réaction de Diels – Alder, qui permet la formation de liaisons carbone-carbone et de composés cycliques. En particulier, la réaction entre le cyclopentadiène ( $C_5H_6$ ) et l'acrylate d'éthyle ( $C_5H_8O_2$ ) mène à deux formes dites endo et exo, selon la position du groupe  $C_2H_5CO_2$ .

Quand on effectue cette réaction dans trois milieux différents (l'eau, le diéthyléther ( $C_4H_{10}O$ ) et le liquide ionique  $[C_4mim][PF_6]$ , on constate, au bout d'une heure, que les rendements de réaction sont égaux à 30% dans l'eau, à 36% dans  $[C_4mim][PF_6]$  et à 61% dans le diéthyléther ; solvant organique très volatil et toxique. On observe surtout une sélectivité notable dans  $[C_4mim][PF_6]$  (on y obtient 89 % de la forme endo, supérieure à celle de l'eau 22%. Dans ce cas, l'emploi du liquide ionique présente un intérêt si l'on recherche la forme endo, même si le rendement n'est pas notablement supérieur que celui obtenu dans l'eau<sup>182</sup>.

Prenons un autre exemple: Dans une substitution nucléophile de l'indole ( $C_8H_7N$ ) avec des halogénoalcanes, la substitution est possible sur deux sites de la molécule initiale et mène à deux produits différents. Or les chimistes cherchent des réactions dites régiosélectives, c'est-à-dire qui favorisent les réactions sur un seul des deux sites, aboutissant à un des deux produits. Or la formation du produit endo est favorisée par les solvants dipolaires aprotiques. Malheureusement, ces solvants aprotiques sont instables; en outre, ils sont miscibles à l'eau et à un grand nombre de solvants organiques, ce qui rend souvent difficile la récupération des produits obtenus. En revanche, dans  $[C_4mim][PF_6]$ , la réaction est terminée au bout de deux ou trois heures, avec des rendements supérieurs à 90% et une sélectivité supérieure à 99%. Par ailleurs, ce liquide ionique peut être recyclé plusieurs fois, sans que le rendement ni la régiosélectivité ne soient modifiés.

**III.6.4.2. Réaction d'hydrogénation:** La réaction catalytique d'hydrogénation d'une double liaison carbone – carbone par transition d'un complexe métallique, est l'une des réactions les plus étudiées en catalyse homogène. Cependant, la séparation des produits et des réactifs reste un problème. Chauvin (Pris Nobel 2005) et al. ont évalué avec succès le potentiel de certains liquides ioniques à isoler le catalyseur<sup>229</sup>. De nombreuses études ont montré que l'utilisation des liquides ioniques améliorerait les rendements et la sélectivité de ce type de réactions<sup>230-232</sup>.

**III.6.5. Dans les procédés de séparation :** Les liquides ioniques ont un intérêt considérable comme milieu d'extraction liquide-liquide des liquides organiques des alcools ou des hydrocarbures et les ions métalliques de la solution<sup>233</sup> ainsi que dans la séparation des isomères des composés chimiques<sup>234-237</sup>. Les différentes propriétés physico-chimiques originales

des liquides ioniques, présentent un grand intérêt dans le domaine des procédés de séparation. Leurs capacités à dissoudre des composés organiques apolaires aussi bien que des composés inorganiques en ont fait des milieux de choix pour les sciences séparatives.

**III.6.6. Dans le domaine de l'analyse chimique:** Les propriétés des liquides ioniques telles que la pression de vapeur négligeable, la non miscibilité avec d'autres solvants, leur polarité<sup>1</sup>, leur grande viscosité et le fait qu'ils soient ininflammables, ont fait de ces composés, des candidats uniques dans la recherche de nouvelles phases stationnaires en Chromatographie en phase liquide et gazeuse. La première application des liquides ioniques comme phase stationnaire en CPG a été réalisée par Barber et al<sup>238</sup>, mais c'est au cours des années 1980 que cet axe de recherche a connu une avancée remarquable avec la publication des travaux de l'équipe de Poole<sup>239-244</sup>.

Des liquides ioniques RTILs dérivés d'alkylimidazolium sont utilisés aussi comme additifs pour huiles moteurs<sup>245,246</sup>, comme diluants pour l'extraction des métaux dans la chimie nucléaire<sup>110</sup> et peuvent jouer un rôle très important dans la séparation des composés aromatiques, des chloroalcanes et des alcools à partir des alcanes<sup>111</sup>.

### III.7. Liquides ioniques à base du cation imidazolium

Les liquides ioniques dérivés du cation N-dialkylimidazolium trouvent un large domaine d'application en fonction des groupements présents sur le cation imidazolium et du contre-ion. Récemment RTILs alkylimidazolium ont été largement utilisés comme solvants verts pour diverses synthèses organiques.<sup>140,179</sup> Deng et al. et d'autres ont effectué les réarrangements de Beckmann des oximes aux amides à l'aide des acides de Lewis RTILs dérivés de sels N, N-dialkylimidazolium tétrafluoroborate en présence de  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ou  $\text{H}_3\text{BO}_3$  comme catalyseur, ce qui montre de hautes conversions et sélectivité<sup>245,246</sup>. L'un des avantages des RTILs imidazolium est la possibilité d'affiner les propriétés physiques et chimiques à l'égard de la substitution sur les centres de l'azote des cations imidazolium ainsi que les contre-ions. Des études récentes ont également montré que la solubilité des sels d'imidazolium dans les solvants polaires dépend de la nature des contre-ions, qui jouent un rôle très important<sup>195</sup>. Récemment, il a été montré que les sels de N-alkylimidazolium peuvent être utilisés comme solvant dans

l'extraction des métaux dans la chimie nucléaire<sup>247</sup> et peuvent jouer un rôle très important dans la séparation des composés aromatiques, des chloro-alcanes et des alcools à partir des alcanes<sup>248</sup>.

Très peu d'études ont été entreprises pour l'application des liquides ioniques dans le domaine pétrolier. L'inhibition de la précipitation d'asphaltènes dans les puits pétroliers par les liquides ioniques a été étudiée pour la première fois par Yu-Feng Hu and Tian-Min Guo<sup>14</sup>.

Au cours de notre travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation des liquides ioniques dérivés du cation imidazolium dont la structure du cation porte un groupement boronique, contrairement à la majorité des cas pour lesquels l'atome de bore est apporté par le contre ion( $\text{BF}_4^-$ ).

Le but de notre travail consiste en la synthèse des liquides ioniques à base du cation N-dialkylimidazolium, porteurs pour la première fois du groupement acide boronique, puis en l'étude de leur effets comme dispersants d'asphaltènes dans le pétrole brut.

Nous décrirons la synthèse d'une famille de liquides ioniques à base du cation acide 1-alkyl-3-propylboronique imidazolium susceptibles d'exercer une activité dispersive des asphaltènes dans le pétrole brut.

## CHAPITRE IV

### OBTENTION DES ACIDES BORONIQUES (DERIVES ORGANOBORES)

#### IV.1. Importance des composés porteurs d'atome de bore

Actuellement la chimie des dérivés du bore connaît un essor considérable. Un des pionniers de cette recherche est le professeur H.C Brown, qui a reçu en 1979 le prix Nobel de chimie pour ses travaux. Quelques années plus tard, E. J. Corey a reçu ce même prix en 1992 pour ses travaux concernant l'utilisation de dérivés organoborés dans le domaine de la synthèse asymétrique.

Les propriétés physico-chimiques et biologiques de ces composés ont permis l'accès à de nouveaux champs d'application.

Ainsi dans le domaine de la synthèse asymétrique, ils sont utilisés en tant qu'inducteurs chiraux<sup>249- 253</sup>.

Une autre voie de développement importante est l'utilisation des clusters de bore dans la lutte anticancéreuse<sup>254,255</sup>. Leurs propriétés biologiques ont aussi ouvert la voie à des recherches sur des composés à vertu thérapeutique.

Dans le domaine biologique, le bore présente un grand intérêt. C'est un oligo-élément indispensable à la vie, mais malgré de nombreuses études, son rôle reste encore assez mal défini.

De plus en plus d'études mettent en avant le potentiel des dérivés organoborés dans le domaine biologique. Un certain nombre d'entre eux présentent des propriétés curatives.

Ainsi des dérivés organoborés naturels sont utilisés pour leurs propriétés antibiotiques comme la boromycine isolée du *Streptomyces Antibiocus* et l'aplasmomycine isolée du *Streptomyces Griseus*<sup>256</sup>.

Récemment, des liquides ioniques comportant l'élément bore en contre ion ont été développés et utilisés pour la première fois comme inhibiteurs de la floculation et la précipitation des asphaltènes<sup>14</sup>. En effet, L'efficacité de ces liquides ioniques à empêcher la précipitation d'asphaltènes dépend de la structure des cations et des anions et de la longueur de la chaîne alkylique des cations.

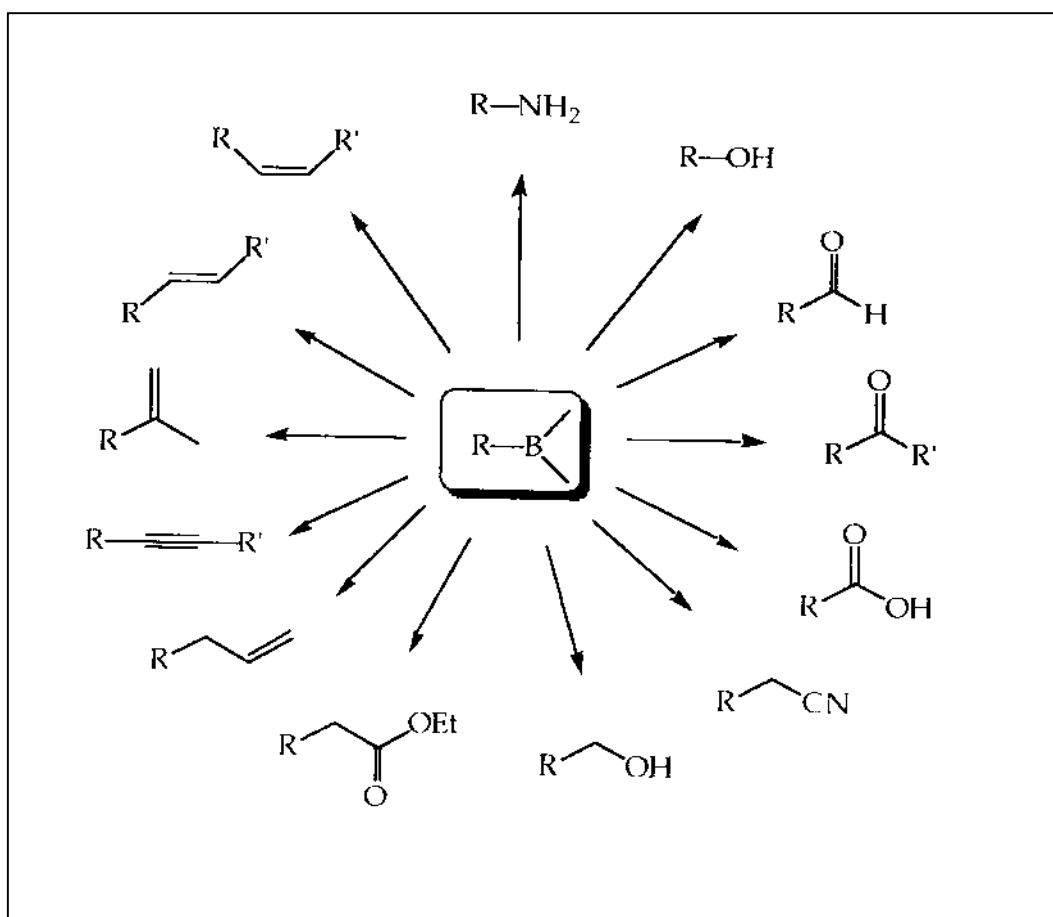
A partir des résultats de cette étude, nous nous sommes donc intéressés à la préparation de nouvelles familles de liquides ioniques dont la structure du cation porte un groupement acide boronique contrairement à la plupart des études, où l'atome de bore est présent comme contre-ion.

Au cours de ce travail, nous allons étudier l'activité inhibitrice de la précipitation des asphaltènes de cette nouvelle famille de liquide ionique porteurs de l'atome de bore sur le cation.

Dans la première partie, nous présenterons la préparation des acides boroniques. Dans la seconde partie, nous nous consacrerons à l'étude des acides boroniques dans la dispersion des asphaltènes dans le pétrole brut.

## IV.2. Etude de la réaction d'hydroboration

La réaction d'hydroboration est l'addition d'un hydruure de bore sur une double liaison éthylénique, elle constitue une voie d'accès à de nombreux organoboranes intermédiaires de synthèse car ils offrent l'accès à presque toutes les fonctions de la chimie fine comme le montre le schéma ci-dessous :



**Figure IV.1 :** Schéma de l'utilisation d'organoboranes en synthèse organique

La réaction d'hydroboration par action d'hydruure de bore sur des alcènes ou alcynes a largement été décrite par H.C. Brown<sup>257</sup>. Celle-ci se fait par le biais d'une cis addition régiosélective, en effet le bore attaque le carbone le plus nucléophile. La stéréochimie de cette

réaction est contrôlée par deux facteurs principaux qui sont d'une part l'effet inductif et d'autre part l'encombrement stérique induit par les substituants.

#### IV.2.1. Mécanisme de la réaction d'hydroboration

Les premières études sur la réaction d'hydroboration ont été menées par Brown et coll.<sup>257</sup>, ils proposent un schéma réactionnel faisant intervenir un état de transition à quatre centres, la polarisation de la double liaison orientant l'addition de l'hydrure de bore.

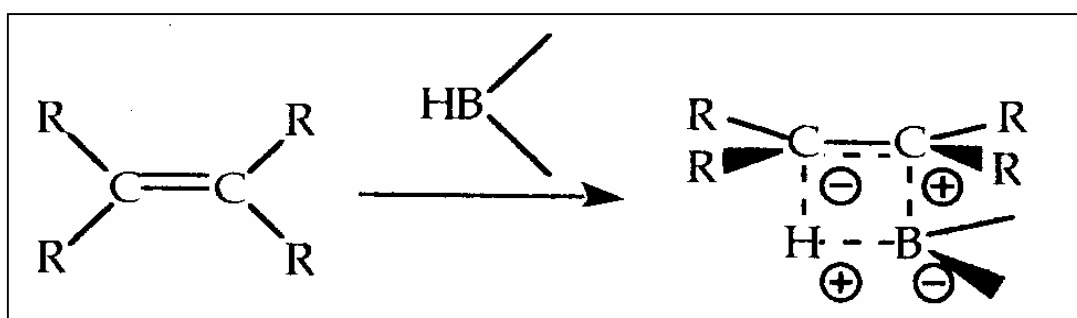


Figure IV.2a

Plus récemment, Seyferth<sup>258</sup>, Streitwiesser et coll.<sup>259</sup> en s'appuyant sur des bases stéréochimiques suggèrent un complexe  $\pi$  intermédiaire évoluant vers un état de transition à trois centres.

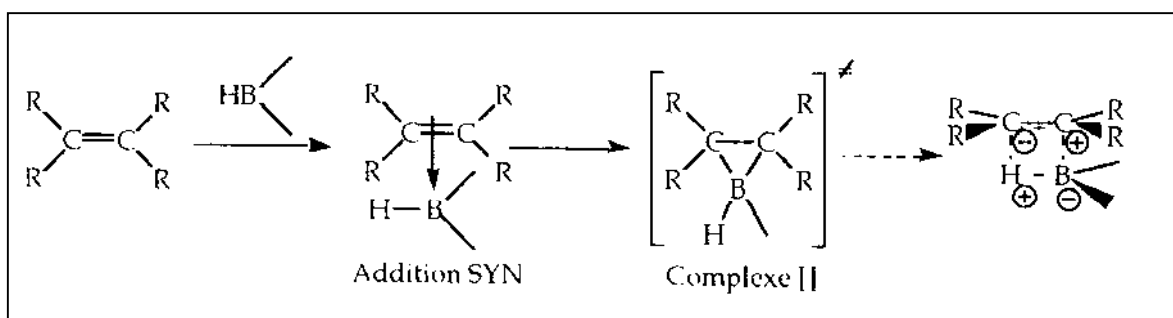


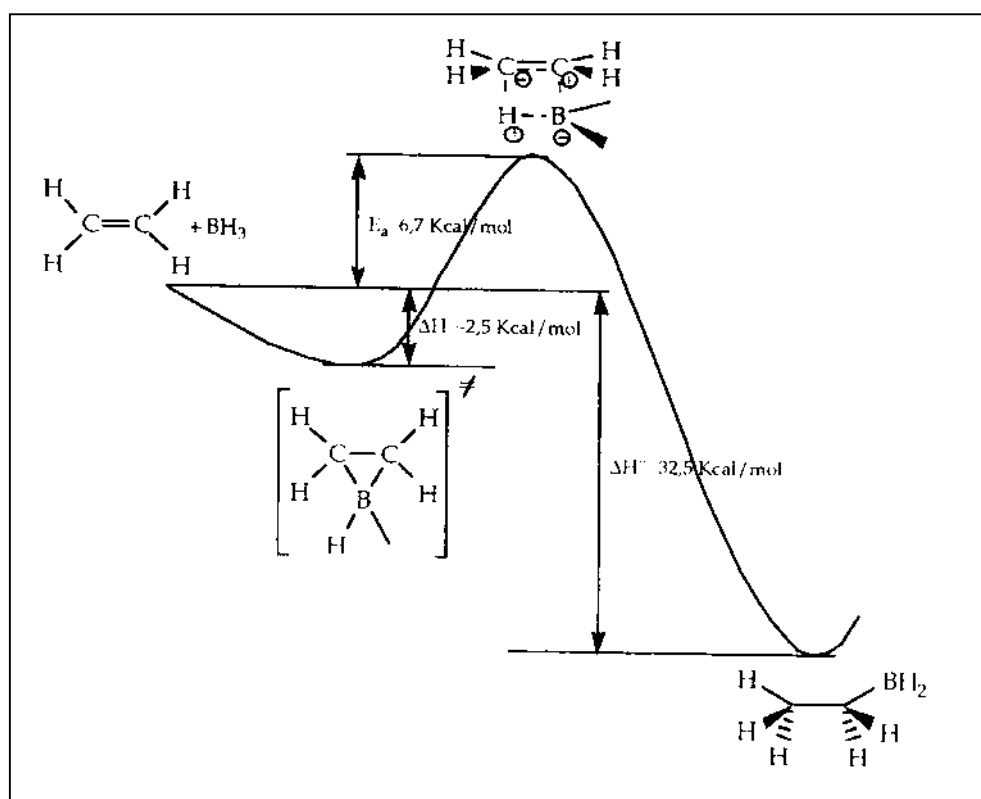
Figure IV.2b

Pasto et coll.<sup>260</sup> confirment cette hypothèse par une étude cinétique des effets isotopiques hydrogène-deutééré et  $^{10}\text{Bore}$ - $^{11}\text{Bore}$ , lors d'une réaction d'hydroboration d'oléfines par du diborane complexé.



Le développement des calculs quantiques a permis à Nagase et coll.<sup>261</sup> d'étudier par la méthode ab-initio, l'addition du diborane sur l'éthylène. L'interprétation de leurs résultats les a amenés à proposer un processus d'hydroboration en deux étapes.

- Dans la première étape: il y a formation d'un complexe  $\pi$  à trois centres qui est une étape préliminaire sans barrière énergétique.
- Dans la deuxième étape: ce complexe  $\pi$  évolue en produit d'hydroboration, par passage concerté vers un état de transition à quatre centres.



**Figure IV.2c :** Diagramme d' $E_r$  de la réaction d'hydroboration d'éthylène

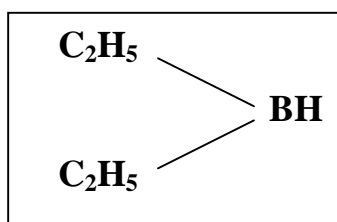
### IV.2.2 Choix de l'agent hydroborant

L'hydroboration des doubles liaisons (alcènes) et les (alcynes) a été signalée avec succès à plusieurs reprises. Cependant, dans la plupart des cas, la gamme des produits formés varie considérablement avec les conditions de la réaction et la nature des agents d'hydroboration.

Actuellement de nombreux agents hydroborants sont disponibles. Cependant le choix de ces derniers dépend du type d'application souhaitée. Nous pouvons citer :

- **Les boranes  $BH_3$** : La réaction d'hydroboration utilisant  $BH_3$  comme agents d'hydroboration a été rapportée avec succès dans plusieurs publications<sup>262,263</sup>. Ces agents d'hydroboration sont utilisés de préférence pour la réduction de la fonction alcène<sup>263</sup>. La réactivité de  $BH_3$  avec les vinyles et-allyl-phosphines substitués a été étudiée par Imamoto et Schmidbaur. Les deux ligands forment facilement de la phosphine borane avec  $BH_3 - THF$ .
- **Les diboranes gazeux** qui sont dissous dans une solution de THF ou de diméthyl sulfure : L'hydroboration des oléfines utilisant le diborane en l'absence de solvant nécessite de hautes températures et un temps de réaction très long. Toutefois, en utilisant des solvants comme le diglyme, le diméthylsulfure et le THF, la réaction est rapide et quantitative. La sélectivité de la réaction d'hydroboration utilisant les diboranes dépend de la nature du solvant utilisé<sup>264</sup>.
- **Les complexes amines-boranes** : Ils présentent l'avantage d'être stables en milieu protique. Toutefois, ils libèrent en fin de réaction des amines dans le milieu réactionnel, induisant dans ce cas une difficulté supplémentaire lors de la purification du composé organoboré.
- **Les alkylboranes ( $R-BH_2$ ,  $R_2-BH$ )** : Ils sont généralement utilisés pour leur qualité régiosélective et/ou stéréosélective selon la taille et le caractère asymétrique de leurs substituants. Citons quelques exemples :

- **Le diéthylborane**



**Figure IV.3**

Par exemple, lors de la réaction d'hydroboration 1-alkynyl(chloro)diméthylsilanes (**1a**) ( $R_1=Butyle$ ) (figure IV.4), avec le diéthylborane, deux produits ont été présents dans le mélange réactionnel **2a** et **3a** qui sont présents dans un rapport non constant (2 : 4 à 4 : 1 avec **2a** toujours en excès)<sup>265</sup>.

Une réaction analogue de (**1b**) ( $R_1=^tBu$ ) procède beaucoup plus lentement et donne un seul produit (**2b**). Les résultats sont résumés dans la figure IV.4:

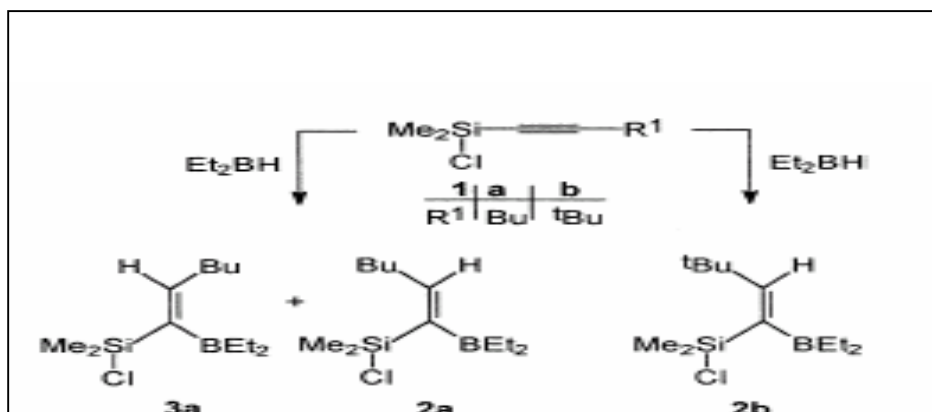
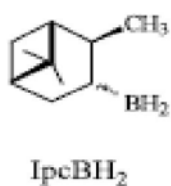


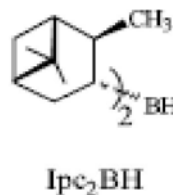
Figure IV.4

- L'isopinocampheylborane ( $\text{RBH}_2 = \text{IPC}_2\text{BH}_2$ ) et le diisopinocampheylborane ( $\text{R}_2\text{BH} = \text{IPC}_2\text{BH}$ )



a

Isopinocampheylborane (a)



b

Diisopinocampheylborane (b)

Figure IV.5

La réaction d'hydroboration asymétrique est largement étudiée par Corey<sup>266</sup> en utilisant les agents hydroborants : diisopinocampheylborane (IPC<sub>2</sub>BH) et mono-isopinocampheylborane (IPC<sub>2</sub>BH<sub>2</sub>) obtenu par hydroboration de l' $\alpha$ -pinène dans le THF selon la réaction suivante :

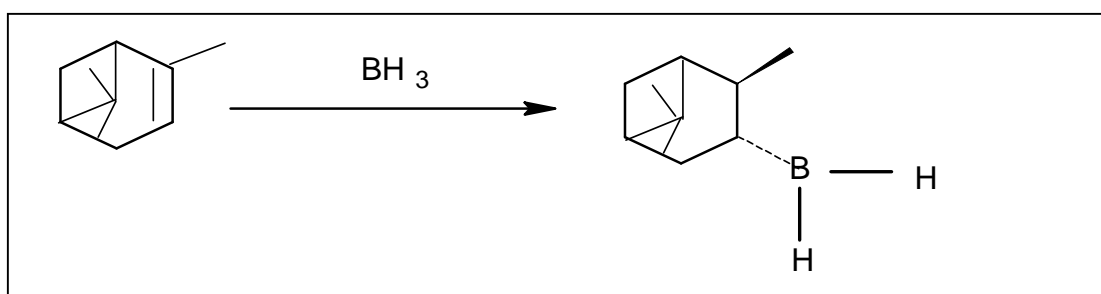


Figure IV.6

La réaction d'hydroboration en présence d'isopinocampheylborane est réalisée dans le THF à une basse température.

L'hydroboration asymétrique des oléfines avec diisopinocampheylborane ( $\text{Ipc}_2\text{BH}$ ) a été étudiée en profondeur<sup>267</sup>. Cet agent d'hydroboration est surtout utilisé dans les réductions asymétriques ; en effet il permet l'obtention d'alcool<sup>266-268</sup> avec des excès énantiomériques importants par réduction de cétones prochirales ou des alcènes oxysubstitués<sup>266</sup>. Dans ce cas, le rendement de la réaction d'hydroboration dépend de la nature et de l'asymétrie de la molécule insaturée à hydroborer (Cis ou Trans)<sup>267</sup> ainsi que de l'effet stérique<sup>269</sup> et électronique de la molécule<sup>268</sup> (Figures IV.7a et IV.7b). Il a été également rapporté dans la littérature que l' $\text{Ipc}_2\text{BH}$  réagit lentement avec les alcènes trisubstitués et les produits obtenus ont une faible pureté optique<sup>266</sup> (Figure IV.7c).

Par exemple, l'hydroboration asymétrique de cis-2-butène utilisant le (+)- $\text{Ipc}_2\text{BH}$  à 0 ° C était complète en 2 heures et l'oxydation a donné le (+)-2-butanol à 86-87% énantiomérique (ee), alors que pour la réaction de trans-2-butène à 0 ° C il a fallu environ 24 heures pour parvenir à l'achèvement de la réaction et l'oxydation produit (-)-2-butanol à seulement 13% ee<sup>267</sup>.

De même, l'hydroboration asymétriques de 1-méthylcyclopent-1-ène avec  $\text{Ipc}_2\text{BH}$  donne le 2-méthylcyclopentanol correspondant à 22% seulement ee. Cependant, l'hydroboration asymétrique des dérivés oxy-cyclopentène substitués avec 1 (-)-diisopinocampheylborane ( $\text{dIpc}_2\text{BH}$ ), suivie par l'oxydation avec  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{NaOH}$  produit des dérivés 1,2-diol cyclopentane optiquement actifs de (50 à 85%) ee et de bons rendements (79-93%).

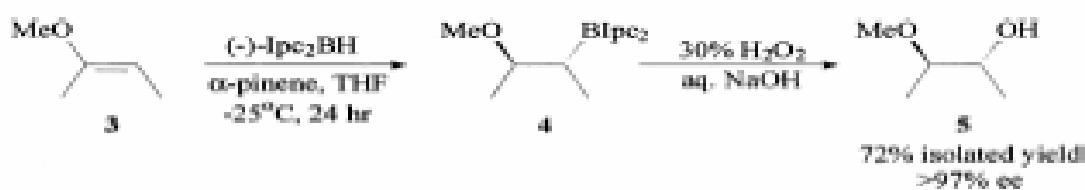


Figure IV.7a

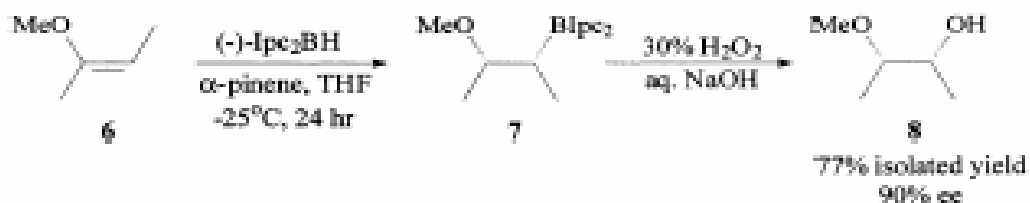


Figure IV.7b



Figure IV.7c

**Figure IV.7 :** Exemple de l'hydroboration asymétrique de cis-2-butène utilisant Ipc<sub>2</sub>BH

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	X	1,2:1,1
H	H	H	43:57
		IPC	55:45
H	Me	H	5:95
		IPC	4:94
Me	Me	H	2:98
		IPC	2:98

**Tableau IV.1:** Influence de l'encombrement stérique sur le rendement et la pureté des produits obtenus lors de la réaction d'hydroboration par le 9-BBN

- 9-BBN : 9-borabicyclo [3.3.1] nonane

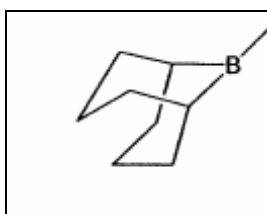


Figure IV.8

Plusieurs travaux ont été entrepris pour l'hydroboration des alcynes avec le 9-borabicyclo[3.3.1]nonane<sup>270-272</sup>.

Compte tenu de son important encombrement stérique, le 9-BBN sera employé lors des réactions de réduction pour ces propriétés régiosélectives. Il est surtout utilisé dans la réduction des alcynes.

Les conditions de la réaction d'hydroboration des alcynes (Temps, température, sélectivité, pureté des produits obtenus et rendement) avec le 9-BBN dépendent de la molécule à hydroborer et des substituants présents sur cette dernière.

La régiosélectivité de la réaction d'hydroboration est largement liée aux conditions sévères de la réaction. Dans le cas des alcynes, la présence des isomères cis-trans est difficile à expliquer.

Bernd Wrackmeyer et al<sup>270</sup> ont étudié la réaction d'hydroboration d'alkyn-1-ylsilanes avec le 9-BBN. Lors de cette réaction, il a été constaté que les conditions de la réaction, le rendement et la régiosélectivité dépendent des substituants de la molécule à hydroborer.

La réaction, équimolaire d'alkyn-1-ylsilanes (**1**) avec le 9-BBN dans le pentane est complète après 2 h à température ambiante, Alors que l'hydroboration des analogues de (**2**) ou (**3**) exige une agitation pendant 4 jours dans le pentane ou plusieurs heures à 65 ° C dans l'hexane, respectivement. Apparemment, la présence de la liaison **Si-Cl** réduit la réactivité de la triple liaison lors de l'hydroboration. Comme la montre le schéma réactionnel (voir figure IV.9.)

Dans le cas de **1d**, **2d** et **3d**, la présence du groupement **Me<sub>3</sub>Si** entraîne une compétition entre les deux groupes silyl pour l'orientation de l'hydroboration. Par conséquent, l'atome de bore **4d** et **5d** se lie à l'atome de carbone à côté de l'atome de silicium portant les substituants fonctionnels à haute sélectivité (> 96%). Cependant, la réaction de **3d** avec 9-BBN offre un mélange **6d** contenant, l'isomère **7d**, et le (Z, E)-isomères **8d** et **9d**, dans lequel l'atome de bore est désormais rattaché à l'atome de carbone adjacent au groupe **Me<sub>3</sub>Si**.

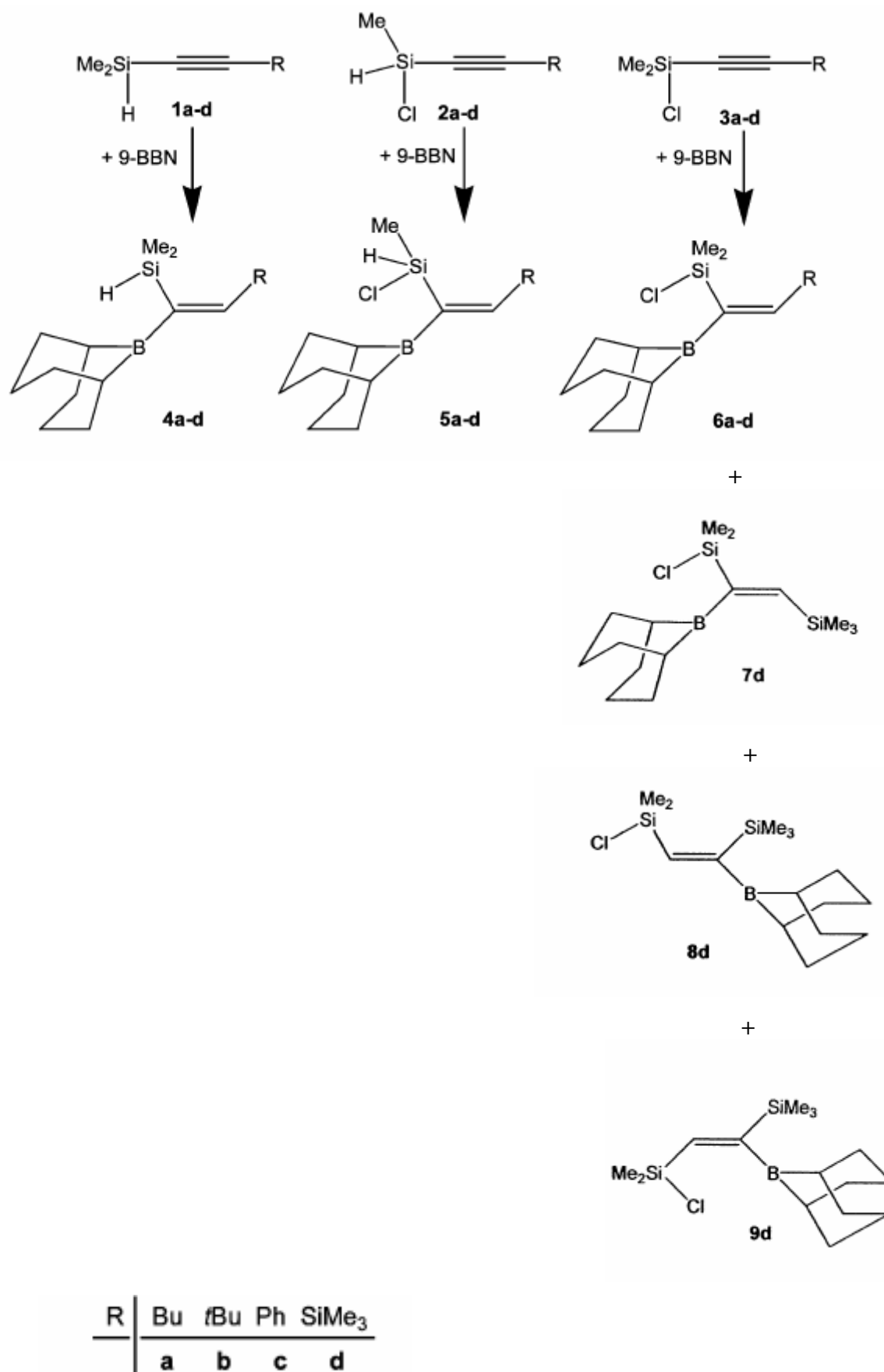


Figure IV.9

## - le catécholborane

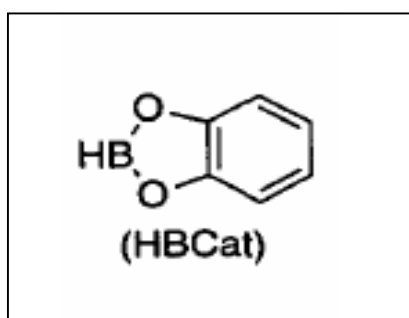


Figure IV.10

Il est plus utilisé pour la réduction des alcynes. Les réductions faites avec le catécholborane<sup>273</sup> permettent d'obtenir les acides boroniques désirés en fin de parcours réactionnel. La réduction des alcènes se fait en portant le milieu réactionnel à une température de 100°C et dans le cas des alcynes à 70°C. Il y a aussi libération de catéchol dans le milieu réactionnel au moment de l'hydrolyse.

L'hydroboration des alcynes<sup>274</sup> [1-heptyne (**1a**), phenylethyne (**1b**), 3,3-diméthyl-1-butyne (**1c**), 2-butyne (**1d**) et 3-méthoxy-1-propyne (**1e**)], avec le catécholborane a été réalisée Sans solvant, à 0-70 ° C selon les procédures standards. La distillation sous pression réduite donne de hauts rendements de 2-alkenyl-1,3,2-benzodioxaboroles (**2**) correspondant. La réaction a donné un mélange de régioisomères composé de 3-méthoxy-1-boryl-1-propène (**2<sup>e</sup>**) et de 3-méthoxy-2-boryl-1-propène (**2<sup>e'</sup>**) dans un rapport de 4/1 comme il est montré dans la figure IV.11a

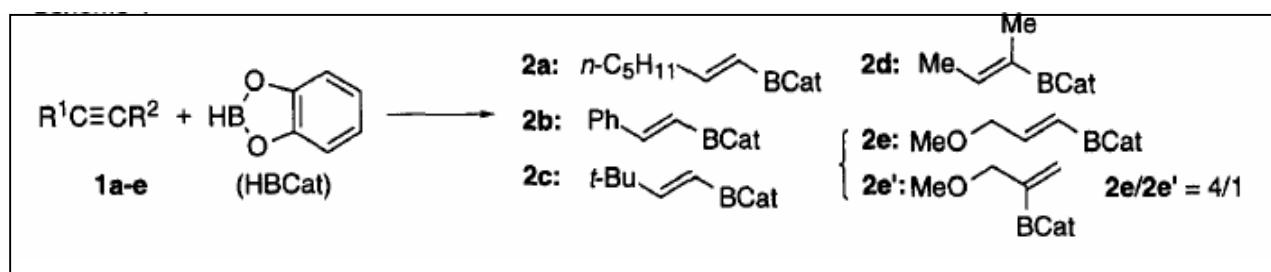
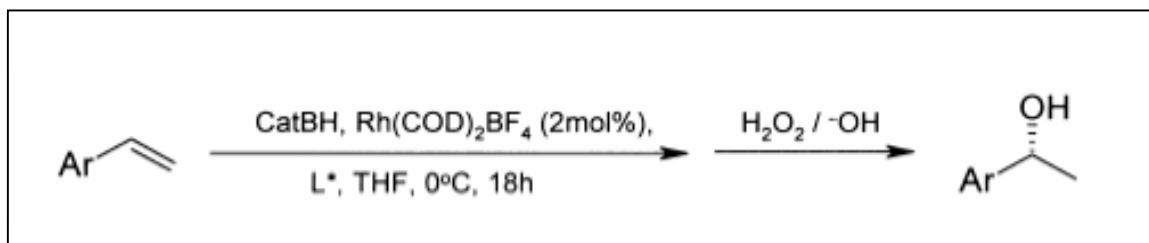


Figure IV.11a



L'hydroboration asymétrique induite par le  $\text{Rh}(\text{COD})_2\text{BF}_4$  comme catalyseur, des dérivés de styrène par le catécholborane suivi d'une oxydation alcaline par le peroxyde d'hydrogène conduit à l'alcool énantiomériquement pur<sup>275</sup>. (Voire figure IV.11b)



**Figure IV.11b**

En plus des agents d'hydroboration connus et qui sont cités précédemment, Il existe d'autres réactifs comme le  $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ . Ce réactif, en plus d'être très réactif vers les oléfines, Il a été constaté que la migration du boryle dans les produits boranes est beaucoup plus facile que pour les autres fragments  $\text{BR}_2$ , à condition que des  $\beta$ -hydrogènes soient présents<sup>269</sup>.

Dans notre travail, parmi les différents agents hydroborants, nous avons retenu le borane en solution dans du diméthyl sulfure BMS (Borane diméthyl Sulfite). En effet, il présente par rapport au diborane / THF l'avantage d'être disponible en solution plus concentré (jusqu'à cinq fois), d'être utilisable dans des conditions opératoires douces, soluble dans les solvants aprotiques et relativement stable sous cette forme. Il permet d'aboutir aisément aux boranes correspondants qui par oxydation donne les acides boroniques désirés.

### IV.3. Synthèse des acides boroniques

Il s'agit de synthétiser des liquides ioniques porteurs d'une fonction acide boronique sur un cation imidazolium capables d'assurer la dispersion des produits lourds du pétrole brut (les asphaltènes). La structure chimique de ces composés est la suivante (figure IV.12)

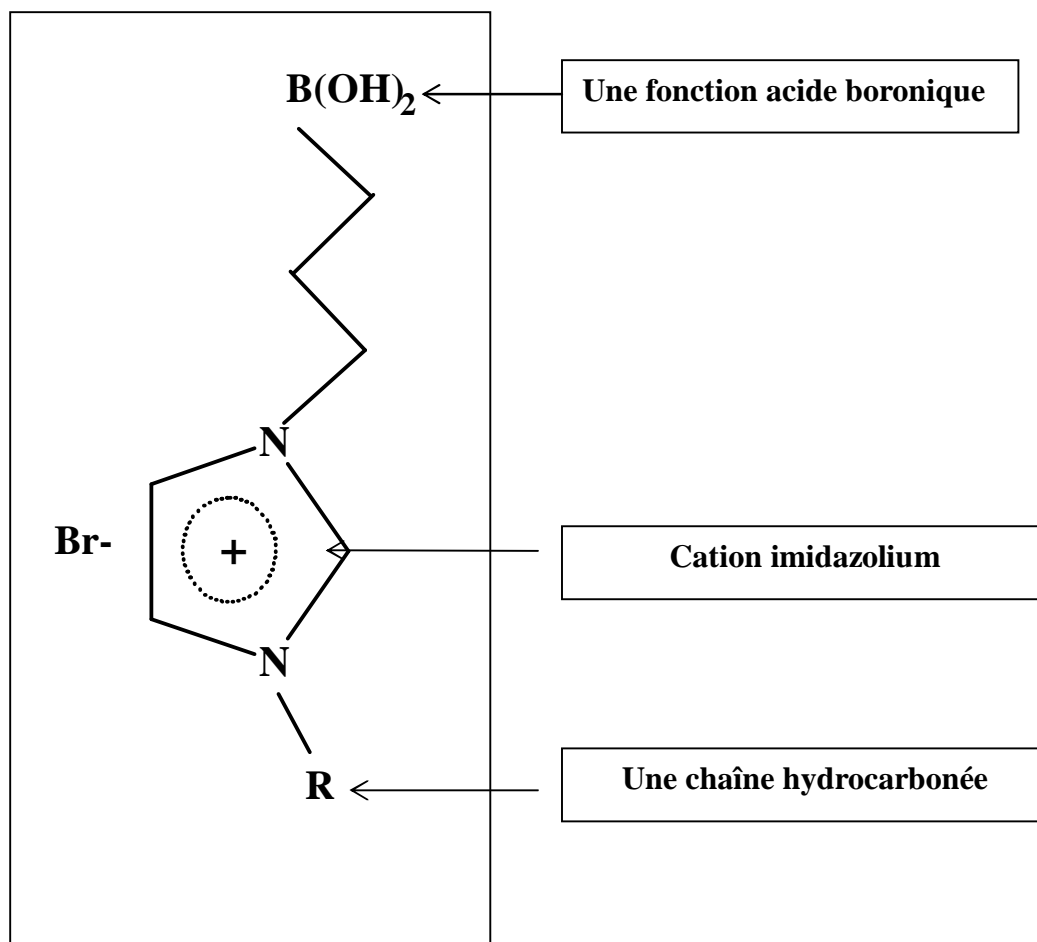
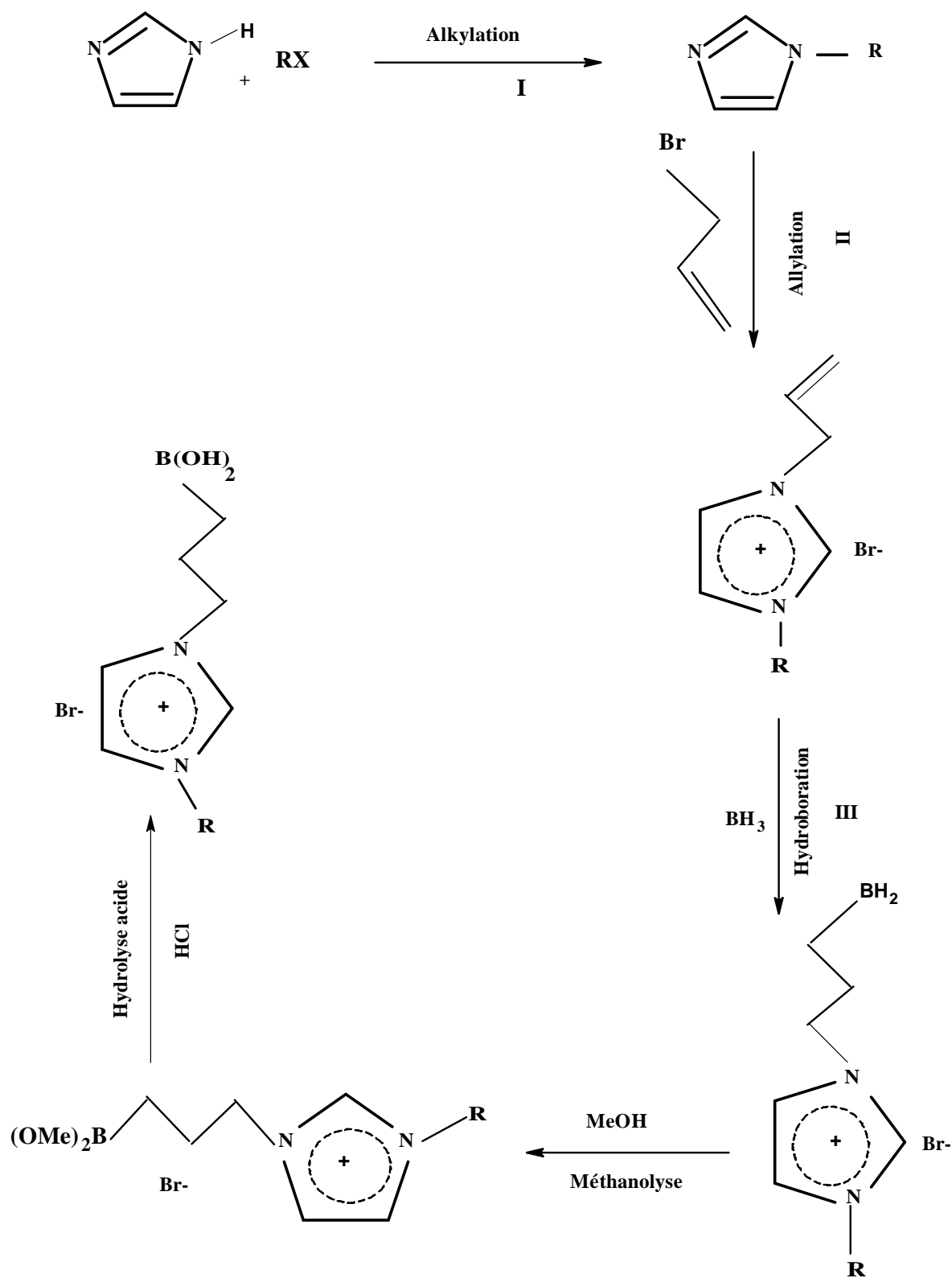


Figure IV.12

Comme le montre le schéma réactionnel (figure IV.13), la synthèse de ces composés se déroule en plusieurs étapes. La première consiste en une N-alkylation conduisant à l'alkylimidazole. Dans une deuxième étape, l'alkylimidazole est traité par le bromure d'allyle pour former l'allylimidazolium correspondant. Enfin la troisième étape consiste en l'hydroboration des allylimidazoliums obtenus suivi d'une méthanolyse qui donne les diméthylboronates intermédiaires dont l'hydrolyse acide donne les acides boroniques désirés.

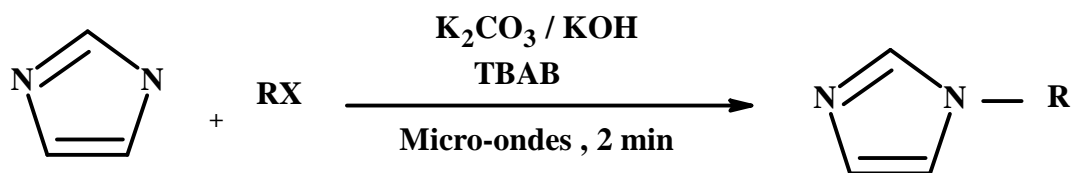


$R = (C_nH_{2n+1})$ ,  $n = 1, 5, 8, 10, 12$  et  $16$

**Figure IV.13 :** Schéma réactionnel détaillé d'obtention des acides boroniques

Les différentes étapes de la synthèse sont :

### IV.3.1 Réaction d'alkylation de l'imidazole



**X = Br ou Cl**

**Figure IV.14**

Il s'agit de greffer une chaîne alkyle sur l'imidazole par une réaction de substitution de l'amine par un halogénure d'alkyle.

Généralement, les réactions de substitution nucléophile sont entreprises avec difficulté. Selon certains auteurs, plusieurs artifices sont utilisés pour surmonter ces difficultés<sup>276</sup> comme la catalyse, l'électrochimie, l'utilisation de grandes quantités de solvants polaires et des agents d'activation ou l'activation par micro-ondes.

Pour faciliter la réaction d'alkylation de l'atome d'azote, nous avons opté pour la synthèse de nos produits en utilisant un four micro-ondes.

En effet, plusieurs travaux citent que l'irradiation par les micro-ondes peut être employée pour accélérer les vitesses des réactions chimiques jusqu'à 1000 fois par rapport aux conditions expérimentales classiques<sup>277</sup>

L'irradiation par micro-ondes a été appliquée à plusieurs réactions entre autre aux réactions de substitution nucléophile<sup>276</sup>, aux réactions d'addition<sup>278</sup> et à d'autres réactions<sup>279-284</sup>.

Pour la première fois en 1986, Giguère et al constata une augmentation de la vitesse de réaction sous irradiation micro-ondes<sup>285</sup>. Les auteurs effectuent une réaction d'addition avec des rendements respectifs de 87% en 10 minutes sous micro-ondes ( $325 < T(^{\circ}\text{C}) < 361$ ) et de 67% en 04 heures dans les conditions classiques de chauffe à une température de 138 °C.

Dans notre travail, nous avons réalisé la synthèse des alkyimidazoles par une substitution nucléophile sous irradiation aux micro-ondes. Les avantages de cette méthode résident dans la rapidité de la réaction, l'obtention d'alkylimidazole avec un bon rendement et de plus aucun solvant n'est utilisé.

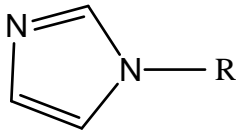
Les produits de départ à savoir l'imidazole et les halogénures d'alkyle ainsi que le bromure de tétrabutylammonium (TBAB) (utilisé comme un agent de transfert de phase), sont adsorbés sur un mélange  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{KOH}$ . Un léger excès d'imidazole est ajouté pour consommer toute la

quantité de composés halogénés. Le dégagement de vapeurs du milieu réactionnel est contrôlé par des séquences d'irradiation de 20 secondes. Après deux (02) minutes d'irradiation, le milieu réactionnel devient pâteux et l'alkylimidazole formé est extrait à l'aide de dichlorométhane puis lavé à l'eau afin d'éliminer les sels formés ainsi que le TBAB et l'excès d'imidazole non réagi. L'élimination du solvant par évaporation sous vide permet d'obtenir le produit isolé suffisamment pur pour une identification par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ .

L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  (Voire Chapitre XI), montre que la réaction de substitution du brome par l'imidazole s'est effectuée correctement. En effet, les spectres montrent un déplacement vers les champs faibles du signal des protons du méthylène initialement situés en  $\alpha$  de brome. Ce qui indique qu'ils sont en  $\alpha$  d'un atome d'azote.

Les alkylimidazoles ainsi obtenus avec de bons rendements sont rassemblés dans le tableau

**Tableau IV.2 : Les différents alkylimidazoles synthétisés**

Alkylimidazole	Radical alkyle R	Aspect	Rendement (%)
	$\text{C}_5\text{H}_{11}$	Liquide jaune foncé	<b>91</b>
	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	Liquide jaune foncé	<b>91</b>
	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	Liquide huileux jaune clair	<b>90</b>
	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	Liquide huileux jaune clair	<b>81</b>
	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	Solide Jaune pale	<b>78</b>

### IV.3.2 Réaction d'allylation des alkylimidazoles

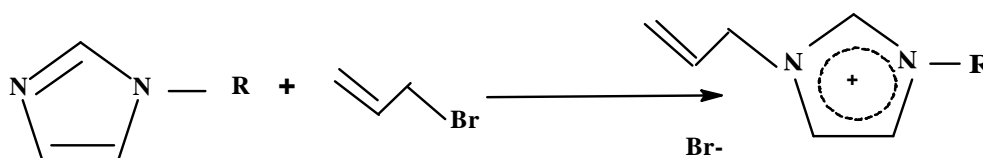
Allabashi et al.<sup>286</sup> utilisent une méthode qui consiste à faire réagir un bromure d'allyle sur une amine secondaire dans une solution eau-éthanol en présence de carbonate de sodium pour accéder à l'allylamine correspondante. Buck et al.<sup>287</sup> ont proposé une méthode qui consiste à réaliser une substitution nucléophile à basse température et sans solvant qui conduit aux ammoniums quaternaires. Ces derniers après un traitement basique permettent d'isoler les allylamines souhaitées.

Dicko et al.<sup>288</sup> ont adapté une méthode pour synthétiser des N-allyle disilazanes. Ils font réagir un halogénure d'allyle sur le bis (triméthylsilyl) amidure de lithium correspondant. Leur méthode présente la particularité de ne pas nécessiter de solvant et permet d'obtenir des composés allylés avec de bons rendements.

Dans notre cas, nous avons appliqué le protocole décrit par Buck et Ferry<sup>287</sup> qui consiste à réaliser la réaction d'allylation en l'absence de solvant. Le bromure d'allyle est ajouté à l'alkylimidazole puis le milieu réactionnel est porté à reflux sous agitation pendant six (06) heures.

Par ailleurs, nous avons réussi à synthétiser le méthylallylimidazolium par réaction du méthylimidazole avec le bromure d'allyle dans les conditions d'irradiation aux micro-ondes. La réaction était très quantitative (rendement = 99%) et le temps de réaction est réduit de six (06) heures à une (01) minute.

L'allylation de l'imidazole en imidazolium s'effectue par une réaction de substitution nucléophile sur le bromure d'allyle suivant la réaction suivante :



**Figure IV.15**

La réaction est complètement achevée quand on a un déblindage des pics du groupe méthyle du bromure d'allyle de 4 ppm à 5 ppm.

Les produits désirés sont lavés à l'éther pour éliminer l'excès de bromure d'allyle, puis filtrés sous vide ou décanté et leur structure est déterminée par RMN du proton et par IR.

En IR : Présence d'une bande de vibration aux environ de  $1645\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la double liaison C=C de l'allyle qui est confirmée par la bande à  $988\text{ cm}^{-1}$ , et qui montre la fixation du groupe allyle sur l'atome d'azote du radical imidazolium.

### IV.3.3 Synthèse des acides boroniques

Pour atteindre la molécule ciblée à partir de bromure d'allylalkylimidazolium, nous avons envisagé de suivre le schéma réactionnel présenté sur la figure IV.16.

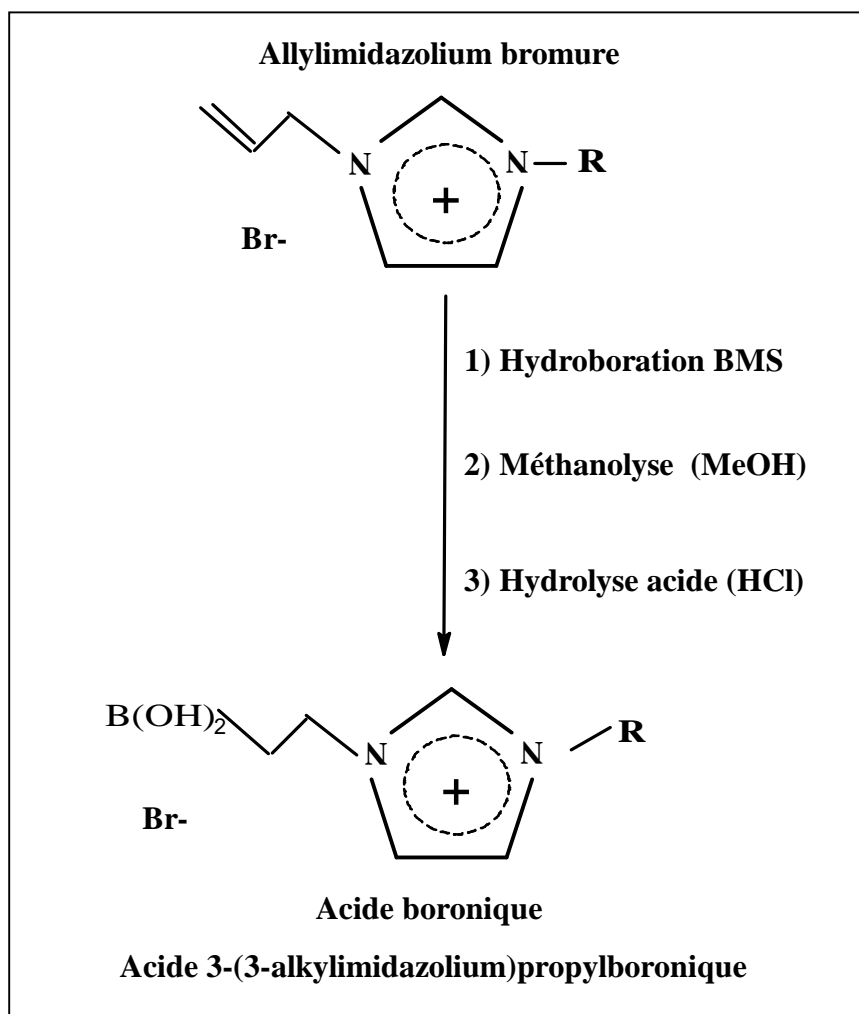


Figure IV.16

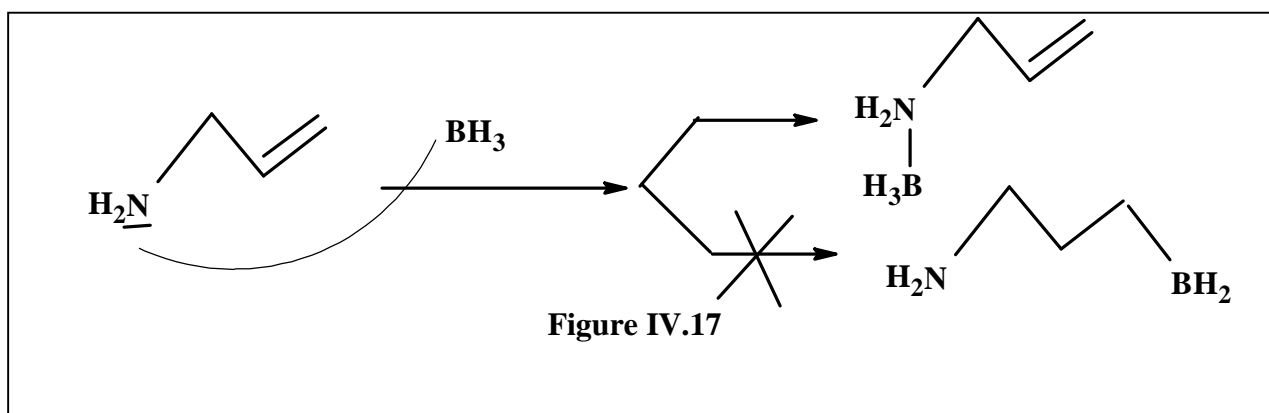
La synthèse des acides boroniques s'effectue en trois (03) étapes : La première étape est une hydroboration des doubles liaisons des bromures d'alkylallylimidazoliums, la seconde consiste à méthanolyser les boranes correspondants. La dernière étape est une hydrolyse acide des alkylimidazolium-propylboronates de méthyle qui conduit à la formation des acides boroniques.

Les boranes intermédiaires ne sont pas isolés. L'évolution de la réaction est suivie par RMN<sup>1</sup>H et la disparition totale des protons allyliques entre 5 et 6 ppm marquent la fin de la réaction.

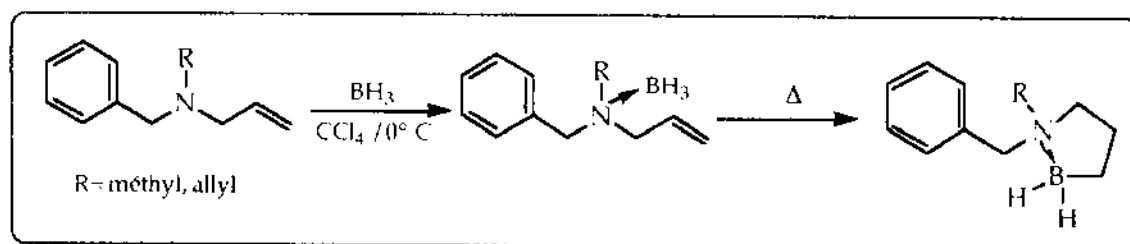
#### IV.3.3.1 Hydroboration

L'hydroboration est l'addition d'un hydrure de bore sur une insaturation. Dans le cas de la réduction des amines allyliques libres, des difficultés sont entraînées lors de la réaction d'hydroboration. La présence de l'atome d'azote porteur d'un doublet libre et le caractère acide

de Lewis de l'atome de bore peut entraîner une complexation azote-bore comme le montre Polivska<sup>289-291</sup> selon le schéma suivant :



Par exemple dans le cas des benzylallylamine tertiaires dans lesquelles le doublet de l'azote est totalement disponible, ce dernier vient se complexer avec un équivalent de  $BH_3$ . Le bore se fixe sur le doublet libre de l'azote conduisant au produit final.



Dans ce cas, il faut préalablement protéger la fonction amine. La littérature<sup>292</sup> propose de nombreux groupements protecteurs de cette fonction. Parmi les différents protecteurs proposés, on peut citer :

- a) **Urées** : Elles peuvent être utilisées comme groupement protecteur des amines primaires. La méthode proposée par Hart<sup>293</sup> appliquée aux isocyanates permet d'accéder à des vinylurées et des allylurées.

Par hydroboration de ces derniers, Butler<sup>294</sup> parvient à isoler les acides uréido-boroniques. Cependant ils n'arrivent pas à régénérer l'amine libre, car la méthode de clivage des urées entraîne la déboronation



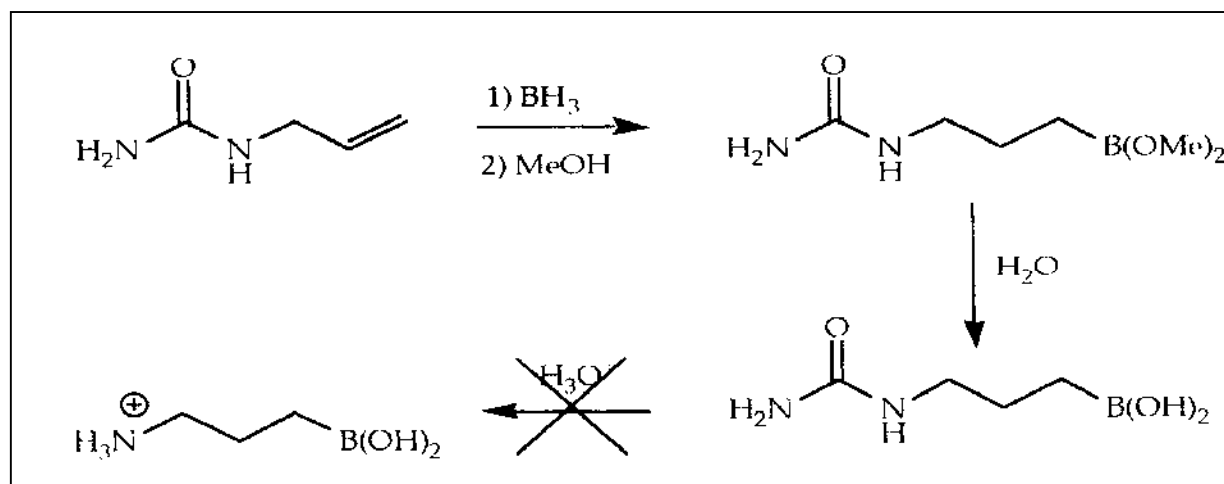


Figure IV.19

b) **Carbamates** : Butler et coll.<sup>295</sup> ainsi que Brown et coll.<sup>296</sup> ont utilisé ce mode de protection des amines vis-à-vis de la réaction d'hydroboration ce qui leur a permis d'isoler les acides carbamido-boroniques en partant des carbamates allyliques et vinyliques correspondants.

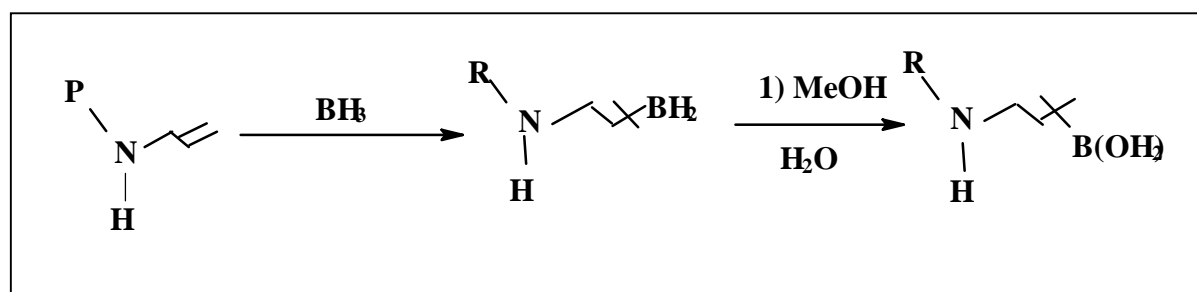
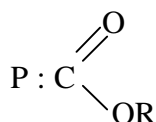


Figure IV.20



Pour les amines tertiaires pour lesquelles le doublet de l'azote n'est pas libre comme dans le cas des arylallylamine pour lesquelles le doublet de l'azote est impliqué dans la résonance du cycle aromatique, la réaction est effectuée dans les conditions standards (0°C) et conduit à la réduction de l'insaturation suivant la réaction suivante (figure IV.21).

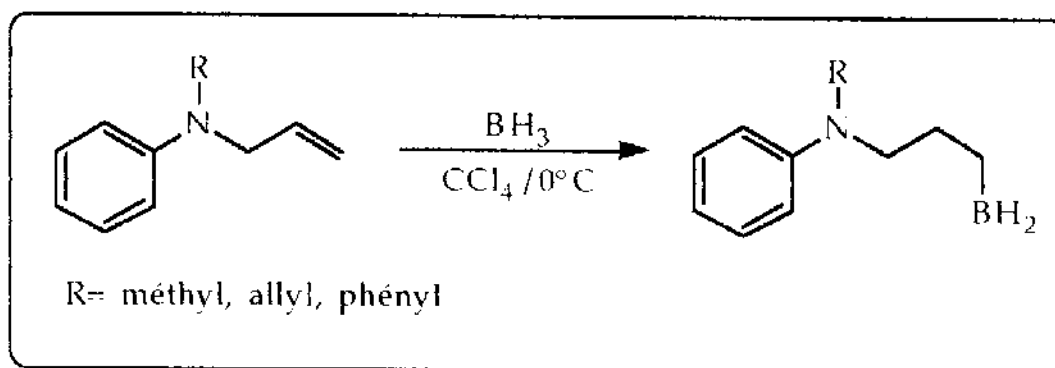


Figure IV.21

De même pour les amines quaternaires pour lesquelles le doublet de l'azote est impliqué, la réaction conduit à la réduction de l'insaturation éthylénique suivant la réaction (Figure IV.22) :

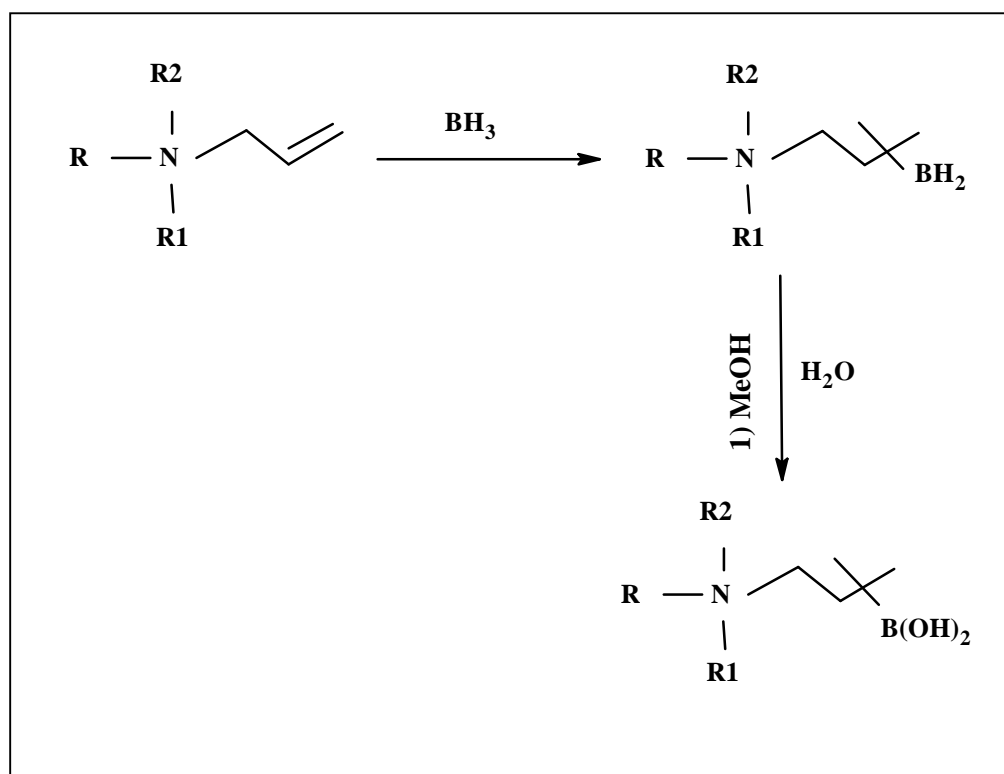


Figure IV.22

Dans notre cas, la présence d'un groupement imidazolium dans lequel le doublet de l'atome d'azote n'est plus disponible permet de réaliser la réduction de l'allyle dans des conditions plus douces ne nécessitant aucune protection préalable. La réaction d'hydroboration de l'allylimidazolium est schématisée comme suit (figure IV.23) :

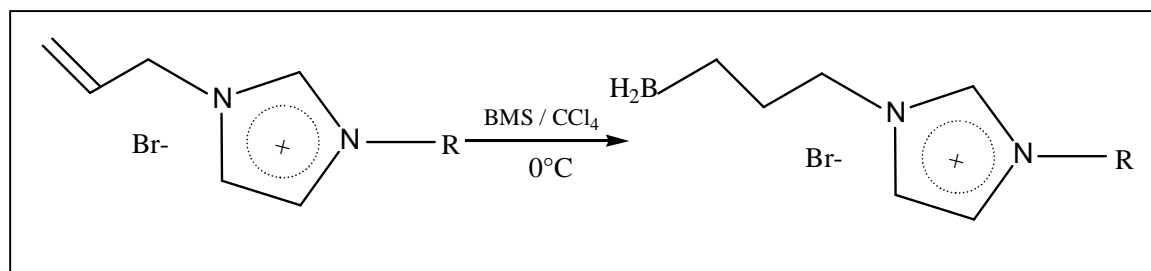


Figure IV.23

L'agent d'hydroboration utilisé est le sulfure de diméthylborane (BMS). Ce dernier doit être ajouté au milieu réactionnel sous atmosphère d'argon pour éviter qu'il ne s'hydrolyse à l'air.

Le borane s'additionne régiosélectivement sur la double liaison de l'allyle avec la fixation de l'atome de bore en position terminale.

La réaction d'hydroboration peut se faire soit dans le THF, le chloroforme ou dans le tétrachlorure de carbone ( $\text{CCl}_4$ ). Dans notre cas, l'hydroboration des allylimidazoliums synthétisés s'effectue dans le  $\text{CCl}_4$  et les boranes intermédiaires ainsi synthétisés n'ont pas été isolés. Cependant, des prélèvements effectués au cours de la réaction ont permis de suivre son évolution par RMN  $^1\text{H}$ . La disparition totale des protons allyliques indique la fin de la réaction.

#### IV.3.3.2 Méthanolyse et hydrolyse

H.C. Brown propose une hydrolyse acide en phase aqueuse des boranes pour atteindre les acides boroniques correspondants.

Dans notre cas, nous passons par une étape de méthanolyse intermédiaire car nos boranes sont dissous dans  $\text{CCl}_4$  non miscible à la solution aqueuse acide. L'action du méthanol sur les hydrures de bore entraîne un dégagement d'hydrogène qui nous permet de suivre l'évolution de la réaction de formation du boronate de méthyle. (figure IV.24)

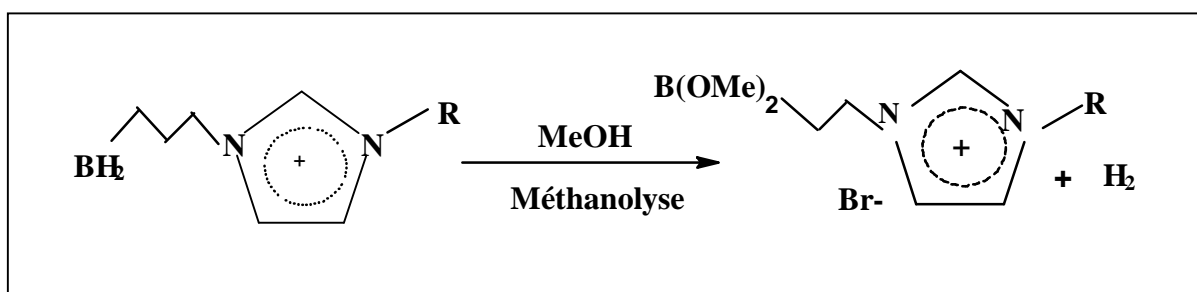


Figure IV.24

Les alkylimidazolium-propylboronates de méthyle ainsi préparés, toujours en solution dans  $\text{CCl}_4$  ne sont pas isolés, ils sont soumis à une hydrolyse acide pour conduire aux acides 3-(3-alkylimidazolium)-propylboroniques correspondants. Les acides boroniques ainsi obtenus sont alors directement isolés par évaporation du solvant sans étape de purification ultérieure. (figure IV.25)

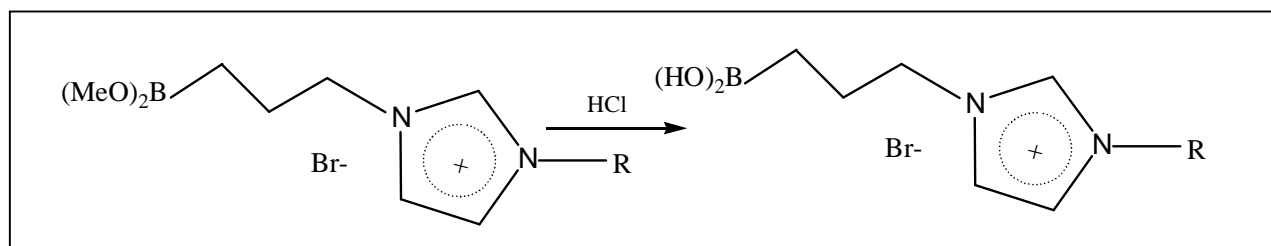


Figure IV.25

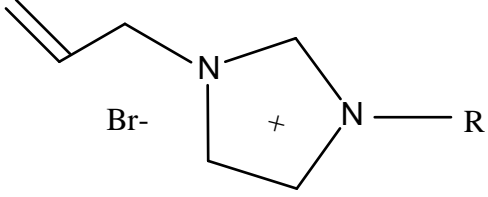
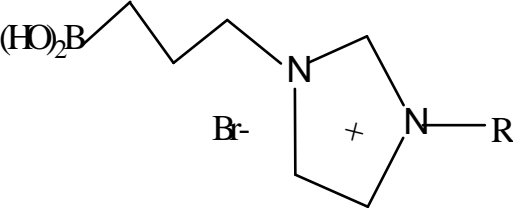
En effet, les liquides ioniques de par leurs propriétés physico-chimiques, sont difficilement distillables sans subir de dégradation. Cependant ils sont suffisamment purs pour être identifiés par RMN  $^1\text{H}$  et micro-analyse.

En RMN  $^1\text{H}$  : l'absence des pics due aux protons éthyléniques (entre 5 et 6 ppm) prouve la réduction de la double liaison de l'allyle. De plus, les spectres montrent la présence de pics mal résolus qui signalent la présence d'un méthylène en  $\alpha$  du bore du groupement acide boronique.

En IR : Disparition de la bande de vibration intense due à la présence de groupement éthylénique à  $1645\text{ cm}^{-1}$  et  $988\text{ cm}^{-1}$  et apparition d'une bande de vibration à  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la présence d'une fonction  $\text{B}(\text{OH})_2$ . Les groupements OH sont confirmés par la bande centrée entre  $1000\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ .

Les différents allylimidazoliums et leurs acides boroniques correspondants sont rassemblés dans le tableau IV.3 :

**Tableau IV.3 :** Les différents allylimidazoliums et leurs acides boroniques synthétisés

Produits	Radical alkyle R	Aspect	Point de fusion	Rendement (%)
<b>1-allyl-3-alkylimidazolium</b> 	<b>CH<sub>3</sub></b>	Liquide huileux transparent	-	<b>92*</b> <b>99**</b>
	<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub></b>	Liquide jaune foncé	-	<b>91</b>
	<b>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></b>	Liquide visqueux jaune foncé	<b>TG= -84.50</b>	<b>90</b>
	<b>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>	Liquide visqueux jaune clair	-	<b>88</b>
	<b>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></b>	Liquide résineux jaune clair	<b>- 6.42</b>	<b>81</b>
	<b>C<sub>16</sub>H<sub>33</sub></b>	Solide Jaune pale	-	<b>80</b>
<b>Acide 3-(3-alkylimidazolium)-propylboronique</b> 	<b>CH<sub>3</sub></b>	Liquide visqueux transparent	-	<b>95**</b>
	<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub></b>	Liquide visqueux jaune foncé	-	<b>93</b>
	<b>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub></b>	Liquide visqueux jaune foncé	<b>TG= -87.29</b>	<b>91</b>
	<b>C<sub>10</sub>H<sub>21</sub></b>	Liquide très visqueux jaune clair	-	<b>91</b>
	<b>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub></b>	pâte jaune clair	<b>- 15.75</b>	<b>89</b>
	<b>C<sub>16</sub>H<sub>33</sub></b>	Solide Jaune foncé	<b>41.72</b>	<b>88</b>

\* Dans les conditions classiques de chauffe

\*\* Dans les conditions d'irradiation aux micro-ondes

Généralement, la température de fusion des liquides ionique croit avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Pour les liquides ioniques possédant une longueur de chaîne inférieure à 10 carbones, il est difficile de déterminer la température de fusion. Ces liquides ioniques passent par un état de transition vitreuse.

## CHAPITRE V

### CARACTERISATION DES BRUTS ET DES ASPHALTENES ETUDIES.

#### V.1 Introduction

La production pétrolière a toujours été confrontée à des problèmes de bouchage et de réduction du diamètre des canalisations. En effet, les problèmes de dépôts ont été observés depuis le commencement de l'exploitation des gisements de pétrole de Hassi-Messaoud et semble être communs aux autres puits algériens.

Au cours des deux dernières décennies, les asphaltènes de pétrole ont été largement étudiés en raison de problèmes techniques qu'ils causent au cours de la production pétrolière. L'agrégation et la floculation des asphaltènes sont responsables de la diminution de la production pétrolière. Bien que le pétrole brut de Hassi-Messaoud ne contienne que de petites quantités d'asphaltènes, il est très instable en ce qui concerne le processus de floculation. Les raisons physiques de cette forte tendance à la précipitation des asphaltènes ne sont pas bien établies. On estime que l'approche habituelle fondée sur la notion des forces de dispersion axée sur l'agrégation n'est pas suffisante pour évaluer le processus de floculation.

Le but de ce travail est de caractériser la fraction la plus instable (asphaltènes) de Hassi-Messaoud ainsi que celle d'une huile Sud Américaine très lourde. Nous avons déterminé la composition chimique et les caractéristiques physico-chimiques des asphaltènes obtenues à partir de ces deux huiles différentes. Le seuil de floculation des asphaltènes des huiles a été déterminé. Nous avons étudié phénomène de la floculation de ces deux types d'asphaltènes dans les alcanes et leur comportement en présence d'additifs (Liquides ioniques).

Les travaux expérimentaux relatifs à notre étude ont été effectués sur deux échantillons d'asphaltènes extraits des deux pétroles bruts. Le premier échantillon est constitué d'asphaltènes extraits du brut Algérien prélevé de la zone (I) de Hassi-Massoud (ALGERIE) et dont sa teneur dans le pétrole brut ne dépasse est de 0.75%, par contre le deuxième est constitué d'asphaltènes extraits d'un brut Sud Américain, qui est un pétrole lourd et qui contient environ 10% d'asphaltènes.

## V.2. Caractérisation des deux huiles étudiées

### V.2.1. Composition chimique des deux huiles (Analyse chromatographique en phase gazeuse (C.P.G))

Les résultats de l'analyse chromatographique de nos échantillons sont regroupés dans le tableau V.1.

**Tableau V.1** : Composition des pétroles bruts étudiés.

Constituants	% massique	
	Algérien	Sud Américain
C <sub>1</sub>	0.00	0.00
C <sub>2</sub>	0.01	0.00
C <sub>3</sub>	0.21	0.003
iC <sub>4</sub>	0.13	0.007
nC <sub>4</sub>	0.75	0.046
iC <sub>5</sub>	0.59	0.110
nC <sub>5</sub>	1.36	0.160
C <sub>6</sub>	3.97	1.438
C <sub>7</sub>	5.98	6.045
C <sub>8</sub>	5.52	3.532
C <sub>9</sub>	6.56	1.569
C <sub>10</sub>	6.81	5.242
C <sub>11</sub>	5.78	5.451
C <sub>12</sub>	5.29	5.200
C <sub>13</sub>	5.10	6.203
C <sub>14</sub>	4.15	5.694
C <sub>15</sub>	4.26	5.241
C <sub>16</sub>	3.53	4.940
C <sub>17</sub>	3.25	4.647
C <sub>18</sub>	3.16	4.627
C <sub>19</sub>	2.78	4.529
C <sub>20+</sub>	30.80	35.317
TOTAL	100	100

**Discussion :**

D'après le tableau 1, on distingue les constituants suivants :

- de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> : les composés gazeux avec un pourcentage de 1.1% pour le brut Algérien et 0.056 pour le brut Sud Américain.
- de C<sub>5</sub> à C<sub>7</sub> : les essences légères de pétrole avec un pourcentage de 11.9% pour le brut Algérien et 7.75% pour le brut Sud Américain.
- de C<sub>8</sub> à C<sub>9</sub> : les essences lourdes avec un pourcentage de 12.08% pour le brut Algérien et 5.9% pour le brut Sud Américain.
- de C<sub>10</sub> à C<sub>15</sub> : la coupe kérosène avec un pourcentage de 31.39% pour le brut Algérien et 33.03% pour le brut Sud Américain.
- C<sub>16+</sub> : appelé huiles lourdes ou paraffines 43.52% pour le brut Algérien et 54% pour le brut Sud Américain.

D'après ces résultats, il ressort que l'huile Sud Américaine renferme moins de fractions légères et plus de fractions lourdes que l'huile Algérienne.

**V.2.2. Composition élémentaire des deux bruts étudiés**

Les résultats de l'analyse C, H, N et S des deux pétroles bruts sont indiqués dans le tableau V.2. Nous notons une différence du rapport C/H entre le brut Algérien et le brut Sud Américain indiquant que le brut le moins stable est celui le moins aromatique. Le rapport H / C est directement relié à l'aromaticité (c'est-à-dire, un plus faible rapport H / C implique une plus grande aromaticité.). Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus dans les travaux entrepris par Carbognani<sup>20</sup> et O. Léon et al<sup>21</sup> indiquant que les asphaltènes obtenus à partir du pétrole brut instable montre un faible rapport H/C.

Les hétéroatomes N et S sont sensiblement plus élevés dans le brut Sud Américain. Ces hétéroatomes confèrent aux asphaltènes une plus forte tendance à la floculation. Les résultats du tableau V.2, montrent que l'aromaticité du brut Algérien est supérieure à celle du brut Sud Américain. Par conséquent, Ce dernier est moins stable que brut Algérien.



**Tableau V.2:** Composition élémentaire des deux bruts étudiés

	<b>Analyse élémentaire</b>	
	<b>Brut Algérien</b>	<b>Brut Sud Américain</b>
<b>C</b>	85.48	83.45
<b>H</b>	12.84	12.01
<b>O</b>	0.80	0.76
<b>N</b>	0.14	0.31
<b>S</b>	0.19	0.88
<b>Total</b>	99.45	97.41
<b>Autres</b>	0.55	2.59

### V.2.3. Analyse SARA des bruts étudiés

L'analyse SARA se réfère à la détermination de la proportion des Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes dans une quantité bien déterminée d'un brut. Cette analyse nous renseigne sur la stabilité colloïdale des asphaltènes dans le pétrole brut.

Les résultats de l'analyse SARA des deux bruts étudiés sont présentés dans le tableau V.3.

**Tableau V.3 :** Caractérisation des deux bruts par la méthode SARA

	<b>SARA</b>	
	<b>Brut Algérien</b>	<b>Brut Sud Américain</b>
<b>Saturés</b>	<b>48.205</b>	<b>33.915</b>
<b>Aromatiques</b>	<b>26.565</b>	<b>20.931</b>
<b>Résines</b>	<b>24.479</b>	<b>34.550</b>
<b>Asphaltènes</b>	<b>0.750</b>	<b>10.604</b>
<b>Totale</b>	<b>100%</b>	<b>100%</b>
<b><math>\frac{\text{Asphaltènes}}{\text{Résines}}</math></b>	<b>0.028</b>	<b>0.510</b>
<b><math>(v_s) \frac{\text{Saturés}}{\text{Aromatiques}}</math></b>	<b>1.8</b>	<b>1.62</b>
<b><math>(CII) \frac{\text{Saturés} + \text{Asphaltènes}}{\text{Résines} + \text{Aromatiques}}</math></b>	<b>0.96</b>	<b>0.81</b>

Ces résultats montrent que le brut Algérien est plus stable que le brut Sud Américain. Le rapport (**Asphaltènes/Résines**) du brut Algérien est très faible par rapport au brut Sud Américain. Néanmoins, malgré la faible teneur en asphaltènes dans les huiles Algériennes, ces dernières présentent des problèmes de dépôts d'asphaltènes.

### V.3. Caractéristiques physico-chimiques du pétrole Algérien et Sud Américain

Les propriétés physicochimiques des deux pétroles bruts sont effectuées selon les normes ASTM. Les résultats sont rapportés dans le tableau V.4 :

**Tableau V.4 :** Caractéristique physico-chimiques des pétroles Algérien et Sud Américain

Caractéristiques physico-chimiques		
	Brut Algérien	Brut Sud Américain
Densité : - $d_4^{20}$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.8124	0.8944
- $d_4^{15}$ (g/cm <sup>3</sup> )	0.8159	0.8976
Soufre % poids	0.1105	0.9907
Acidité (mg KOH/g)	0.963	8.96
Teneur en eau par extraction	Traces non dosables	Traces
BWS (%)	Nulles	Nulles
Viscosité cinématique (cst)		Très visqueux
- à 37.8°C	2.78	
- à 50°C	-	
Point d'éclair (°C)	< 15	-
Point d'écoulement (°C)	< - 45	-21°C

#### Pour le brut Algérien

- Il s'agit d'un brut léger, sa densité étant inférieure à 0.825, et son point d'éclair bas (Inférieur à 15°C).
- Il est caractérisé par l'absence d'eau (trace non dosable).
- Il est non sulfureux, sa teneur en soufre étant inférieure à 0.5%.
- Il est peu visqueux.
- Il y a prédominance des paraffines, grâce à la valeur du point d'écoulement (< - 45 °C).

### Pour le brut Sud Américain

- Il s'agit d'un brut lourd, sa densité étant supérieur à 0.825
- Il est caractérisé par l'absence d'eau (trace non dosable).
- Il est sulfureux, sa teneur en soufre étant supérieur à 0.5%.
- Il est très visqueux.
- Il est y a Prédominance des paraffines, grâce à la valeur du point d'écoulement (- 21 °C).

### V.4. Obtention du résidu pour le brut Algérien

Comme le pétrole Algérien est très léger, une distillation atmosphérique (+270°C) a été réalisée sur ce brut afin d'obtenir un résidu avec lequel nous avons réalisé nos essais.

Une distillation de 430 ml de pétrole brut a donné les fractions suivantes :

- Point initial : 56°C ;
- La première fraction : coupe naphta légère (jusqu'à 80°C) ;
- la deuxième fraction : coupe naphta lourde (80 – 165°C) ;
- la troisième fraction : coupe kérosène (165 – 250°C) ;
- la quatrième fraction : coupe gas-oil léger (250 – 275°C) ;

Les résultats sont donnés dans le tableau V.5 :

**Tableau V.5 :** Volume des différentes fractions obtenues lors de la distillation du pétrole brut Algérien

Fractions	Volume récupéré en (ml)	% volumique
- 1 <sup>ère</sup> fraction	37	8.6
- 2 <sup>ème</sup> fraction	48.6	11.28
- 3 <sup>ème</sup> fraction	96	22.32
- 4 <sup>ème</sup> fraction	26.5	6.16
- résidu	197	45.82
Total	405	94.18

**Le rendement :**

Le rendement en produits lourds à + 270°C est calculé par la formule suivante :

$$\text{Résidu (\%)} = [(\text{volume résidu} / \text{volume prise d'essai})].100$$

Le rendement en résidu dans notre brut est égal à : **45.82%**

**Les pertes :**

Les pertes sont calculées comme suit :

$$\text{Pertes (\%)} = [(\text{volume prise d'essai} - \text{volume total})/\text{volume de la prise d'essai}].100$$

$$\text{Pertes (\%)} = [(430 - 405)/430].100 = \mathbf{5.82}$$

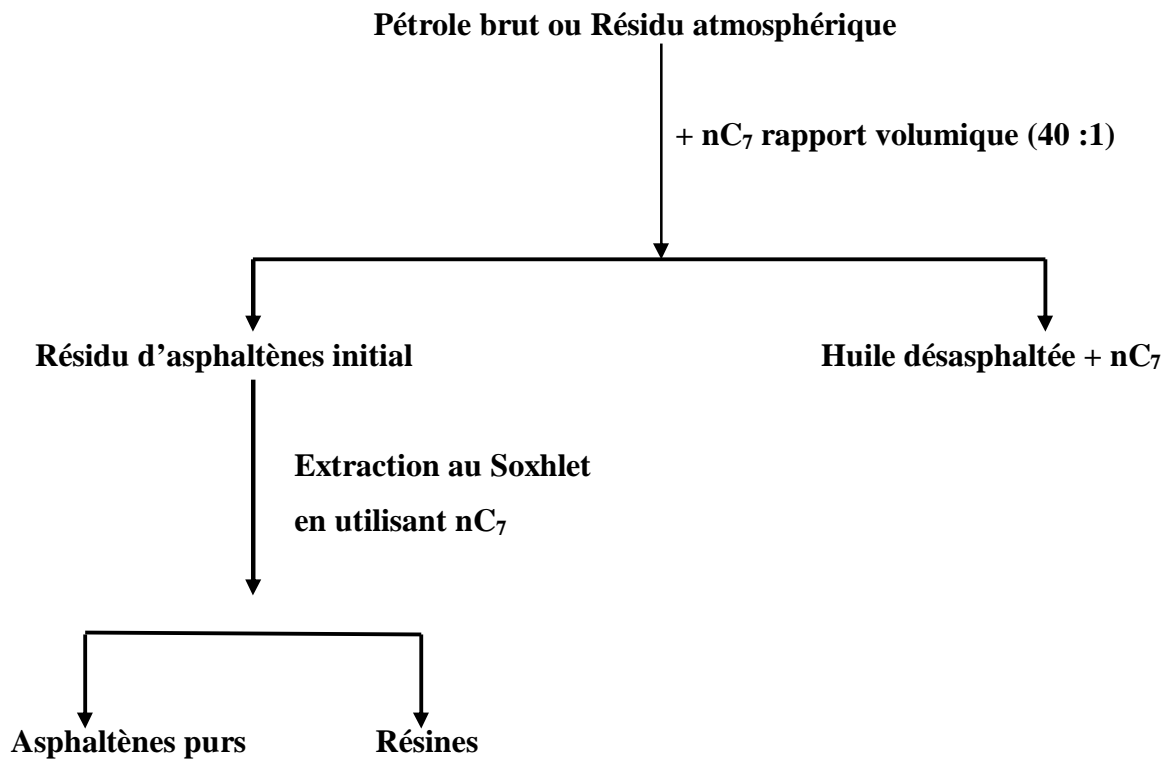
**Discussion :**

A partir d'une charge initiale de pétrole brut (430 mL), nous avons récupéré 208 mL de distillat (48.37% vol.) et les pertes évaluées à 25 mL (5.82% de volume total). Ces pertes sont dues à l'évaporation de la fraction la plus légère du pétrole brut (inférieure à C<sub>5</sub>), celles-ci sont perdues dans le milieu ambiant lors de la distillation. Comme notre pétrole est léger, cette fraction légère correspond à un pourcentage très important par rapport à la charge (pétrole brut).

**V.5. Extraction et détermination de la teneur en asphaltènes dans le brut**

Les asphaltènes sont définis par leur solubilité. Ainsi, la nature, la qualité, et la composition des asphaltènes précipités d'une même charge changent avec le mode opératoire utilisé pour leur obtention<sup>20</sup>. Plusieurs méthodes sont utilisées pour extraire les asphaltènes à partir d'un résidu ou d'un pétrole brut. Celle retenue dans notre travail est la norme AFNOR NFT 60-115 utilisée en France. Le protocole expérimental recommandé par cette norme est illustré sur la Figure V.1.

Les asphaltènes correspondent à la fraction insoluble dans l'heptane normal à sa température d'ébullition, mais soluble dans le toluène ou le benzène à chaud. Les dépôts d'asphaltènes sont obtenus par précipitation dans le normal heptane et sont recueillis par filtration. Le protocole expérimental de la norme AFNOR NFT60-115 est donné dans la partie expérimentale qui se résume comme suit :



**Figure V.1 :** Extraction des asphaltènes à partir du pétrole brut

Les résultats de cette méthode ont donné 0.72% d'asphaltènes dans le brut Algérien et 9.8% dans le brut Sud Américain.

## V.6. Caractérisation des asphaltènes

Deux huiles brutes de nature différente ont été étudiées: l'une d'origine Algérienne légère et l'autre d'origine Sud Américaine lourde. Ces deux pétroles bruts ont été classés comme instables et présentent des problèmes de dépôts d'asphaltènes. Les asphaltènes ont été extraits de pétrole brut, selon la méthode décrite dans la norme AFNOR T 60-115.

L'analyse élémentaire ainsi que la masse moléculaire moyenne de ces deux échantillons d'asphaltènes ont été déterminées.

### V.6.1 Analyse élémentaire des asphaltènes extraits

Les résultats sont présentés dans les tableaux et les figures ci-dessous :

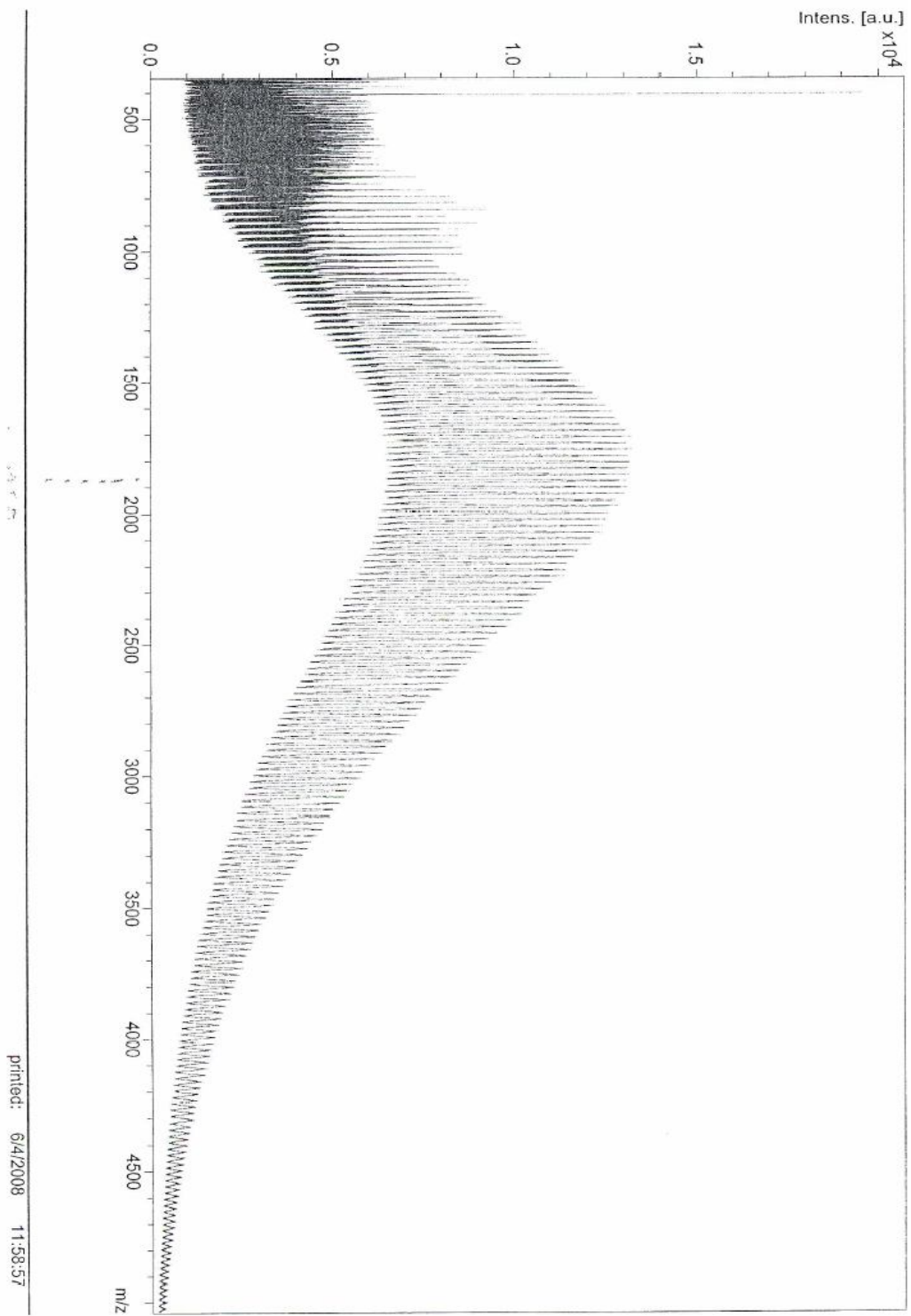
**Tableau V.6:** Composition élémentaire des deux types d'asphaltènes

	Analyse élémentaire	
	Asphaltènes du brut Algérien	Asphaltènes du brut Sud Américain
<b>C</b>	<b>87.87</b>	<b>85.94</b>
<b>H</b>	<b>7.80</b>	<b>7.36</b>
<b>O</b>	<b>2.70</b>	<b>2.52</b>
<b>N</b>	<b>0.56</b>	<b>1.42</b>
<b>S</b>	<b>0.42</b>	<b>1.94</b>
<b>Total</b>	<b>99.35</b>	<b>99.18</b>
<b>Autres</b>	<b>0.65</b>	<b>0.82</b>

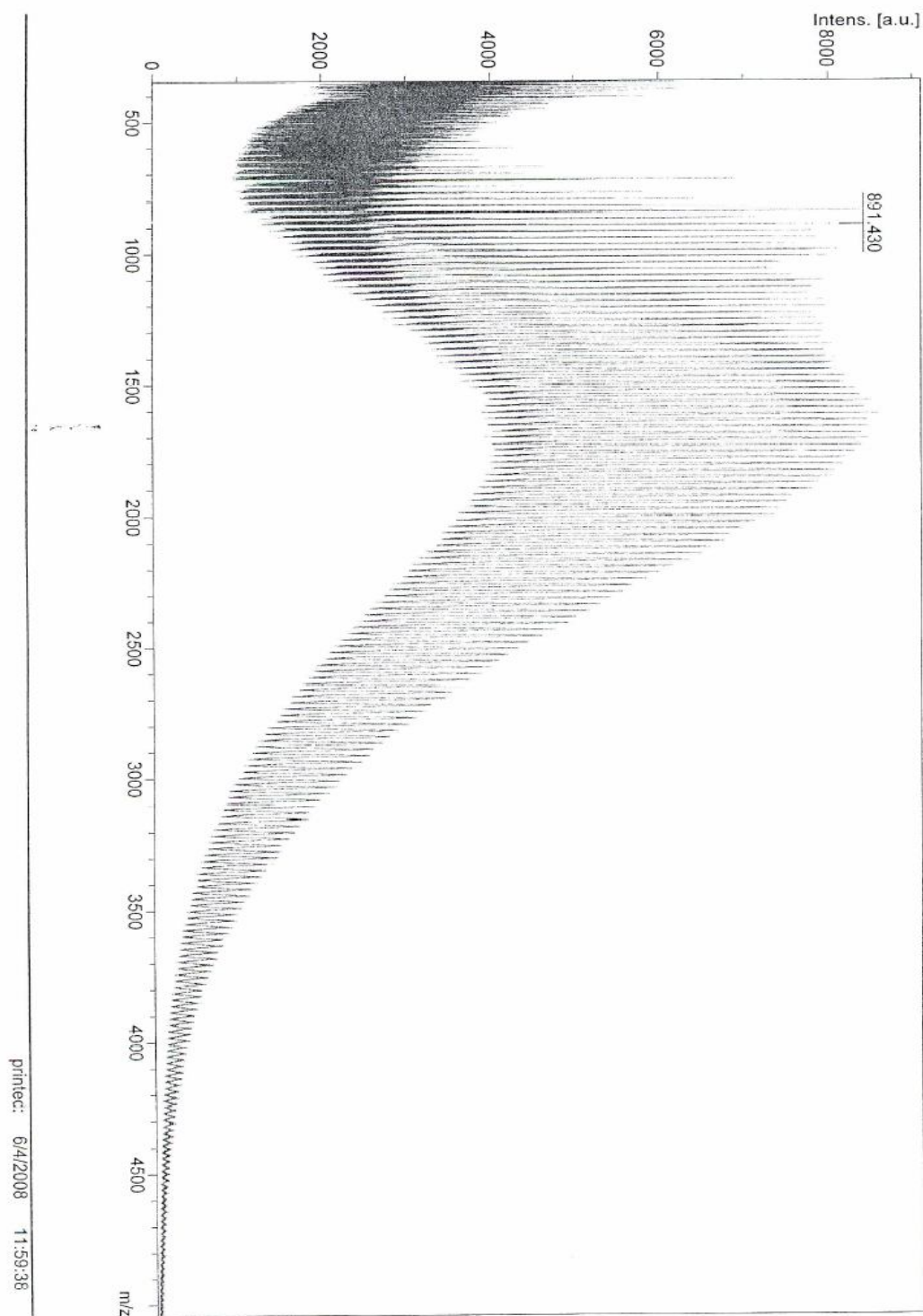
Les résultats de l'analyse C, H, N et S des asphaltènes des deux huiles Algérienne et Sud Américaine sont indiqués dans le tableau V.6. Nous notons une différence du rapport C / H d'abord entre les asphaltènes purs et les huiles correspondantes de chaque échantillon puis entre les asphaltènes extraits du pétrole brut Algérien et ceux extraits du brut Sud Américain indiquant que les asphaltènes les moins stables sont moins aromatiques. Les hétéroatomes N et S sont plus élevés pour les asphaltènes du brut Sud Américain que ceux du brut Algérien. Par conséquent, les hétéroatomes d'asphaltènes leur confèrent une plus forte tendance à la floculation.

### V.6.2. Détermination de la masse moléculaire moyenne des asphaltènes

Les expériences de la spectrométrie de masse ont été réalisées avec des solutions très diluées d'asphaltènes (1mg /200 µl de toluène) pour réduire l'agrégation des asphaltènes. La Figure.V.2 montre les spectres LDI-TOF correspondant aux deux types d'asphaltènes. Les résultats de la masse indiquent la même distribution monomodale avec un maximum d'abondance d'ions trouvé aux alentours de 1850 uma pour les asphaltènes Algériens et 1650 uma pour les asphaltènes de l'Amérique du sud.



(a)



(b)

**Figure V.2 :** Spectres de masse des asphaltènes a : Asphaltènes Algériens,  
b : Asphaltènes Sud Américains



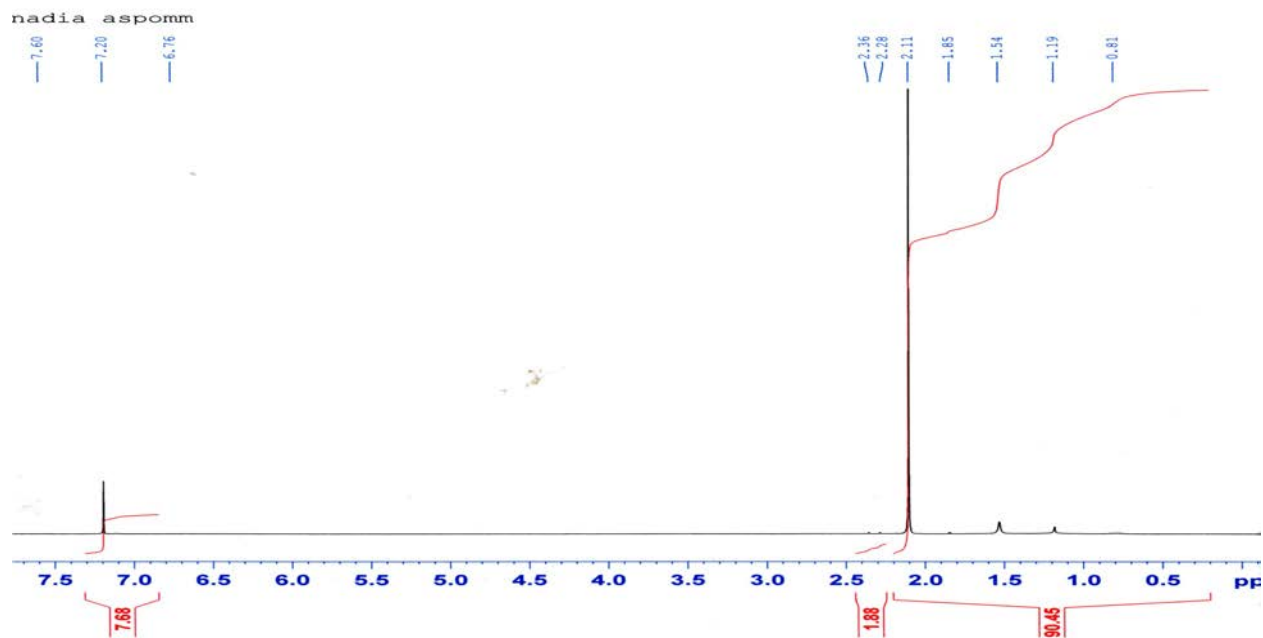
### V.6.3. Caractérisation des deux types d'asphaltènes par RMN

A l'aide de l'analyse RMN  $^1\text{H}$ , il est possible de faire la distinction entre les atomes d'hydrogène aromatiques ( $\text{H}_{\text{ar}}$ ) et les atomes d'hydrogène aliphatiques dans les différentes positions de la molécule ( $\text{H}_{\alpha}$ ,  $\text{H}_{\beta}$ ,  $\text{H}_{\gamma}$ ). Selon Seidl et al.<sup>20</sup>, le déplacement des intervalles appliqués pour identifier les différents hydrogènes sont les suivants: 0.5-1 pour  $\text{H}_{\gamma}$ , 1.0-2.0 pour  $\text{H}_{\beta}$ , 2.0-4.0 pour  $\text{H}_{\alpha}$ , et 6.0-9.0 pour  $\text{H}_{\text{ar}}$ .

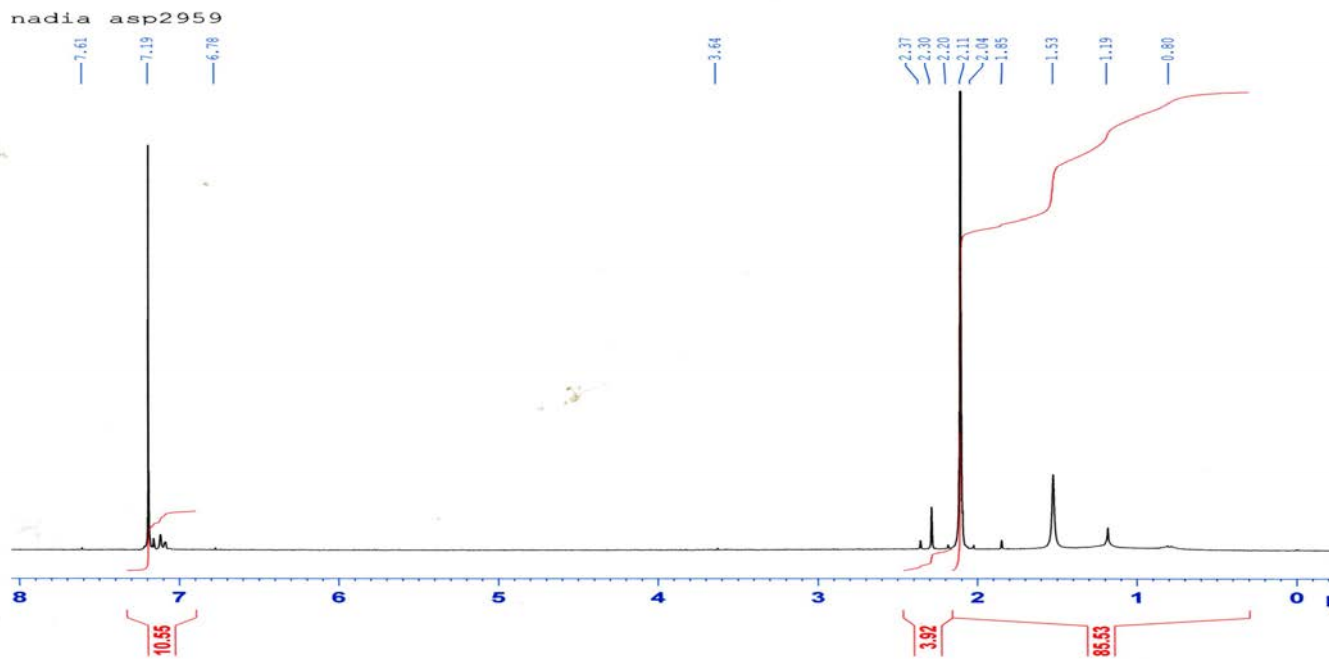
Les résultats trouvés sur la figure V.3 montrent qu'il y a apparition de deux grands signaux. Ces derniers correspondent aux deux espèces de protons de la molécule d'asphaltène :

- les protons aromatiques.
- les protons aliphatiques.

Les aires de ces pics sont proportionnelles au nombre de protons.



a)

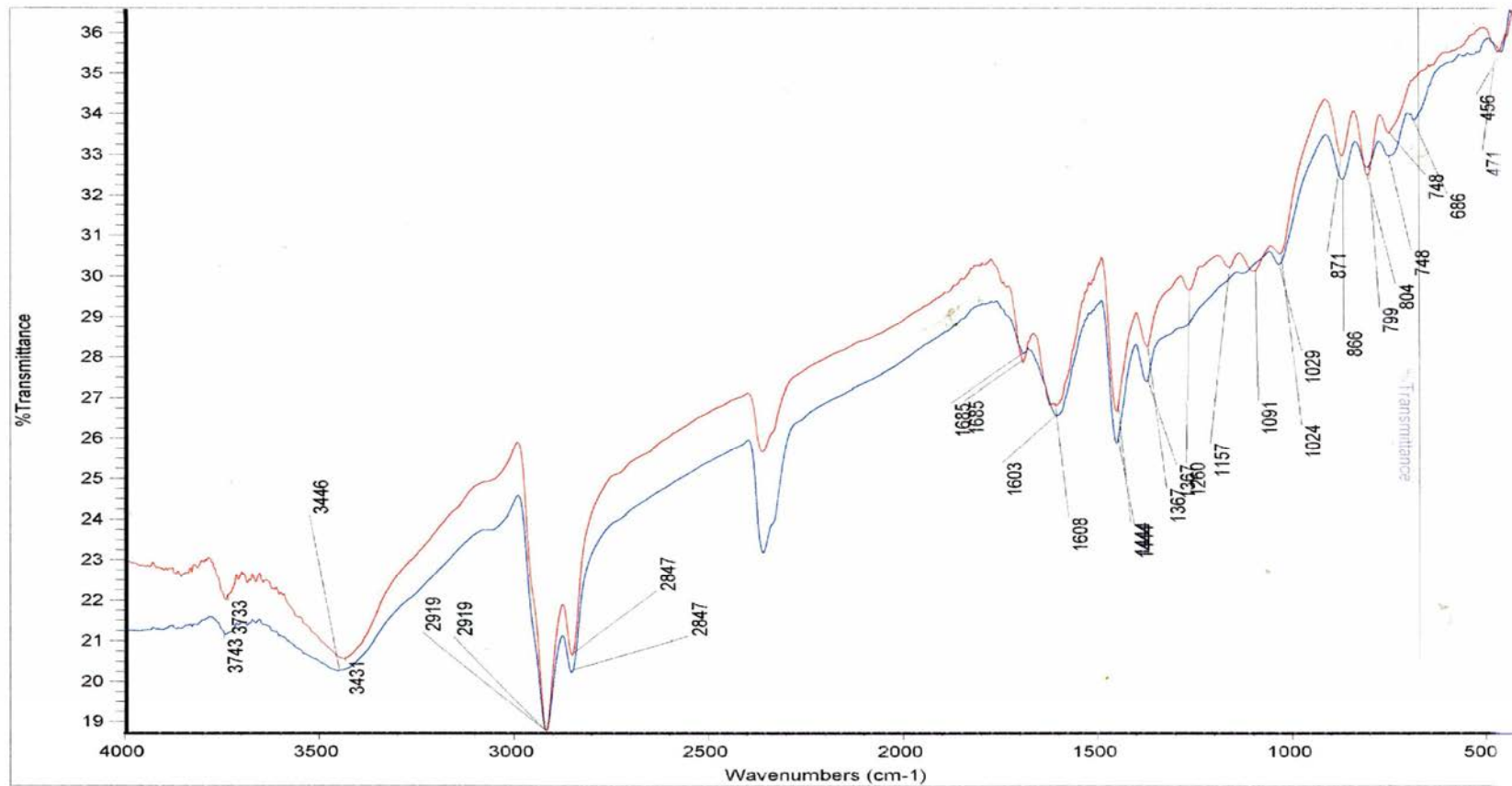


b)

**Figure V.3:** Spectre RMN des deux échantillons d'asphaltènes a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains

#### V.6.4. Caractérisation des asphaltènes par Infrarouge

Comme l'illustre le spectre FTIR dans la Figure V.4, la forte absorption de  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  aliphatiques symétriques et asymétriques des bandes situées à  $2850/1367\text{ cm}^{-1}$  et  $2920/1680\text{ cm}^{-1}$ , respectivement, indique que cet échantillon d'asphaltènes contient une grande partie de groupes  $\text{CH}_2$ . Toutefois, cet asphaltène contient également une partie importante de composés aromatiques et / ou des bandes  $\text{C} = \text{C}$ , comme l'illustre le pic d'absorption aux alentours de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Les deux spectres montrent une faible intensité de la bande dans la fourchette comprise entre  $3500$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$  indiquant la présence d'une petite quantité de groupes  $\text{NH}$  et  $\text{OH}$ . Les larges bandes allant de  $1700$  à  $1000\text{ cm}^{-1}$  suggèrent que cet échantillon d'asphaltènes peut avoir différents groupes fonctionnels. Des pics de différentes intensités sont observés dans les deux échantillons à  $1260\text{ cm}^{-1}$  et qui peuvent être attribués à la vibration de la bande carbonyle  $\text{CO}$  du groupe ester. Néanmoins, ce pic peut être un groupe éther ou amine aromatique également. Enfin, un pic de groupe sulfoxyde apparaît pour les deux fractions aux alentours de  $1030\text{ cm}^{-1}$  avec différentes intensités en accord avec les résultats de l'analyse élémentaire. Ces groupes fonctionnels entre  $1000$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  sont susceptibles de former des liaisons hydrogène.



## CHAPITRE VI :

### DETERMINATION DU SEUIL DE FLOCCULATION DES ASPHALTENES (SF)

#### VI.1. Introduction

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour déterminer le seuil de floculation des asphaltènes<sup>197</sup>. Ce dernier est défini comme étant la quantité minimale d'un certain flocculant qu'il faut ajouter à une quantité déterminée de produit pétrolier, pour provoquer le début de la floculation.

Bien que le seuil de floculation se détermine le plus souvent à l'aide du n-heptane, il varie avec la nature de l'agent flocculant. D'autres paramètres peuvent influencer le seuil de floculation. On cite : l'origine du brut et le changement de la composition par ajout d'additifs.

- Il existe un seuil de concentration au-delà duquel, les molécules s'agrègent et précipitent.
- l'irréversibilité de ce processus est fonction du volume d'agent précipitant ou "flocculant" ajouté et du temps ; au seuil de la floculation, l'ajout d'un volume V de solubilisant est compensé par l'ajout d'un volume xV de flocculant, x étant une constante de proportionnalité.
- les solvants ont été classés en fonction de leur pouvoir solubilisant. Le rôle primordial des maltènes a été mis en évidence. Ainsi 1 cm<sup>3</sup> de résine est 100 fois plus solubilisant qu'un cm<sup>3</sup> de benzène.

Dans ce travail, le seuil de floculation est déterminé par une méthode optique à l'aide d'un spectromètre UV Visible. Nous avons étudié les différents paramètres qui influent sur le seuil de floculation des asphaltènes, comme : la nature du diluant, l'origine des asphaltènes, et l'ajout d'additifs. Dans cette dernière partie, l'influence de la concentration et de la structure du liquide ionique ont été discutées. Les résultats sont présentés sur les figures ci-dessous.

#### VI.2. Résultats et discussions

Le seuil de floculation des asphaltènes dans le pétrole brut ou dans un mélange pétrole brut-toluène ou cyclohexane peut être provoqué par des ajouts d'un flocculant tel que n-heptane. La floculation induit des changements de structure de la solution et la déposition d'une partie d'asphaltènes.

Le seuil de floculation correspond au changement de pente observé sur la courbe de l'intensité de la lumière en fonction de la quantité de n-heptane ajouté.

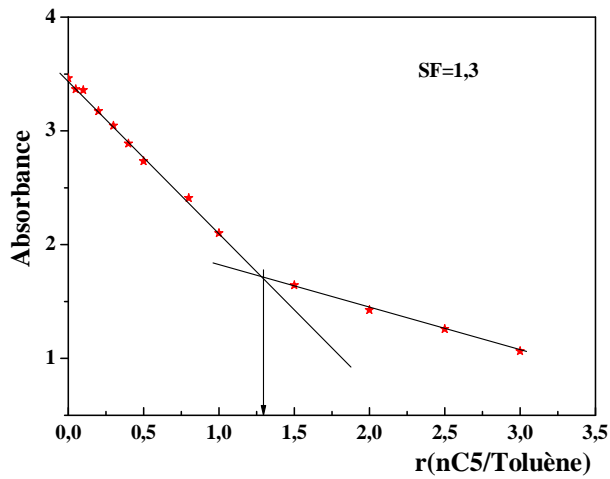


Figure (a)

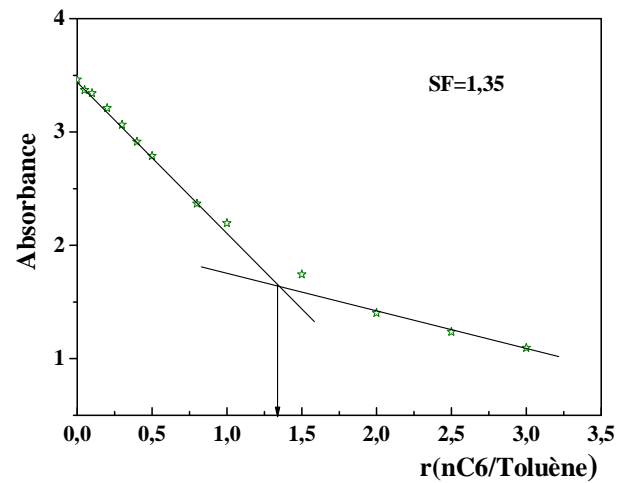


Figure (b)

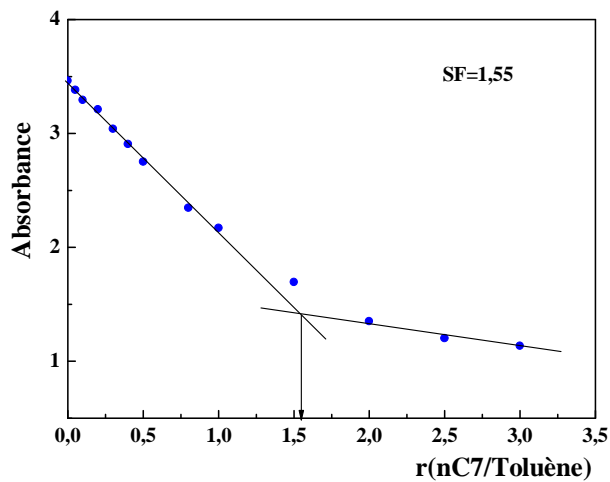


Figure (c)

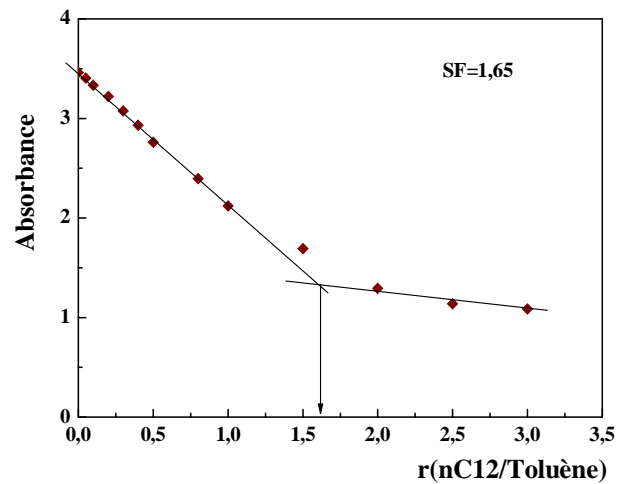


Figure (d)

**Figure VI.1 :** Seuil de floculation des asphaltènes du brut Algérien en fonction de la taille du floculant [a : (nC5/toluène) ; b : (nC6/toluène) ; c : (nC7/toluène) et d : (nC12/toluène)].

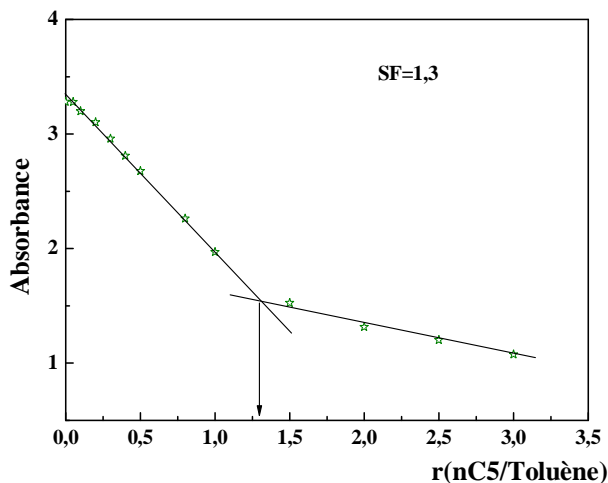


Figure (a)

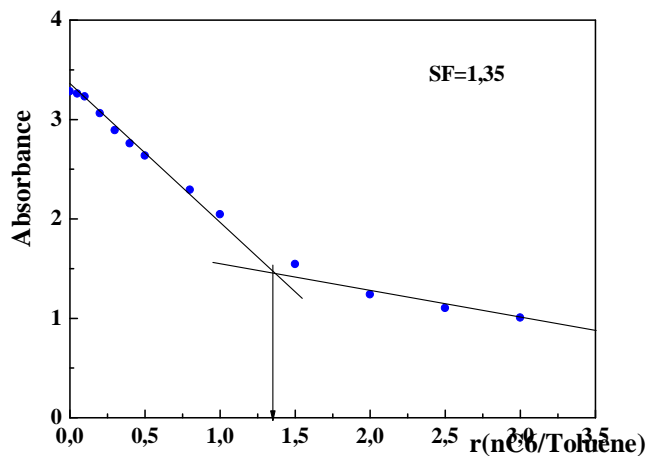


Figure (b)

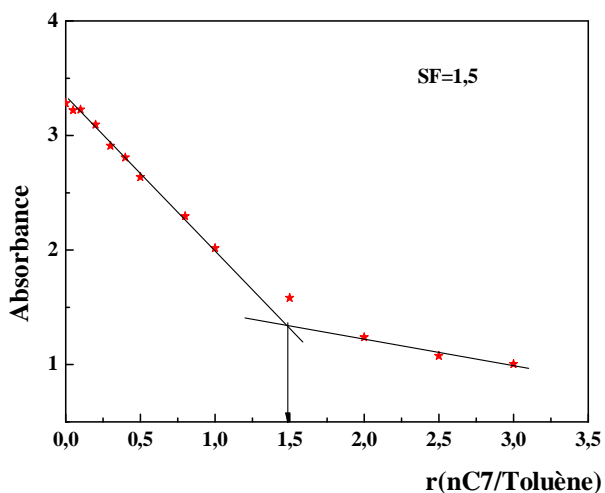


Figure (c)

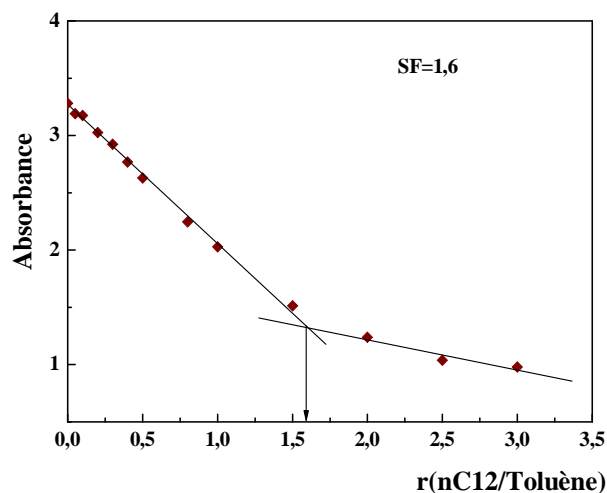
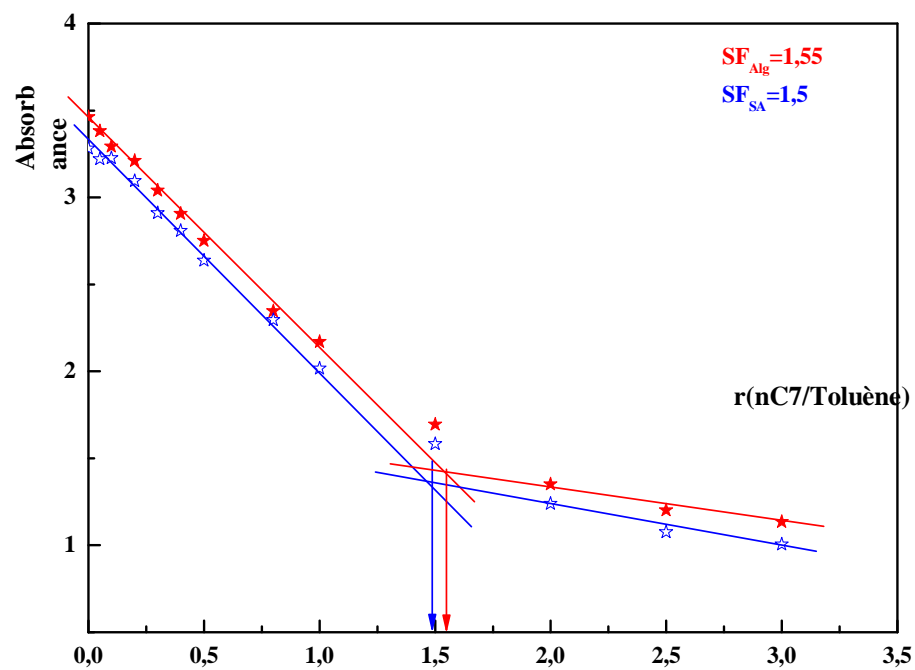


Figure (d)

**Figure VI.2 :** Seuil de floculation des asphaltènes du brut Sud Américain en fonction de la taille du floculant [a : (nC5/toluène) ; b : (nC6/toluène) ; c : (nC7/toluène) et d : (nC12/toluène)]



**Figure VI.3 :** Seuils de floculation en fonction de l'origine des asphaltènes : \* Asphaltène du brut Algérien ; \* Asphaltènes du brut Sud Américain



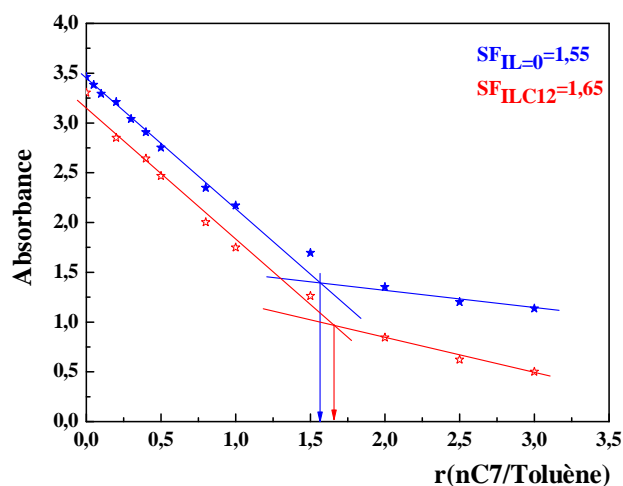


Figure (a)

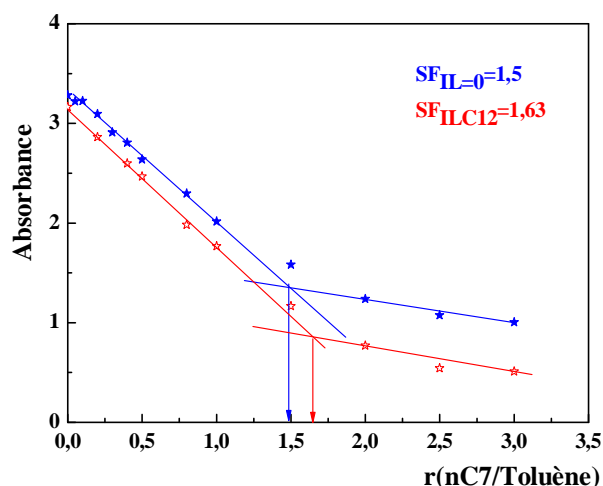


Figure (b)

**Figure VI.4 :** Seuil de floculation des asphaltènes en présence du liquide ionique ILC12  
 a : Asphaltènes du brut Algérien ; b : Asphaltènes du brut Sud Américain dans le n-heptane ( $\lambda = 300$  nm et  $IL/asp=2$ ).

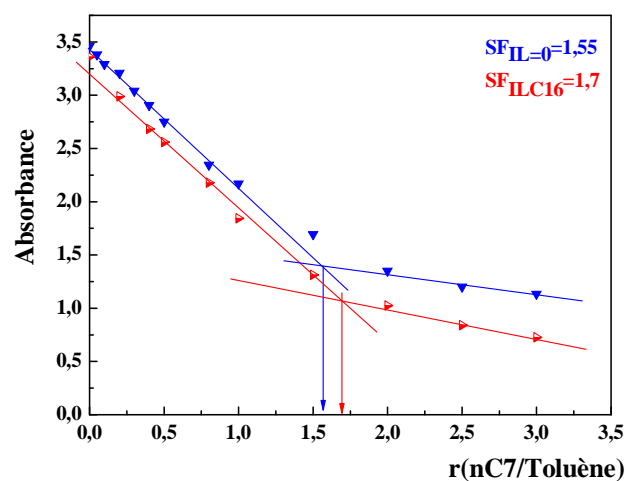


Figure (a)

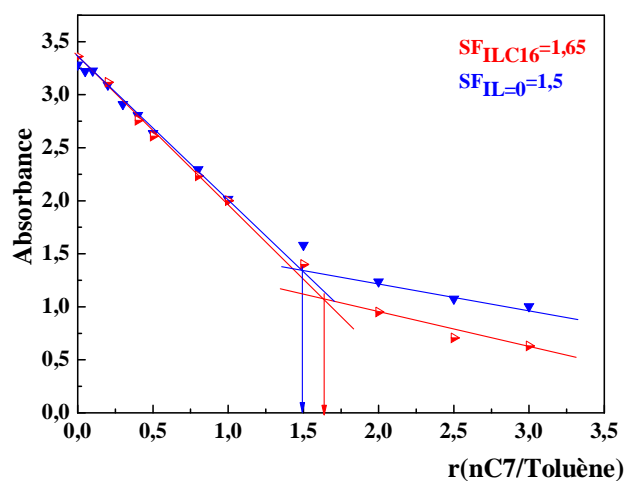


Figure (b)

**Figure VI.5 :** Seuil de floculation des asphaltènes en présence du liquide ionique ILC16  
 a : Asphaltènes du brut Algérien ; b : Asphaltènes du brut Sud Américain dans le n-heptane ( $\lambda = 300$  nm et  $IL/asp=2$ ).

Les courbes présentées dans les figures VI.1 à VI.5 permettent de situer le seuil de floculation des asphaltènes Algériens et Sud Américains. A la lumière des résultats obtenus, il a été constaté que pour des rapports (n-alcane/toluène) inférieurs au seuil de floculation, l'absorbance de la lumière décroît du fait de la dilution par les n-alcane ( $nC_5$ ,  $nC_6$ ,  $nC_7$ ,  $nC_{12}$ ). Après le seuil de floculation, l'absorbance diminue moins vite avec l'ajout d'alcane ce qui s'explique par l'agrégation des asphaltènes en solution.

Le passage du seuil de floculation correspond à la séparation des asphaltènes en deux phases. La phase solvatée existe déjà avant le seuil ; la phase compacte apparaît au seuil de floculation. Cette seconde phase est généralement appelée *floculée* ou *insoluble*. Au fur et à mesure de la baisse de la qualité du solvant au-delà du seuil de floculation, la proportion d'asphaltènes floculés croît au détriment de la phase soluble. Dans un excès d'heptane (30 volumes, pour la norme AFNOR T60-115), tous les asphaltènes précipitent.

Les résultats obtenus pour les deux solutions d'asphaltènes Algériens et Sud Américains, montrent que le seuil de floculation varie avec la nature de l'agent floculant (figures VI.1 et VI.2). Dans la série des alcanes, le seuil de floculation augmente du pentane au dodécane, Pour un solvant ayant un nombre de carbone élevé ( $nC_{12}$ ), nous avons besoin d'une quantité plus grande ( $nC_{12}/\text{toluène} = 1.65$ ) pour les asphaltènes Algériens et 1.6 pour les asphaltènes Sud Américains) pour que la floculation commence, alors que pour le  $nC_5$ , ce rapport est réduit à 1.3. Ces résultats sont en accord avec la littérature<sup>12,25</sup>. Il a été remarqué aussi que le seuil de floculation varie légèrement avec la nature des asphaltènes (origine du brut) (figure VI.3).

Les figures VI.4 et VI.5 montrent les activités des stabilisants (ILC12 et ILC16) à différents rapports de ( $nC_7/\text{toluène}$ ). Les résultats montrent qu'en présence d'additifs (inhibiteurs [ILC12 et ILC16], le début de la floculation des asphaltènes est retardé et que l'activité de ces liquides ioniques augmente de  $ILC12 < ILC16$ .

Il a été montré que les mesures de l'absorbance de la lumière peuvent être utilisées pour détecter le seuil de floculation, et permettent de suivre le processus de floculation des asphaltènes en fonction de la quantité et la qualité de solvant floculant. La proportion d'asphaltènes dans la phase floculée augmente avec l'ajout d'heptane. Dans un solvant peu visqueux comme les mélanges de toluène et d'heptane), ces agrégats compacts et de grande taille peuvent sédimenter. L'étude des asphaltènes en solution dans des solvants modèles, comme les mélanges de toluène et d'heptane, constitue une simplification expérimentale du système complexe qu'est le fluide pétrolier, une simplification qui se justifie a posteriori par la reconnaissance de similarités entre les deux systèmes.

### **VI.3 Conclusion**

Le seuil de floculation des asphaltènes renseigne sur la stabilité du brut. Les résultats ont montré que les deux huiles brutes sont très similaires. Des seuils de floculation d'environ 1,5 et 1.55 (rapport de volumes n-heptane/toluène) ont été observés pour le brut Sud Américain et le brut Algérien respectivement. La présence de liquides ioniques [ILC12] et [ILC16] déplacent légèrement le début de floculation vers des valeurs plus élevées. Nous pouvons affirmer que les additifs n'influent pas sur la thermodynamique des processus de floculation d'une manière significative.

## CHAPITRE VII

### ETUDE DES PROPRIETES COLLOÏDALES ET LA CINETIQUE D'AGREGATION

#### PAR LA METHODE DE LA DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE

#### AVEC ET SANS ADDITIFS (LIQUIDES IONIQUES)

##### VII.1. Introduction

La DLS est un outil puissant pour étudier la nature colloïdale du pétrole brut, des fractions lourdes de pétrole, et des solutions d'asphaltènes. Divers régimes d'agrégation d'asphaltènes dans le pétrole brut ont fait l'objet d'études par DLS.

Plusieurs études ont été réalisées pour déterminer les dimensions des agrégats d'asphaltènes par la technique de diffusion de la lumière<sup>111, 298-300</sup>. La technique de la diffusion dynamique de la lumière a été largement utilisée pour étudier la cinétique d'agrégation des asphaltènes et la croissance des agrégats en fonction du temps ; son avantage c'est qu'elle ne nécessite pas de manipulation des échantillons. Mais ceux-ci doivent être suffisamment dilués et elle ne peut mesurer que les propriétés correspondant à une certaine distribution de la taille des micelles. À l'heure actuelle, le mécanisme d'agrégation des asphaltènes n'est pas très bien compris. Sa complexité est due principalement au fait que les asphaltènes ne sont pas des molécules, c'est une fraction du pétrole brut, composée par différents types de molécules insolubles dans la paraffine. Par ailleurs, la nature colloïdale des asphaltènes dépend de la source du pétrole brut, du diluant utilisé, de la teneur en asphaltènes et de la procédure utilisée pour la précipitation de celles-ci.

Les études cinétiques de floculation ont été réalisées à l'aide de l'appareil décrit dans la partie expérimentale (figure XI.6). Avec cet appareil, il est possible de mesurer la transmission de la lumière en fonction du temps et le diamètre des particules des asphaltènes agrégés par l'ajout de n-heptane à différents rapports volumique avec le toluène.

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

En effet, il a été récemment démontré<sup>301</sup> que l'agrégation des asphaltènes dépend essentiellement du rapport floculant / solvant. Dans ce travail, nous avons étudié le phénomène d'agrégation et de floculation des asphaltènes en tenant compte de plusieurs paramètres à savoir:

- 1- Influence du rapport (nC<sub>7</sub>/toluène) sur la floculation des asphaltènes.
- 2- Influence de la nature de l'huile utilisée (lourde ou légère).
- 3- Influence de la concentration des asphaltènes dans la solution.
- 4- Influence de l'ajout d'un additif sur la floculation des asphaltènes.

Deux solutions d'asphaltènes (Algériens) et (Sud Américains) ont été préparées dans le toluène puis titrées avec le n-heptane, à cinq taux de dilution allant de 1: 1 à 3 :1 (rapport volumique)

Nous avons effectué deux types de mesures :

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

Nous avons comparé les différents résultats entre un brut lourd Sud Américain qui contient 10% d'asphaltènes et un brut léger Algérien qui contient 0,75% d'asphaltènes.

Une étude détaillée sur l'inhibition du phénomène de floculation et de précipitation des asphaltènes par les liquides ioniques de nature différente a été entreprise dans ce travail. Les points suivants ont été examinés :

- Influence de la quantité de floculant sur la floculation et la précipitation des asphaltènes.
- Influence de la concentration sur l'inhibition de la floculation et sur la croissance de la taille des particules.
- Influence de la longueur de la chaîne alkyle du cation sur la floculation et sur la croissance de la taille des particules.
- Influence des substituants présents sur le cation sur la floculation et sur la croissance de la taille des particules.
- Influence du contre ion (Cl ou Br) sur la floculation et sur la croissance de la taille des particules.
- Influence de la nature du cation sur la floculation et sur la croissance de la taille des particules.

## VII.2. Résultats et discussions

### VII.2.1. Etude de la floculation en absence de liquide ionique

Les figures que nous allons présenter montrent les résultats d'une étude cinétique d'agrégation des asphaltènes et les tailles moyennes des agrégats présents en solutions après ajout de n-heptane.

Dans cette étude, les mesures ont été effectuées immédiatement après l'addition de n-heptane aux échantillons cités plus haut.

Les courbes cinétiques de la floculation représentent des propriétés très caractéristiques de chaque brut. Tous les résultats représentés ici ont été obtenus avec deux bruts, l'un (Sud Américain) contenant 10 % en poids et le deuxième (Algérien) contenant 0,75 % d'asphaltènes.

Les résultats sont illustrés dans les figures VII.1-VII.5.

#### VII.2.1.1. Influence de la quantité du flocculant

Les figures VIII.1 à VII.3 montrent une vue de l'intensité transmise et la croissance des particules d'asphaltènes en fonction du temps respectivement pour les asphaltènes Algériens et Sud Américains à différents volumes de n-heptane ajouté. La diminution de l'intensité de transmission de la lumière en fonction du temps est révélatrice de la dynamique de la formation des flocons qui sera traduite par la formation du dépôt.

D'après les résultats présentés, ces pétroles ont une cinétique de floculation extrêmement rapide. Le premier stade du processus d'agglomération correspondant à des agglomérats inférieurs à 200 nm n'a pas été observé.

Ces figures montrent que la quantité de n-heptane ajoutée augmente la vitesse d'agrégation et provoque la floculation des asphaltènes.

Les figures VIII.1 et VIII.3 montrent que pour une quantité de n-heptane en dessous du seuil de floculation  $[r(\text{nC7}/\text{toluène})]=1$ , l'intensité de la lumière n'évolue pas en fonction du temps ce qui montre qu'il n'y a pas d'agrégation et aucune particule mesurable n'a été détectée par l'analyseur.

Quand la quantité de n-heptane est proche du seuil de floculation  $[r(\text{nC7}/\text{toluène})]=1.5$ , la cinétique est très faible et l'agrégation progresse jusqu'à une taille très faible qui par fois n'est pas mesurable. Ces agrégats sont stables et n'évoluent presque pas avec le temps.

Pour des quantités de n-heptane ( $r=2, 2.2$  et  $2.5$ ) supérieures au seuil de floculation, la cinétique de la floculation évolue d'une manière proportionnelle avec la quantité de n-heptane ajoutée. De même la croissance des particules augmente avec la quantité du flocculant.

Par contre pour des quantités de n-heptane ( $r > 2.5$ ) très supérieurs au seuil de floculation, la cinétique d'agrégation est très rapide et se traduit immédiatement par la précipitation des particules d'asphaltènes. Dans ce cas, à partir d'un certain temps, l'étape de l'agrégation contrôlée par la diffusion n'apparaît pas. Ceci est dû à une très grande vitesse d'agrégation.

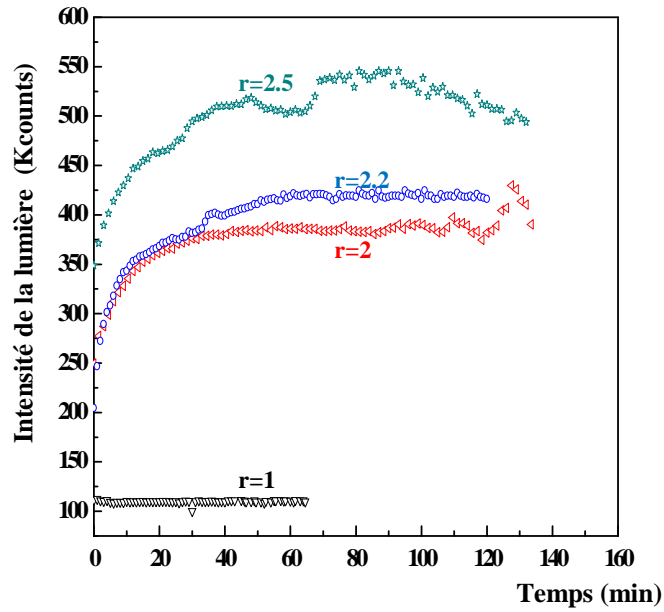


Figure (a)

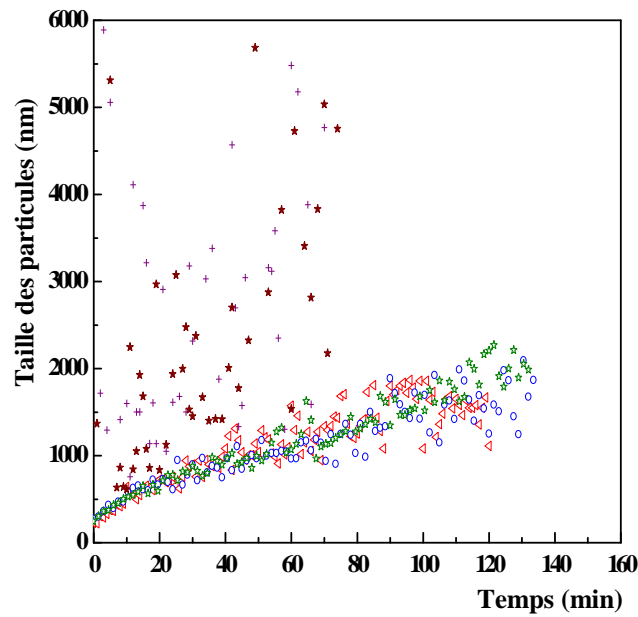


Figure (b)

**Figure VII.1 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction du rapport  $r(\text{nC7/toluène})$ : ( $\nabla$ ) $r(\text{nC7/toluène})=1$  ; ( $\triangleleft$ )  $r(\text{nC7/toluène})=2$  ; ( $\circ$ )  $r(\text{nC7/toluène})=2.2$  ; ( $\star$ )  $r(\text{nC7/toluène})=2.5$  ( $\pm$ ) $r(\text{nC7/toluène})=2.7$  ; ( $\star$ )  $r(\text{nC7/toluène})=3$**   
a : Intensité de la lumière en fonction du temps ; b : Croissance des particules en fonction du temps



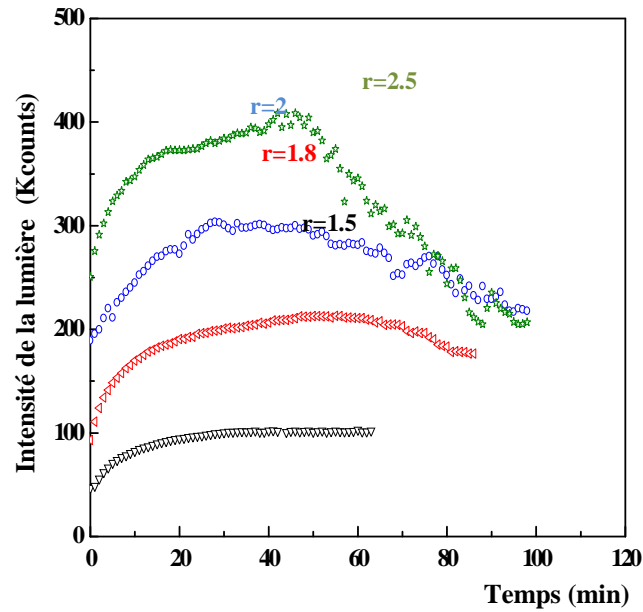


Figure (a)

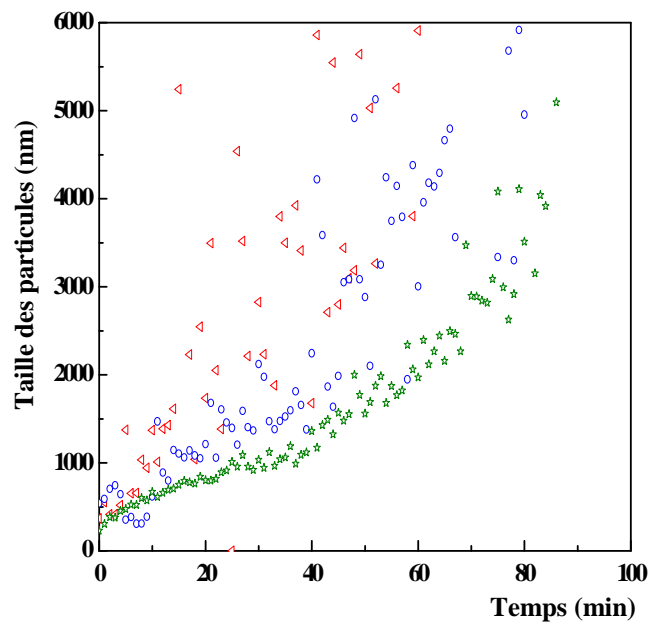


Figure (b)

**Figure VII.2 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américain) en fonction du rapport  $r$  (nC7/toluène):** ( $\nabla$ )  $r(\text{nC7/toluène})=1.5$  ; ( $\triangleleft$ )  $r(\text{nC7/toluène})=1.8$  ; ( $\circ$ )  $r(\text{nC7/toluène})=2$  ; ( $\star$ )  $r(\text{nC7/toluène})=2.5$ . a : Intensité de la lumière en fonction du temps ; b : Croissance des particules en fonction du temps

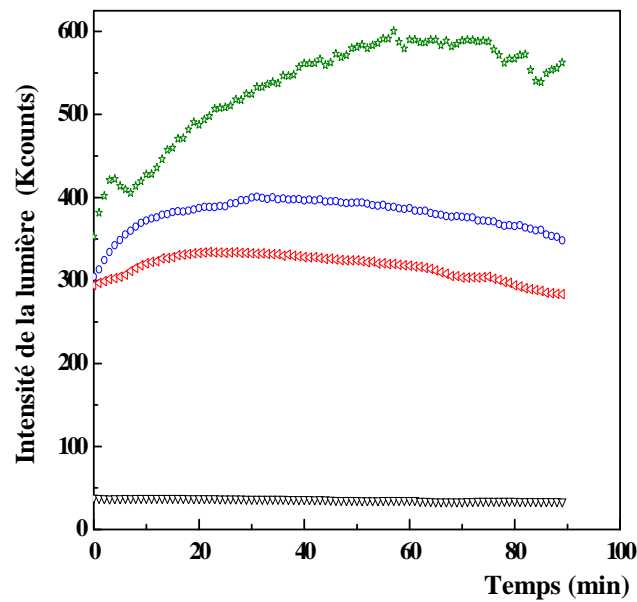


Figure (a)

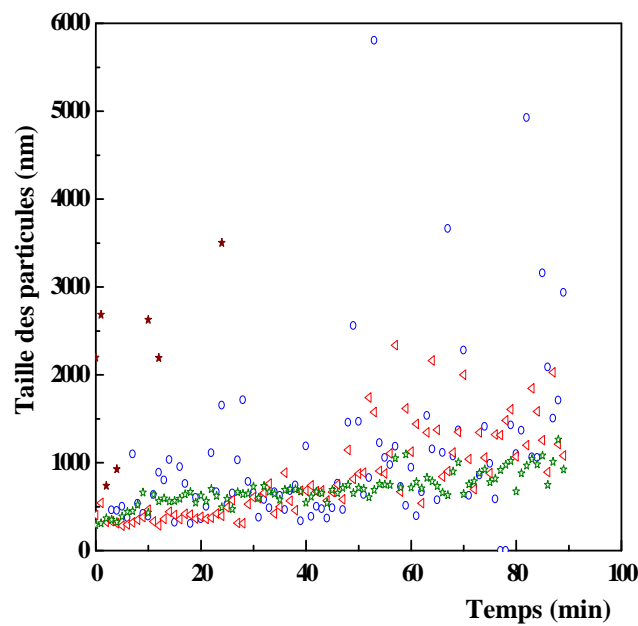


Figure (b)

**Figure VII.3 : Cinétique de la floculation des asphaltènes du brut (Sud Américain) en fonction du rapport  $r(\text{nC7}/\text{toluène})$ : ( $\nabla$ ) $r(\text{nC7}/\text{toluène})=1$  ; ( $\triangleleft$ ) $r(\text{nC7}/\text{toluène})=1.5$  ; ( $\circ$ ) $r(\text{nC7}/\text{toluène})=2$  ; ( $\star$ ) $r(\text{nC7}/\text{toluène})=2.5$  ; ( $\star$ )  $r(\text{nC7}/\text{toluène})=3$ . a : Intensité de la lumière en fonction du temps ; b : Croissance des particules en fonction du temps**

### VII.2.1.2 Influence de la teneur en asphaltènes

Les résultats de la cinétique de la floculation et de la distribution des tailles des particules d'asphaltènes en présence de n-heptane ( $r=2.5$ ) en fonction de la concentration en asphaltènes sont illustrés dans les figures **VII.4**. Ces figures présentent les résultats de la cinétique d'agrégation et la croissance des particules de deux échantillons issus d'un même brut Algérien à (0.25 et 0.5 g/l) dans le toluène. Les résultats montrent que la cinétique de la floculation ne dépend pas du contenu d'asphaltènes dans le brut (figure **VII.4a**), par contre, la taille des particules augmente avec la concentration en asphaltènes (figure **VII.4b**). Le diamètre moyen augmente proportionnellement à la concentration d'asphaltènes. Une évolution de la concentration d'asphaltènes équivaut à une augmentation du nombre de particules et une croissance du taux de floculation.

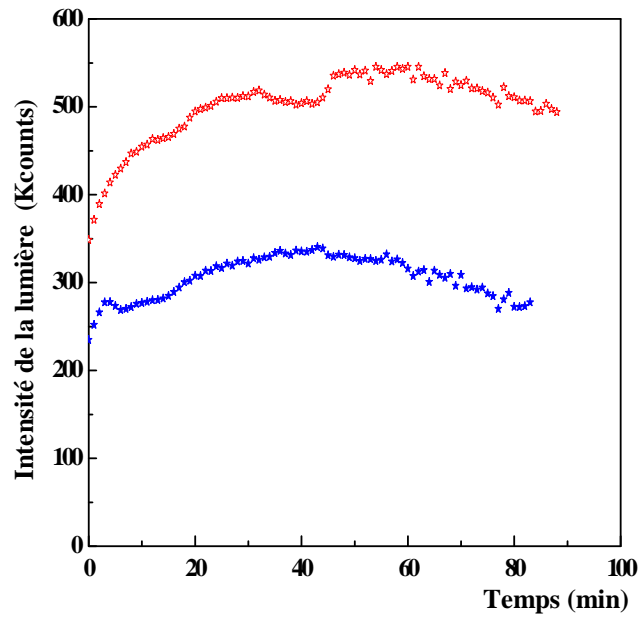


Figure (a)

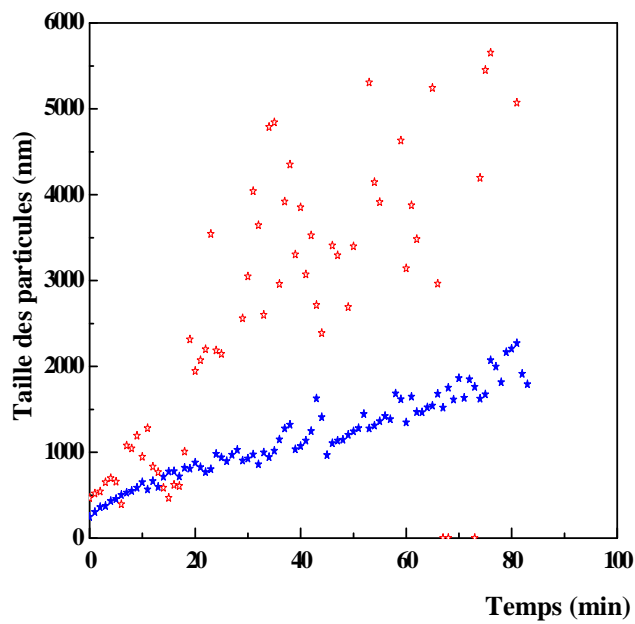


Figure (b)

**Figure VII.4 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration en asphaltènes pour  $r(nC_7/sol)=2,5$  ; ( $\ast$ ) 0.5g/l ( $\star$ ) 0.25g/l. a : Intensité de la lumière en fonction du temps ; b : Croissance des particules en fonction du temps**

### VII.2.1.3 Influence de l'origine des asphaltènes

La cinétique et le mécanisme de l'agrégation des asphaltènes diffèrent d'un brut à l'autre. Une importante question expérimentale posée par cette étude est de savoir si les asphaltènes générés par les différentes huiles (lourde et légère) sont similaires. Comme la masse molaire des particules d'asphaltènes a un rôle important dans l'ensemble de la masse moléculaire du pétrole, on s'attend à ce que les huiles avec une plus grande masse moléculaire devraient générer des molécules d'asphaltènes lourdes. À leur tour, ces molécules lourdes devraient avoir une grande structure chimique, et donc une grande taille des particules. Pour le vérifier, deux huiles ont été testées dans des conditions identiques à différents taux de dilution dans le n-heptane, à la pression atmosphérique, et une température ambiante.

Dans notre étude, les particules d'asphaltènes les plus petites ont été obtenues pour le pétrole Algérien qui a une teneur en asphaltènes de 0,75 % et une masse moléculaire de 1850 uma. Il est évident que les particules d'asphaltènes de cette huile sont très différentes de ceux observées avec les asphaltènes de l'huile Sud Américaine qui a une teneur en asphaltènes de 10% et une masse moléculaire de 1650 uma.

Dans le cas des asphaltènes issus du brut lourd (Sud Américain), la cinétique d'agrégation est plus sévère que celui des asphaltènes extraits du brut léger (Algérien) (figure **VII.5a**). La croissance des particules pour ce brut est très rapide par rapport aux asphaltènes Algériens. (Figures **VII.5b**)

En conclusion, et à la lumière des résultats obtenus, les phénomènes d'agrégation dépendent essentiellement du rapport solvant/floculant. Il s'ensuit que plus le rapport de dilution augmente, plus les micelles s'associent et ainsi les agglomérats formés augmentent la taille moyenne des particules d'asphaltènes, cette tendance se poursuit jusqu'à ce que toutes les micelles soient agglomérées et forment des particules les plus importantes possible. Enfin, la taille moyenne des particules d'asphaltènes augmente avec la teneur en asphaltènes d'un pétrole brut. La cinétique de la floculation dépend aussi de la nature du brut.

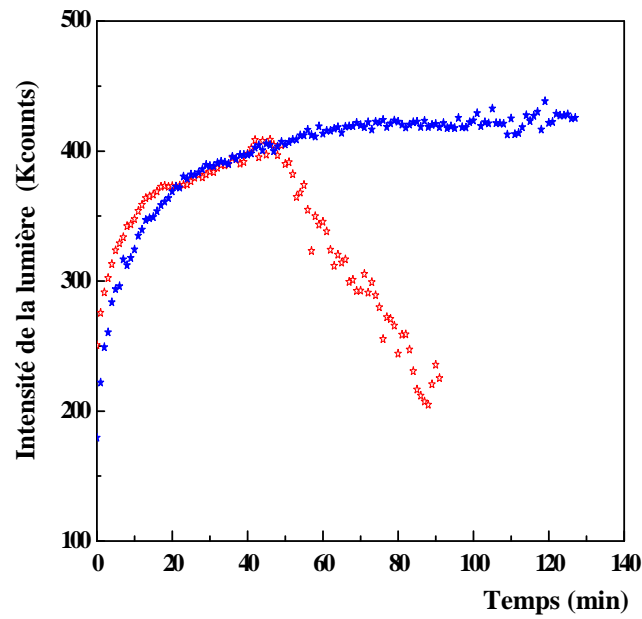


Figure (a)

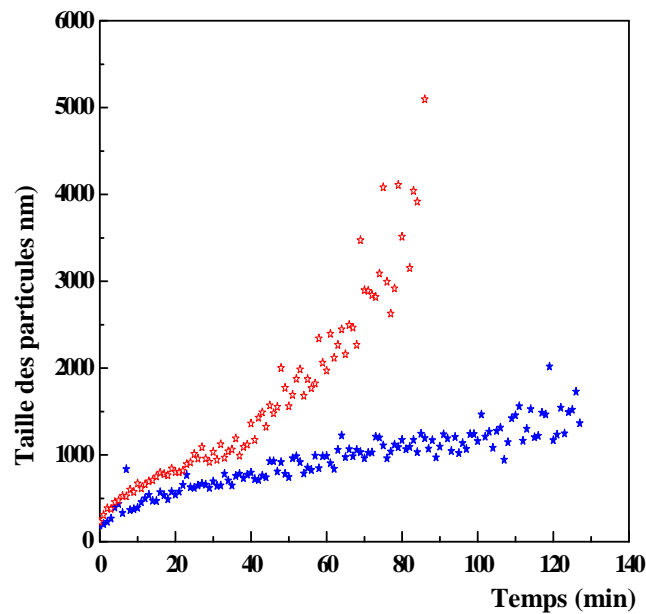


Figure (b)

**Figure VII.5 : Cinétique de la floculation en fonction de la nature des asphaltènes (origine) pour  $r(nC_7/sol)=2,5$  ; (★) Sud Américain (★) Algériens. a : Intensité de la lumière en fonction du temps ; b : Croissance des particules en fonction du temps.**

## VII.2.2. Etude de la floculation en présence d'additifs (liquides ioniques)

### VII.2.2.1 Introduction

Dans certains cas, et sous certaines conditions thermodynamiques, les colloïdes d'asphaltènes deviennent instables. Cependant, ils peuvent être stabilisés par des additifs comme des agents tensioactifs et des liquides ioniques.

Nous avons décrit l'influence des différents paramètres sur la floculation et la croissance des particules d'asphaltènes. Un grand nombre de problèmes engendrés par la croissance de ces particules sont liés à une caractéristique fondamentale de l'état colloïdal des asphaltènes et comment les molécules d'asphaltènes ont une forte auto-association pour donner lieu à des agrégats plus ou moins étendus<sup>302-304</sup>.

Vu le nombre croissant de problèmes techniques résultant de la floculation des asphaltènes, il est indispensable de développer de nouveaux additifs de dispersion. Des solutions d'agents tensioactifs et des composés aromatiques sont souvent utilisés<sup>2-14</sup> pour la stabilisation des asphaltènes. Les liquides ioniques sont une nouvelle classe de fluides ayant une capacité de dispersion potentielle<sup>14</sup>.

Dans ce travail, nous comparons les performances des liquides ioniques synthétisés dans notre laboratoire comme dispersants d'asphaltènes avec d'autres liquides ioniques commerciaux à savoir le bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium, le chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium et le nitrate de didécylodiméthylammonium. La longueur du groupe alkyle donne au liquide ionique un caractère tensioactif. Les propriétés chimiques des cations ont été modulées en introduisant une fonction alkyle, allyle et une fonction acide boronique.

Les anions ont été choisis pour donner au liquide ionique une acidité et une hydrophobie adéquate. Par conséquent, les liquides ioniques considérés peuvent avoir une vaste gamme de propriétés physiques et chimiques. En se basant sur un seul cation (imidazolium), on obtient des composés ayant un potentiel de dispersion. L'efficacité des dispersants devrait soit retarder le processus de floculation ou de modifier la thermodynamique ou le mécanisme de floculation. Dans le second cas, les propriétés physiques du précipité sont modifiées de manière à diminuer les effets nocifs de la floculation.

Une série de liquides ioniques a été testée comme additifs contre la floculation des asphaltènes dans le pétrole brut. Au cours de cette étude, plusieurs paramètres ont

été examinés. Nous avons étudié l'influence de la concentration de l'additif (liquide ionique), l'effet des substituants présents sur le cation, l'influence de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du cation, de la composition chimique du liquide ionique, du cation et du contre ions sur la floculation des asphaltènes en présence de n-heptane à différents taux de dilution.

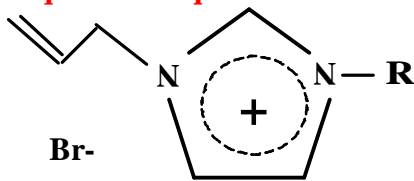
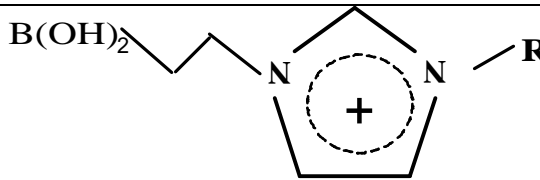
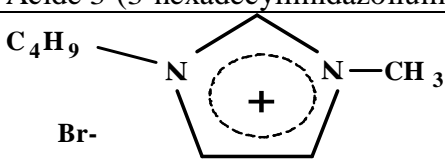
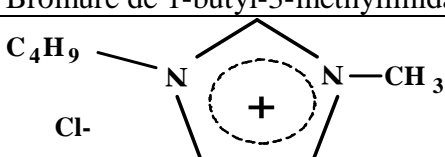
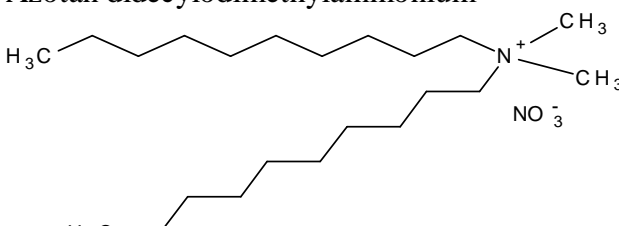
Les structures et les abréviations chimiques des liquides ioniques utilisés dans cette étude sont montrées dans le tableau VII.1 :

Tous ces liquides ioniques sont synthétisés au laboratoire sauf le [BMIMCl], [BMIM][Cl] et [ILX]. Ces derniers ont été achetés et utilisés sans purification.

Les différents résultats sont illustrés dans les figures VII.6 à VII.32 :



Tableau VII.1: Liquides ioniques utilisés dans cette étude

Liquides ioniques	R1	R2	Abréviation
<b>Liquides ioniques à base de cation imidazolium</b>			
 <p><b>Br-</b></p> <p><b>1-allyl-3-alkylimidazolium[Br]</b></p>			
Bromure de 1-allyl-3-méthylimidazolium	allyle	CH <sub>3</sub>	[ILC1A]
Bromure de 1-allyl-3-pentylimidazolium	allyle	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	[ILC5A]
Bromure de 1-allyl-3-octylimidazolium	allyle	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	[ILC8A]
Bromure de 1-allyl-3-décylimidazolium	allyle	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub>	[ILC10A]
Bromure de 1-allyl-3-dodécylimidazolium	allyle	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	[ILC12A]
Bromure de 1-allyl-3-hexadécylimidazolium	allyle	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	[ILC16A]
 <p><b>Br-</b></p> <p><b>Acide 3-(3-alkylimidazolium)-propylboronique</b></p>			
Acide 3-(3-méthylimidazolium)-propylboronique	B(OH) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	[ILC1]
Acide 3-(3-pentylimidazolium)-propylboronique	B(OH) <sub>2</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	[ILC5]
Acide 3-(3-octylimidazolium)-propylboronique	B(OH) <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	[ILC8]
Acide 3-(3-décylimidazolium)-propylboronique	B(OH) <sub>2</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	[ILC10]
Acide 3-(3-dodécylimidazolium)-propylboronique	B(OH) <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	[ILC12]
Acide 3-(3-hexadécylimidazolium)-propylboronique	B(OH) <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>	[ILC16]
 <p><b>Br-</b></p> <p><b>Bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium</b></p>			[BMIM][Br]
 <p><b>Cl-</b></p> <p><b>Chlorure de 1-butyl-3-méthylimidazolium</b></p>			[BMIM][Cl]
<b>liquides ioniques à base de cation ammonium</b>			
Azotan didécylodiméthylammonium			[ILX]
			

### **VII.2.2.2 Résultats et discussions**

#### **VII.2.2.2.1 Effet de la quantité du flocculant en présence du liquide ionique**

Généralement, l'excès de n-alcanes accentue la floculation et augmente la taille des agrégats présents dans la solution même en présence d'additifs. Néanmoins, pour un liquide ionique avec un radical alkyle supérieur à 10 carbones, la floculation est retardée et elle est éliminée pour les liquides ioniques possédant une chaîne alkyle de 16 carbones même avec un excès de n-heptane. Dans ce dernier liquide ionique, la taille moyenne des particules est presque négligeable inférieure à 20 nm pour le brut Algérien et de l'ordre de (100-150 nm) pour le brut Sud Américain.

#### **VII.2.2.2.2 Effet de la modification de la structure du liquide ionique (fonction présente sur le cation)**

La nature chimique du cation influe beaucoup sur le phénomène de la floculation des asphaltènes. Des recherches ont montré que des liquides ioniques à base de pyridinium sont moins efficaces que ceux à base de cation imidazolium<sup>14</sup>. Dans la présente étude, les résultats ont montré que le liquide ionique (ILC16) à base d'imidazolium avec une longueur de chaîne latérale suffisante (égale à 16 carbones) est plus efficace que celui à base d'ammonium (ILX) (figure VII.22 et VII.25).

Pour le même cation, l'augmentation de la polarité (ou, plus précisément, de l'acidité, dans la présente étude), renforce l'attraction des liquides ioniques aux asphaltènes grâce à l'interaction acide-base; Par conséquent, l'efficacité du liquide ionique sur la stabilisation des asphaltènes est augmentée. En effet, les alkyimidazolium propylboroniques sont des acides de Lewis, ils peuvent aisément faire l'objet d'une réaction acide-base quasi-irréversible en donnant son proton aux liaisons C = C et / ou groupes de base spécifiques aux asphaltènes. Cette interaction acide-base résulte dans la fixation du groupement acide boronique présent sur le cation du liquide ionique de manière irréversible aux asphaltènes et rend le liquide ionique très efficace comme stabilisateur d'asphaltènes. Pour cette raison, les liquides ioniques dérivés du cation imidazolium, porteurs d'une fonction acide boronique sont plus efficaces que ceux porteurs du groupement allyle comme les allylalkylimidazolium comme le montrent les figures (VII.6-VII.22).

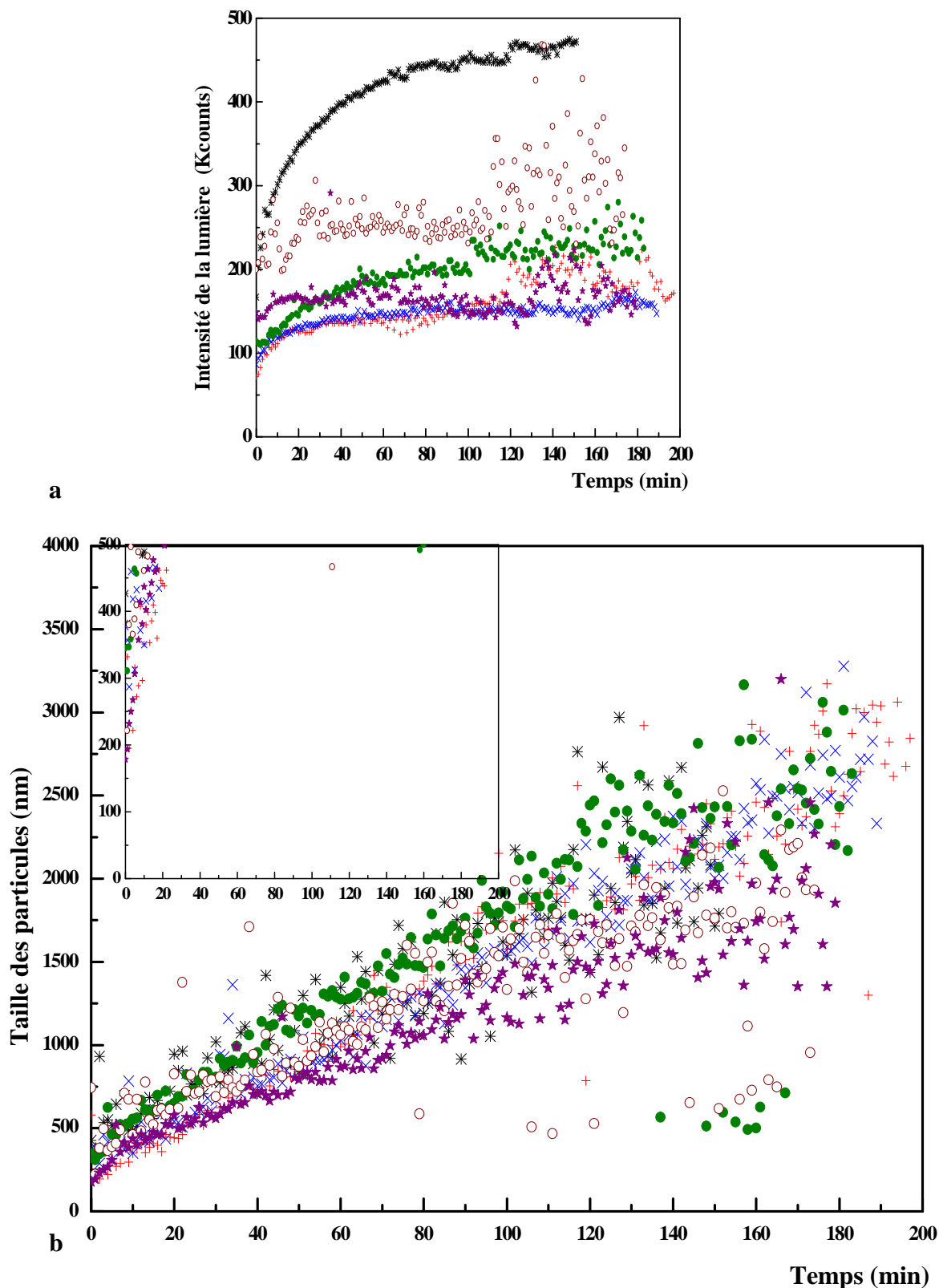
Dans les figures (VII.(8a, 13a, 14a, 16a, 17a et 18a), les courbes montrent une floculation dynamique relativement rapide en présence de liquides ioniques à base d'allylimidazolium même avec l'augmentation de la taille du radical alkyle jusqu'au nombre de carbone égal à 10. Cette tendance est due probablement à la formation des grands flocons, et une augmentation progressive dans la taille avec le temps. Par contre, dans le cas d'imidazolium porteurs de la fonction acide boronique, la cinétique d'agrégation est retardée à mesure que la taille du radical alkyle augmente (figures VII.(7, 9-15,19-22) ; pour n=16 carbones , la floculation est inhibée (figures VII.21a et VII.22a), et la taille moyenne des particules est négligeable (< 20 nm) (figures VII.21b et VII.22b).

### VII.2.2.2.3, Effet de la concentration du liquide ionique

Il est clair que le taux de dissolution d'asphaltènes en général croît avec une augmentation de la concentration du liquide ionique. Généralement l'augmentation de la concentration du liquide ionique influe sur la croissance des agrégats formés suite à l'ajout d'un flocculant. Les résultats présentés sur les figures (VII.6-VII.22) relatifs aux courbes de la cinétique de floculation et de la distribution de la taille des agrégats dans le mélange (asphaltène, toluène et heptane), montrent que l'augmentation de la concentration du liquide ionique améliore la dissolution des asphaltènes précipités dans les fluides et de ce fait, la croissance des agrégats d'asphaltènes est ralentie. La taille des agrégats est de plus en plus faible que la concentration du liquide ionique augmente; la précipitation d'asphaltènes se produit parce que la quantité d'additif qui est adsorbée n'est pas assez élevée pour couvrir totalement la surface des asphaltènes. En effet, dans certains cas (Figures VII.(17-22) , l'augmentation de la concentration n'influe pas beaucoup sur la croissance des particules et de ce fait sur l'efficacité du liquide ionique comme stabilisateur d'asphaltènes. Ces liquides ioniques (ILC12 et ILC16) demeurent efficaces même aux concentrations moins élevées (IL/asp)=2. Cela est dû au fait que ces liquides ioniques possèdent une chaîne hydrocarbonée suffisante pour assurer la couche stérique de stabilisation des asphaltènes.

Il est à noter que l'inhibition de la floculation des asphaltènes en présence d'additifs à base de liquides ioniques diffère d'un brut à un autre. Les concentrations minimales du liquide ionique pour l'inhibition complète d'asphaltènes diminuent successivement du brut Algérien au brut du Sud Américain.

• **Liquides ioniques ILC1A et ILC1**



**Figure VII.6 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC1A) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; (\*) (ILC1A/asp)=0 ; (+) (ILC1A/asp)=0.5 ; (x) (ILC1A/asp)=1 ; (●) (ILC1A/asp)=2 ; (○) (ILC1A/asp)=4 ; (\*) (ILC1A/asp)=8**

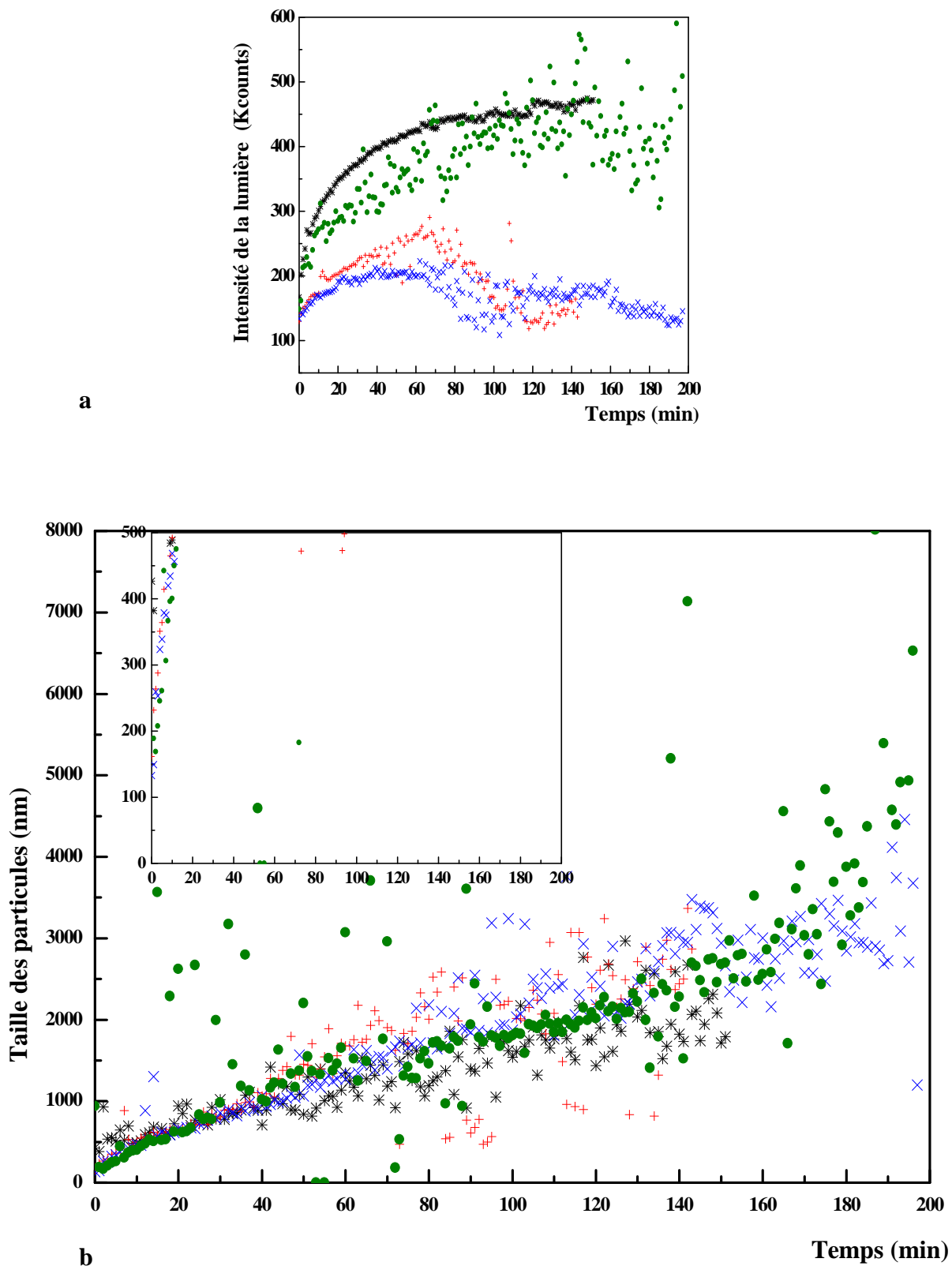


Figure VII.7 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC1) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; (\*) (ILC1/asp)=0 ; (+) (ILC1/asp)=1; (x) (ILC1/asp)=2 ; (●) (ILC1/asp)=4

• Liquides ioniques ILC5A ET ILC5

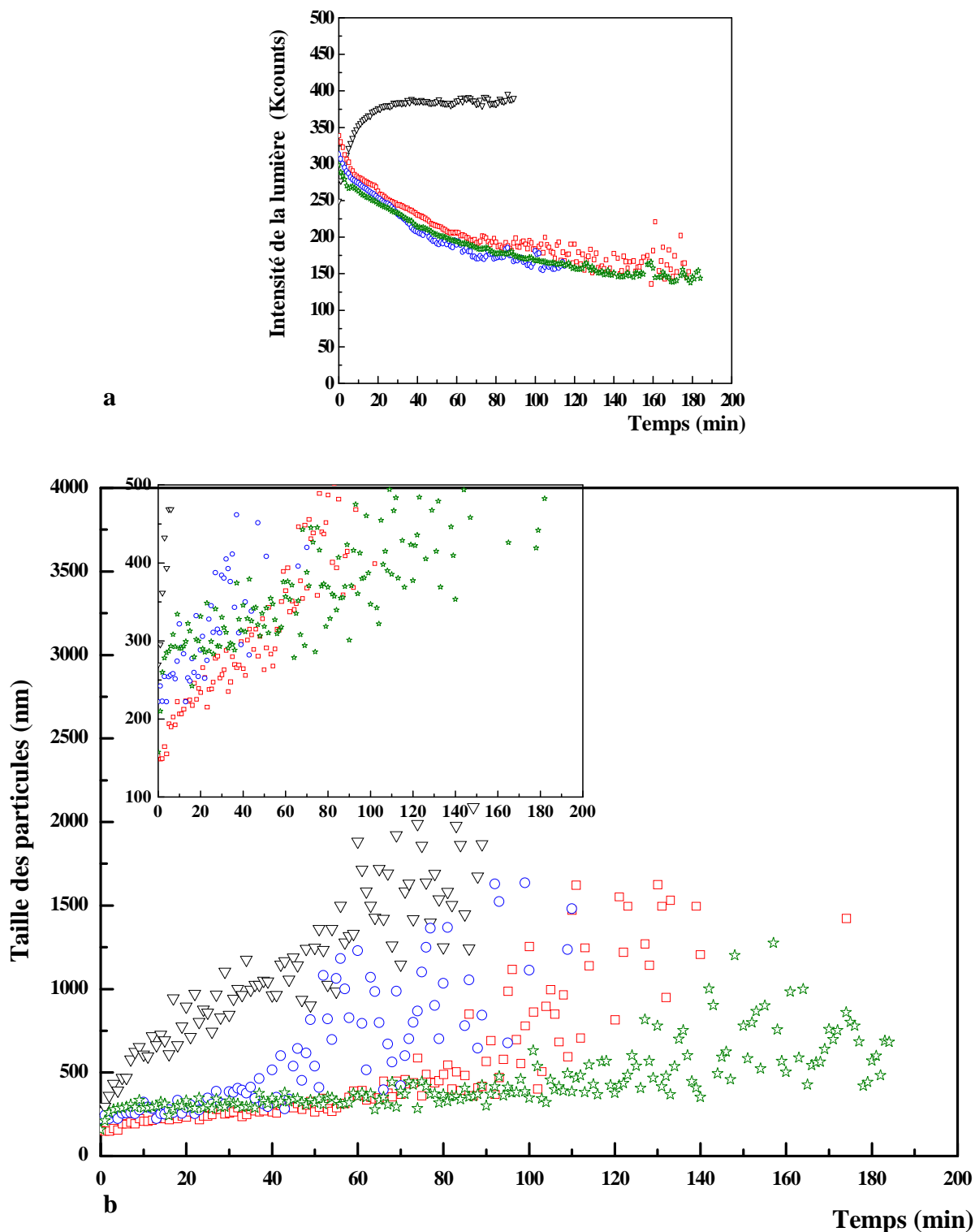


Figure VII.8 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC5A) ;  $r(nC7/sol)=2$  ;  $(\nabla)$  (ILC5A/asp)=0 ;  $(\square)$  (ILC5A/asp)=0.5 ;  $(\circ)$  (ILC5A/asp)=2 ;  $(\star)$  (ILC5A/asp)=4

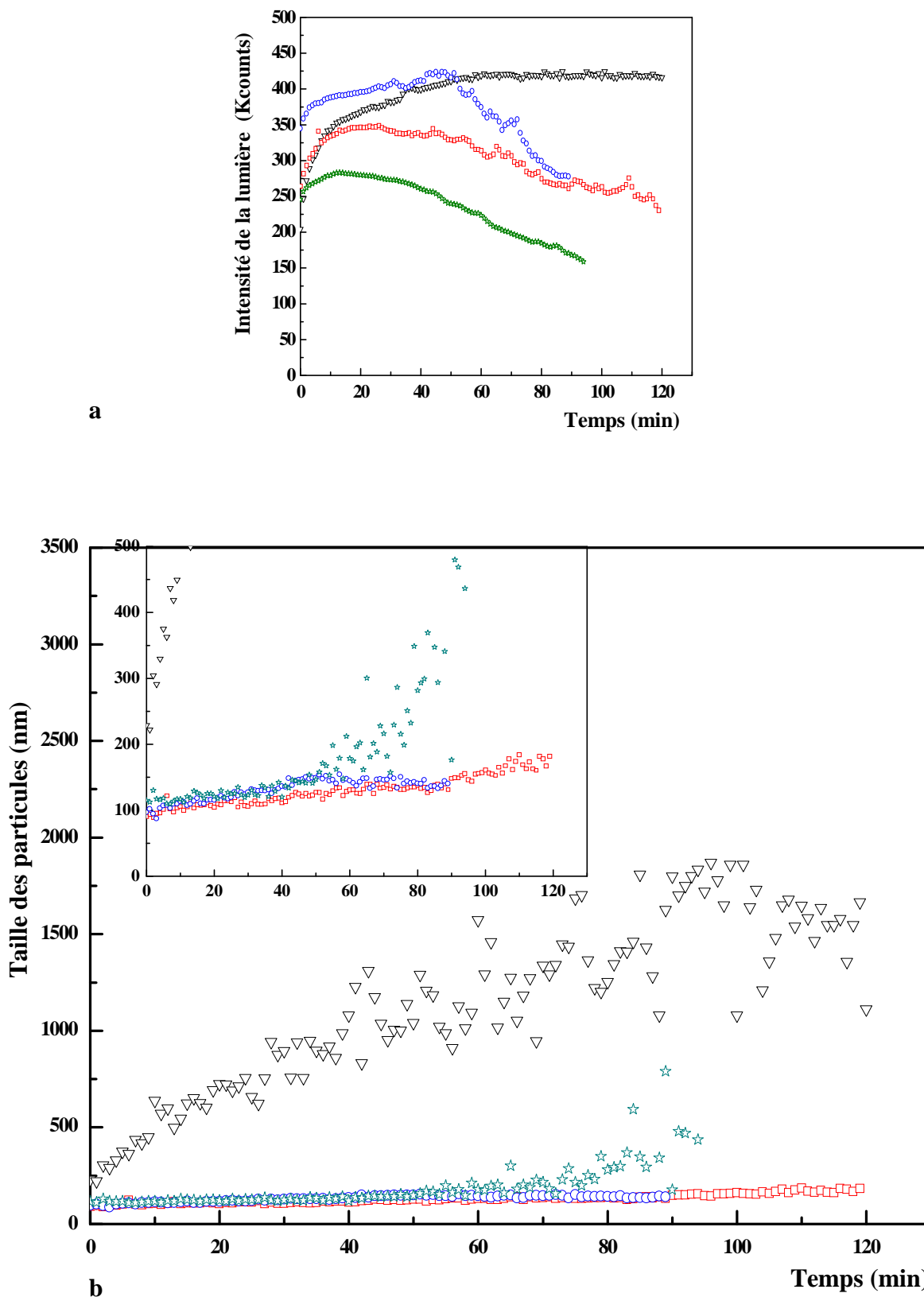


Figure VII.9 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC5) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; (▽) (ILC5/asp)=0 ; (◻) (ILC5/asp)=0.5 ; (○) (ILC5/asp)=1 ; (☆) (ILC5/asp)=2

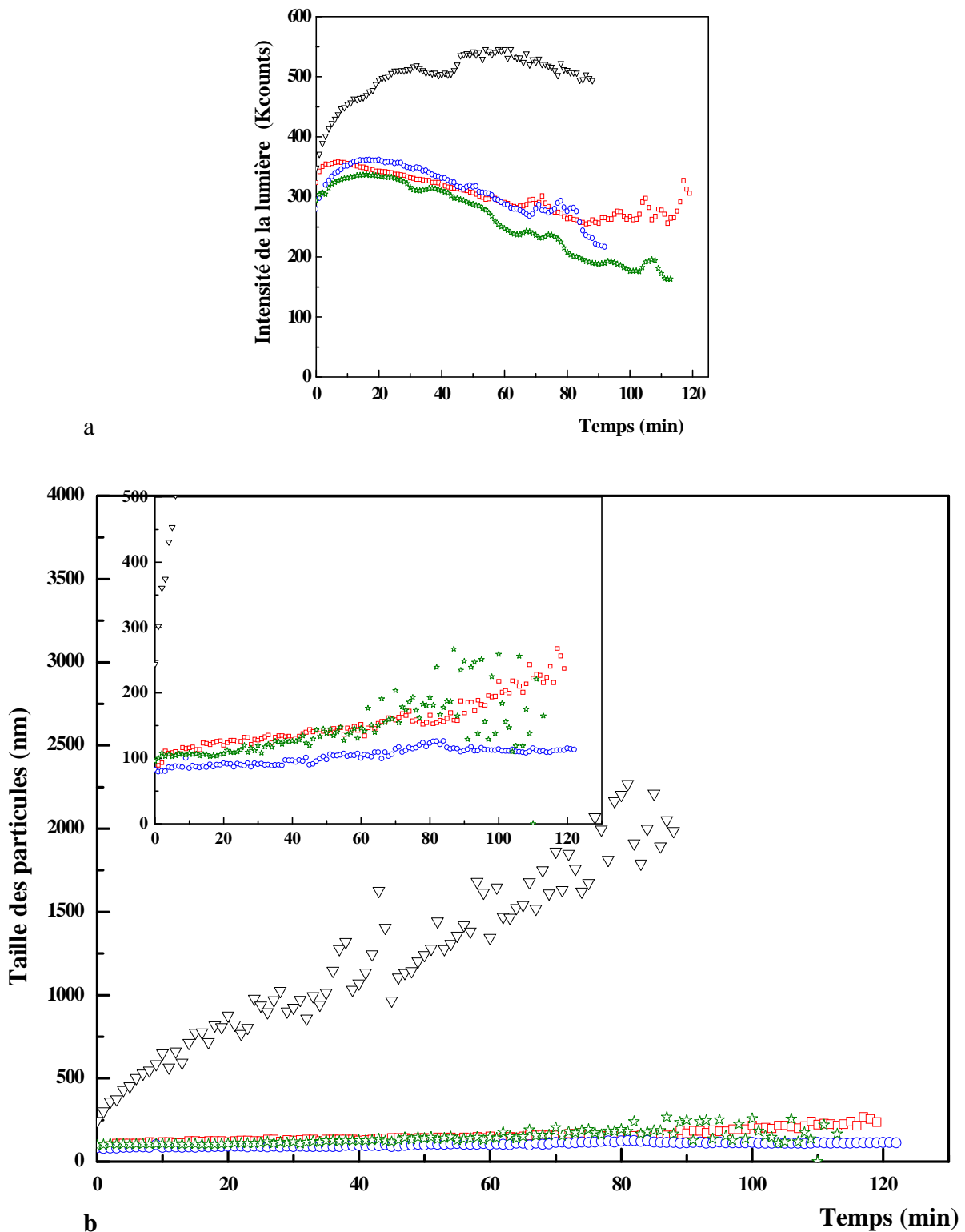


Figure VII.10 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC5) ;  $r(nC7/sol)=2.5$  ;  $\nabla$  (ILC5/asp)=0 ;  $\square$  (ILC5/asp)=0.5 ;  $\circ$  (ILC5/asp)=1 ;  $\star$  (ILC5/asp)=2



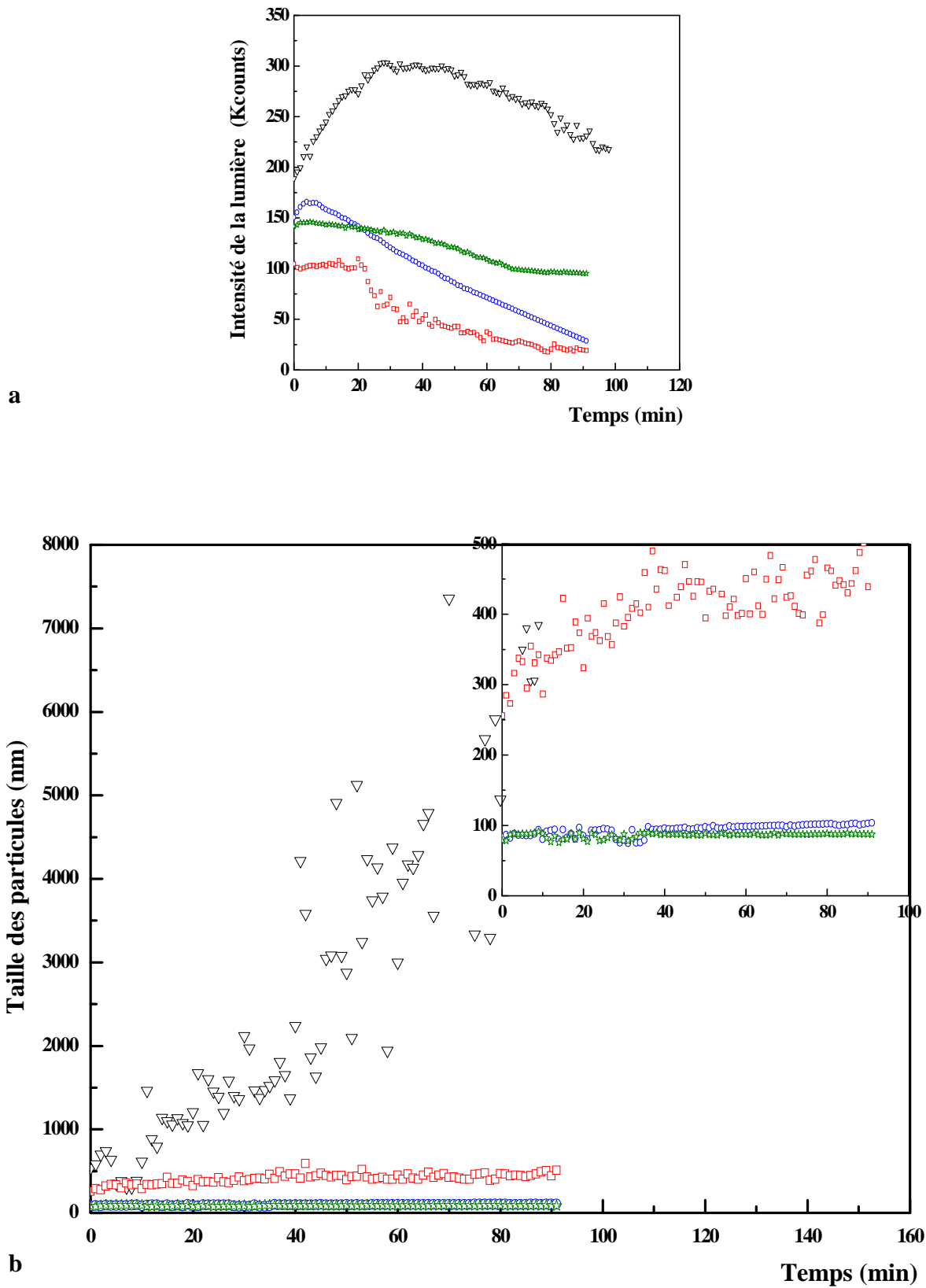


Figure VII.11 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américains) en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC5) ;  $r(nC7/sol)=2$  ;  $(\nabla)$  (ILC5/asp)=0 ;  $(\square)$ (ILC5/asp)=1 ;  $(\circ)$  (ILC5/asp)=2 ;  $(\star)$  (ILC5/asp)=4

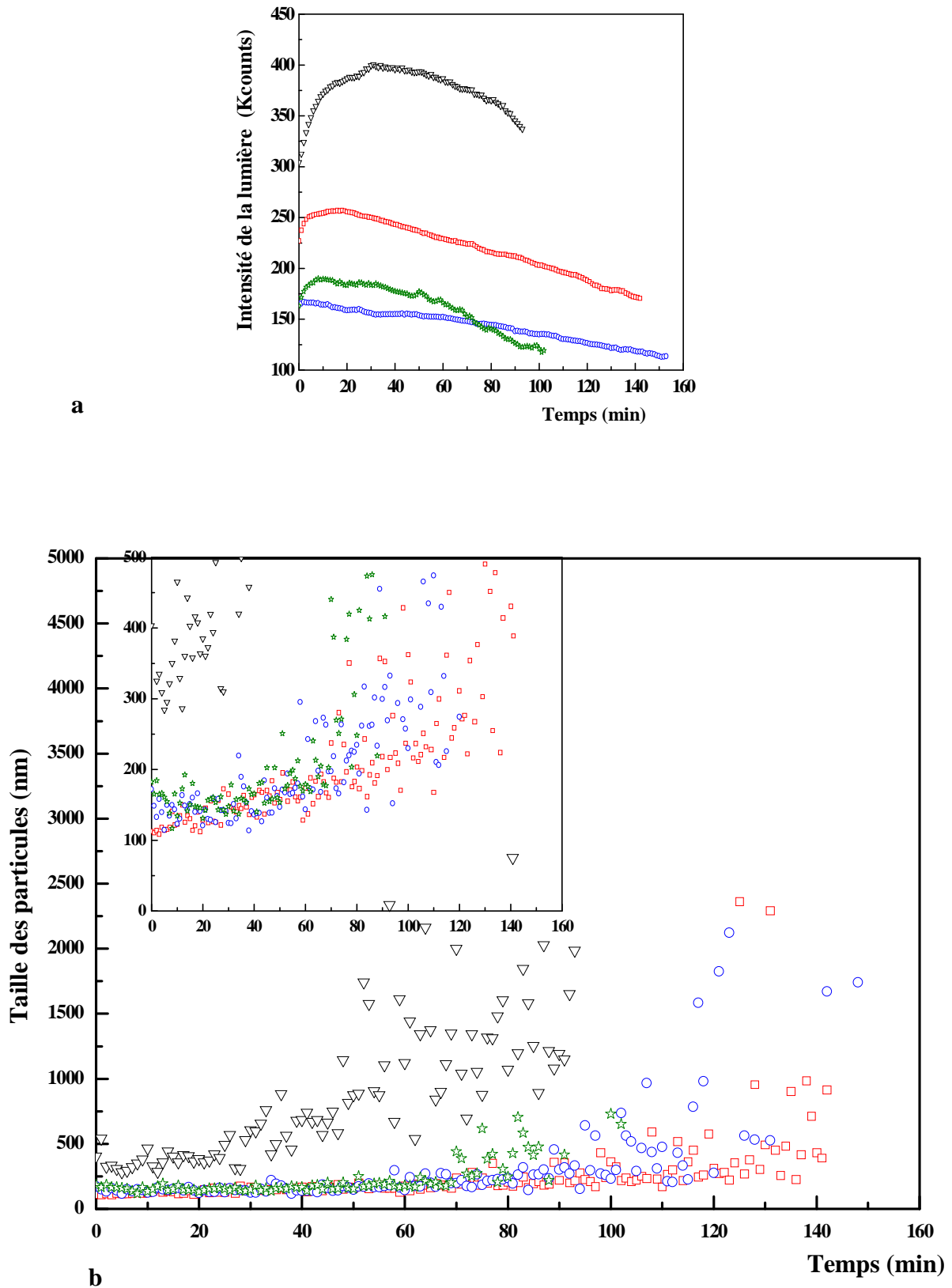


Figure VII.12 : Cinétique de la floculation des asphaltènes du brut (Sud Américains) en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC5) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; (▽) (ILC5/asp)=0 ; (◻) (ILC5/asp)=0.5 ; (○) (ILC5/asp)=1 ; (☆) (ILC5/asp)=2

- Liquides ioniques ILC8A et ILC8

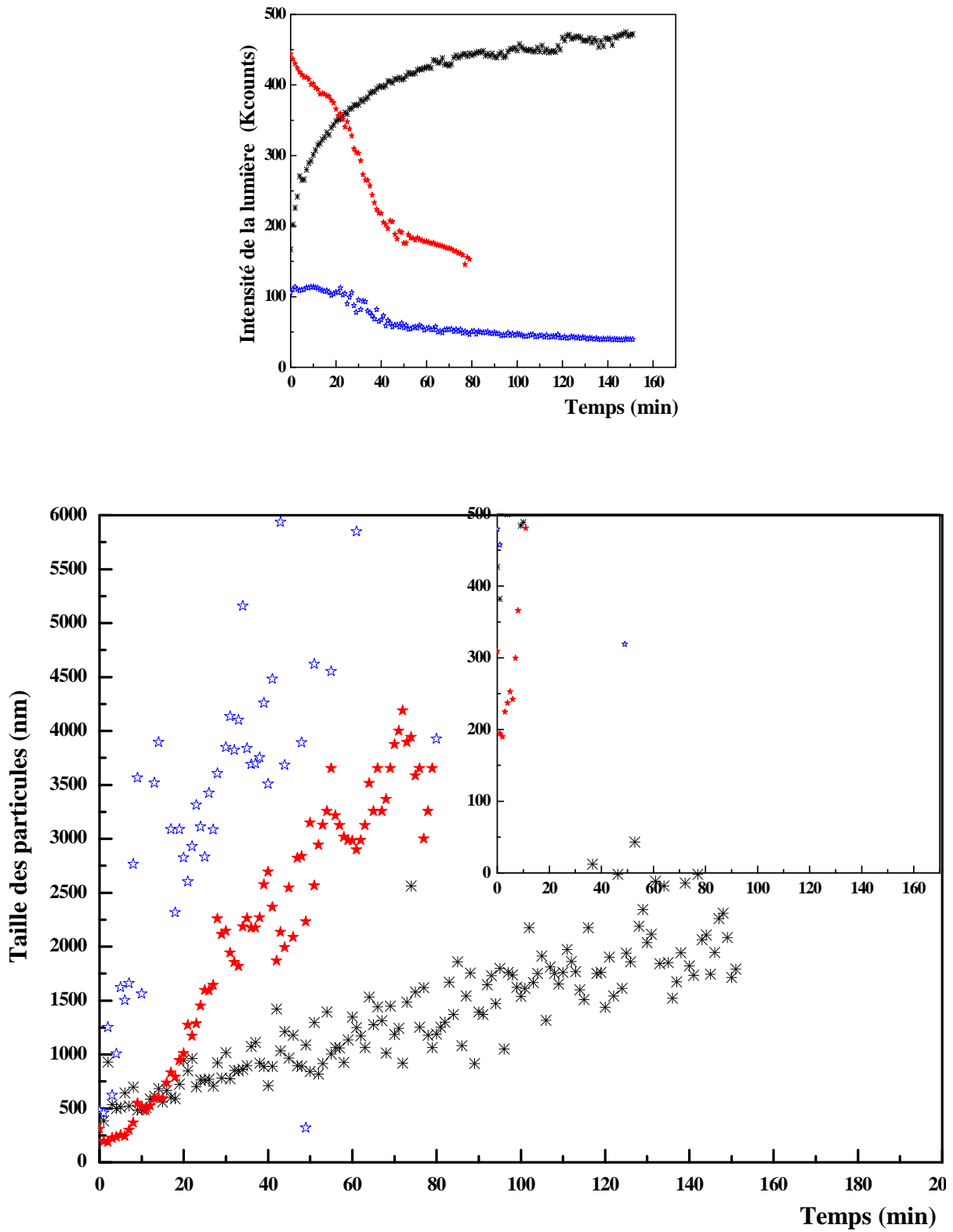


Figure VII.13 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en présence du liquide ionique (ILC8A et ILC8) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; \* IL/asp=0 ; (★) ILC8A/asp=4 ; (☆) ILC8/asp=4.

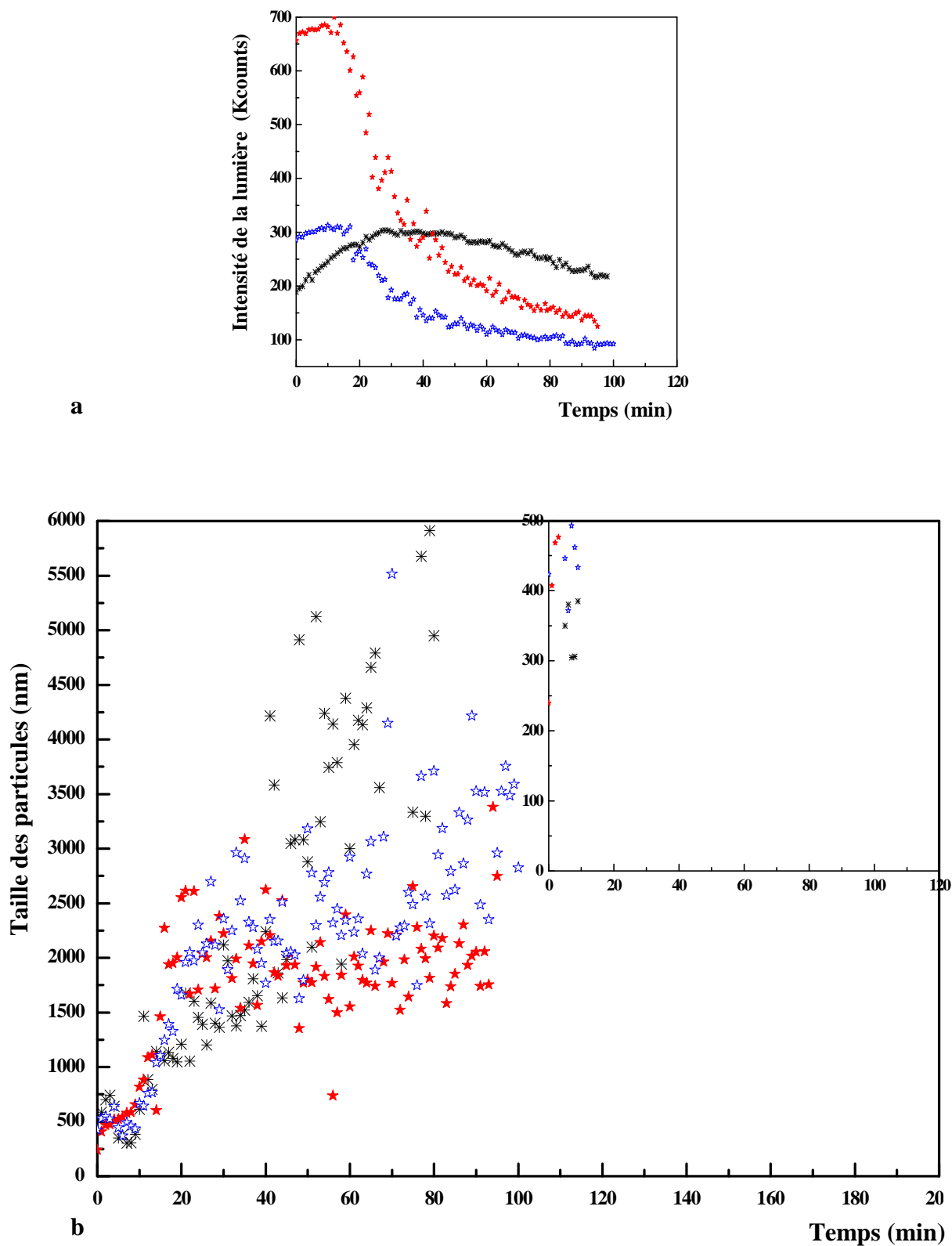
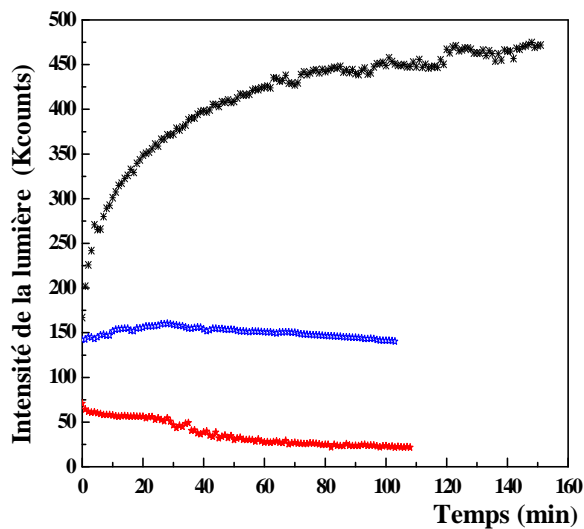
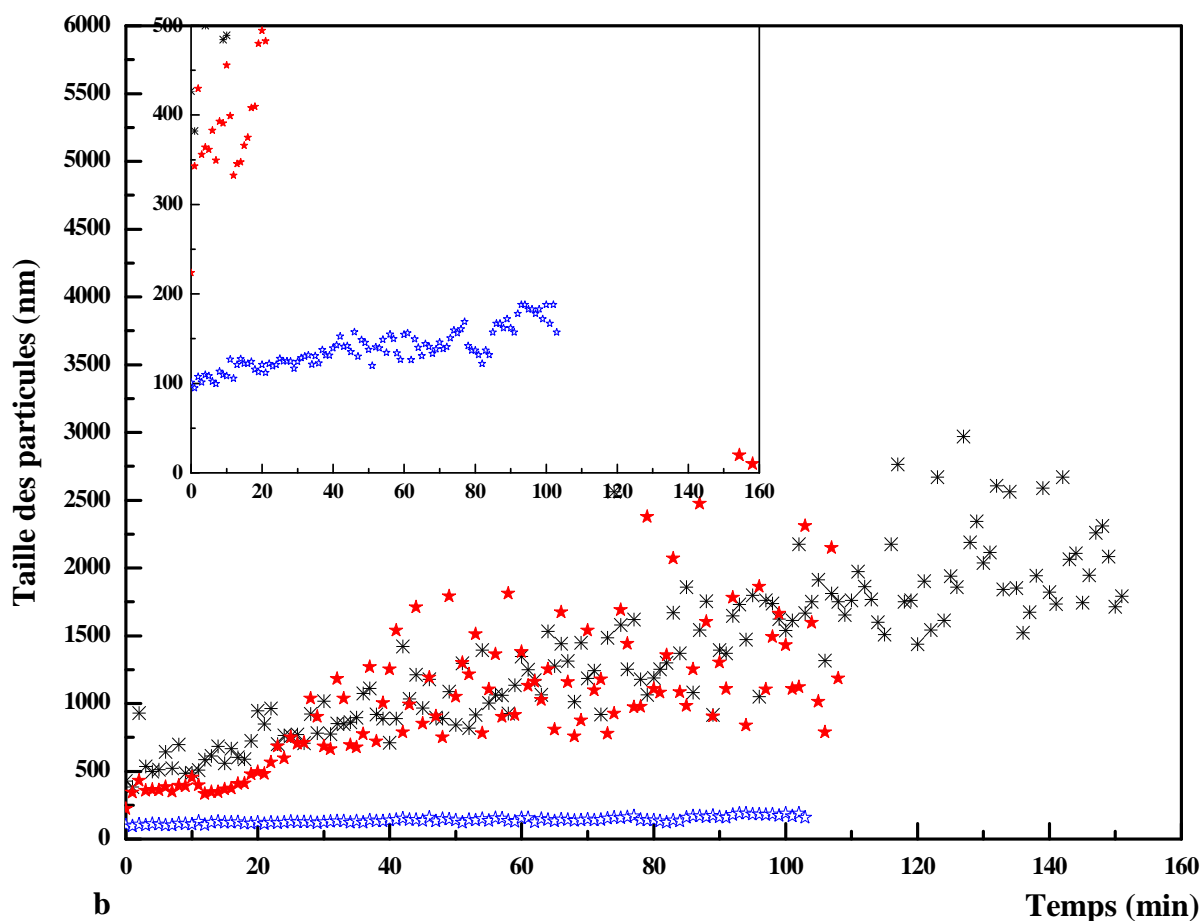


Figure VII.14 : Cinétique de la floculation des asphaltènes du (Sud Américain) en présence du liquide ionique (ILC8A et ILC8) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; (\*)IL/asp=0 ; (★) ILC8A/asp=4 ; (★)ILC8/asp=4

- Liquides ioniques ILC10A et ILC10



a



b

Figure VII.15 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en présence du liquide ionique (ILC10A et ILC10) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; (\*) IL/asp=0 ; (★) ILC10A/asp=4 ; (★) ILC10/asp=4

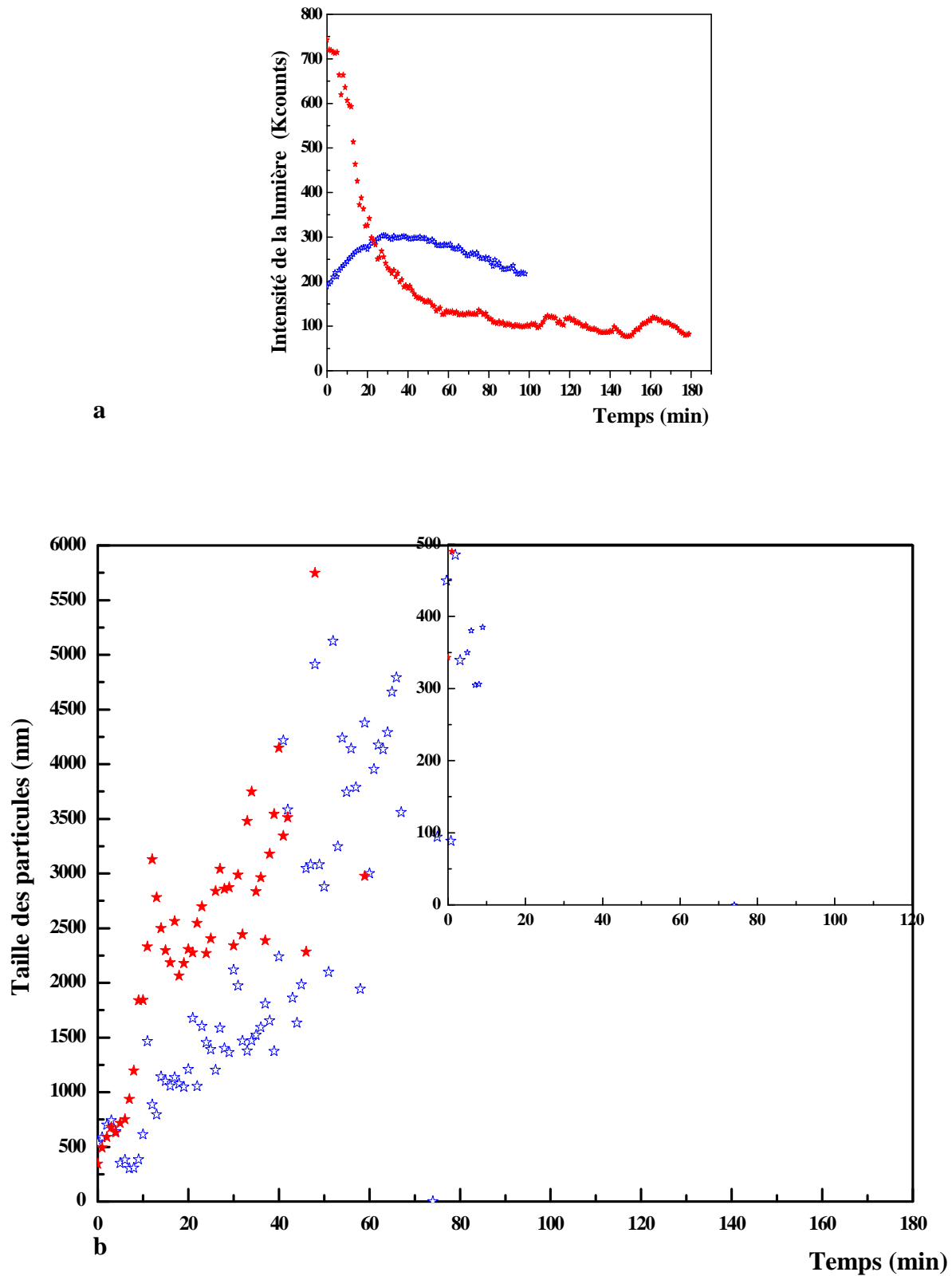


Figure VII.16 : Cinétique de la floculation des asphaltènes du (Sud Américain) en présence du liquide ionique (ILC10A) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; ( $\star$ ) IL/asp=0 ; ( $\star$ ) ILC10A/asp=4.

- Liquides ioniques ILC12A et ILC12

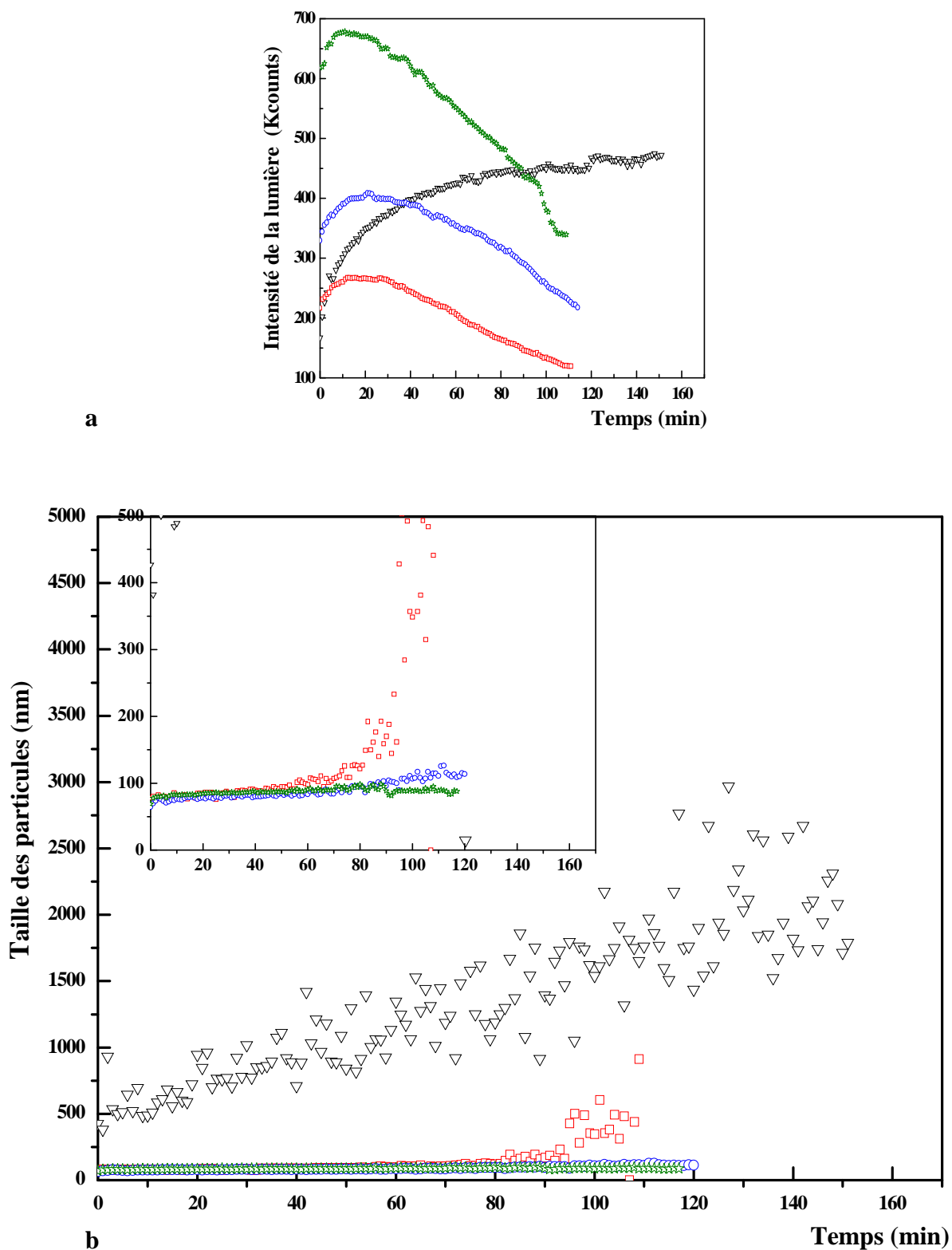


Figure VII.17 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC12A) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; (▽) (ILC12A/asp)=0 ; (◻) (ILC12A/asp)=1 ; (○) (ILC12A/asp)=2 ; (☆) (ILC12A/asp)=4

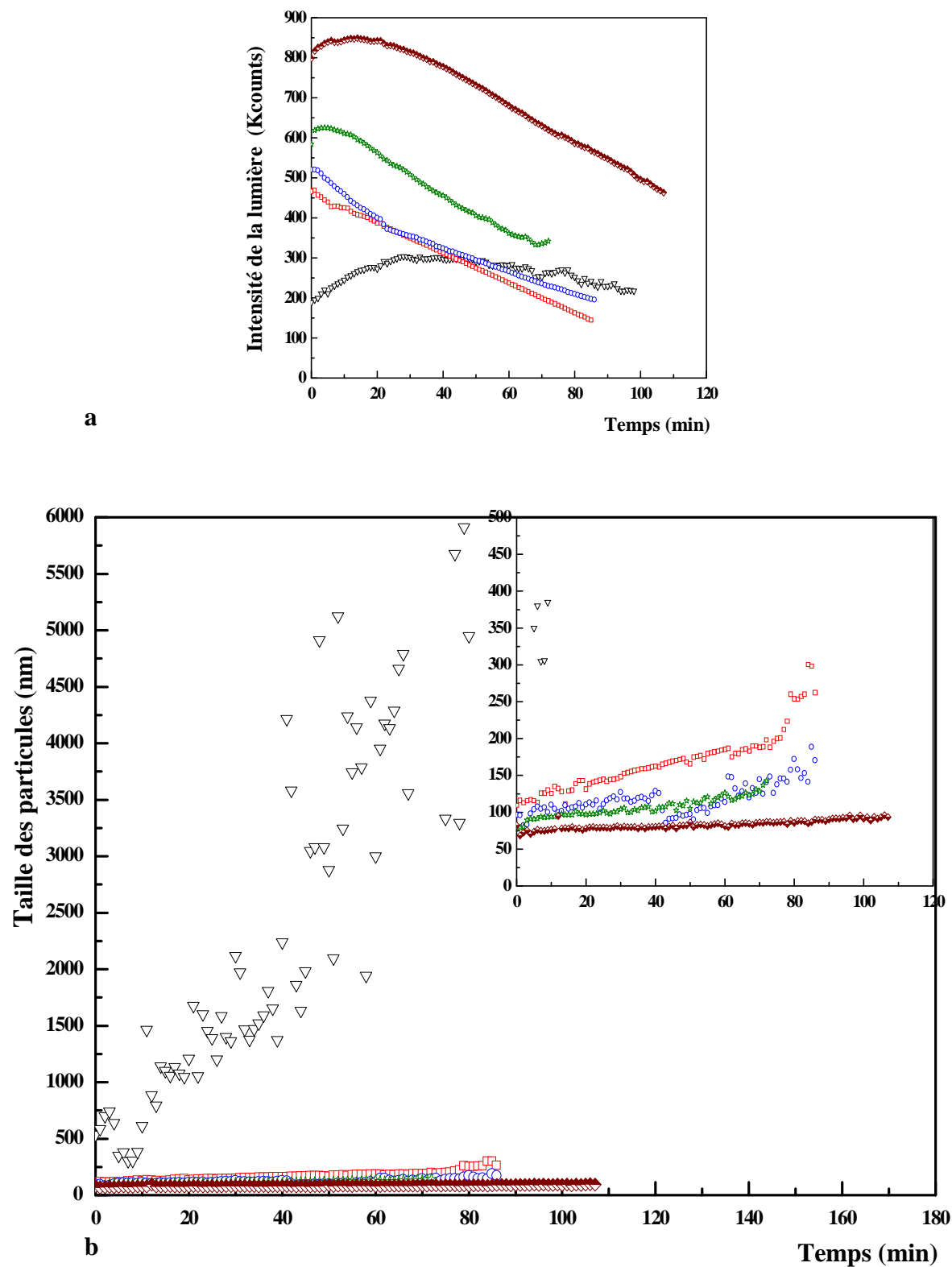


Figure VII.18 : Cinétique de la floculation des asphaltènes du (Sud Américain) en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC12A) ;  $r(nC7/sol)=2$  ;  $(\nabla)$  (ILC12A/asp)=0 ;  $(\square)$  (ILC12A/asp)=0.5 ;  $(\circ)$  (ILC12A/asp)=1 ;  $(\star)$  (ILC12A/asp)=2 ;  $(\diamond)$  (ILC12A/asp)=4



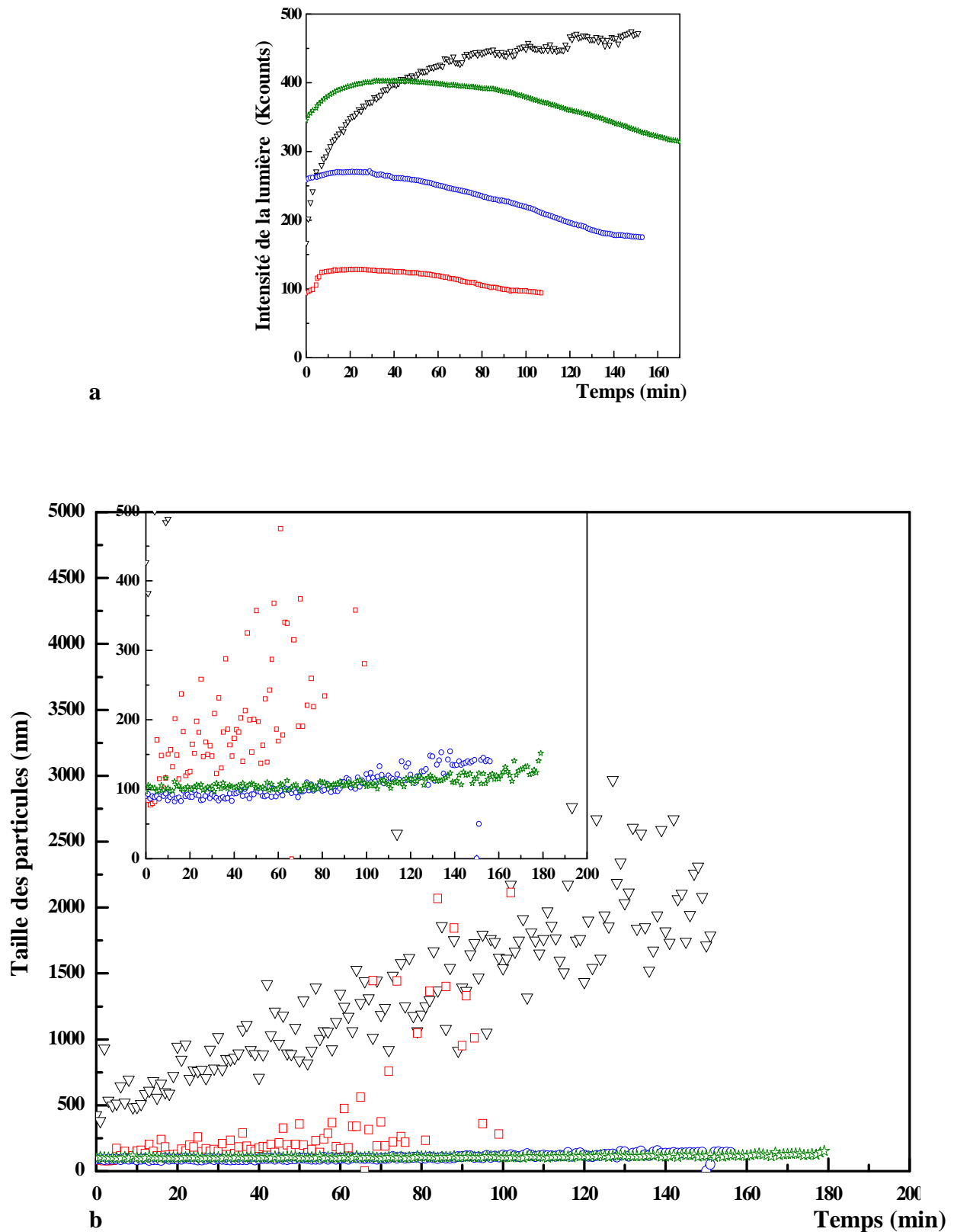


Figure VII.19 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC12) ;  $r(nC7/sol)=2$  ;  $\nabla$  (ILC12/asp)=0 ;  $\square$  (ILC12/asp)=1 ;  $\circ$  (ILC12/asp)=2 ;  $\star$  (ILC12/asp)=4. .

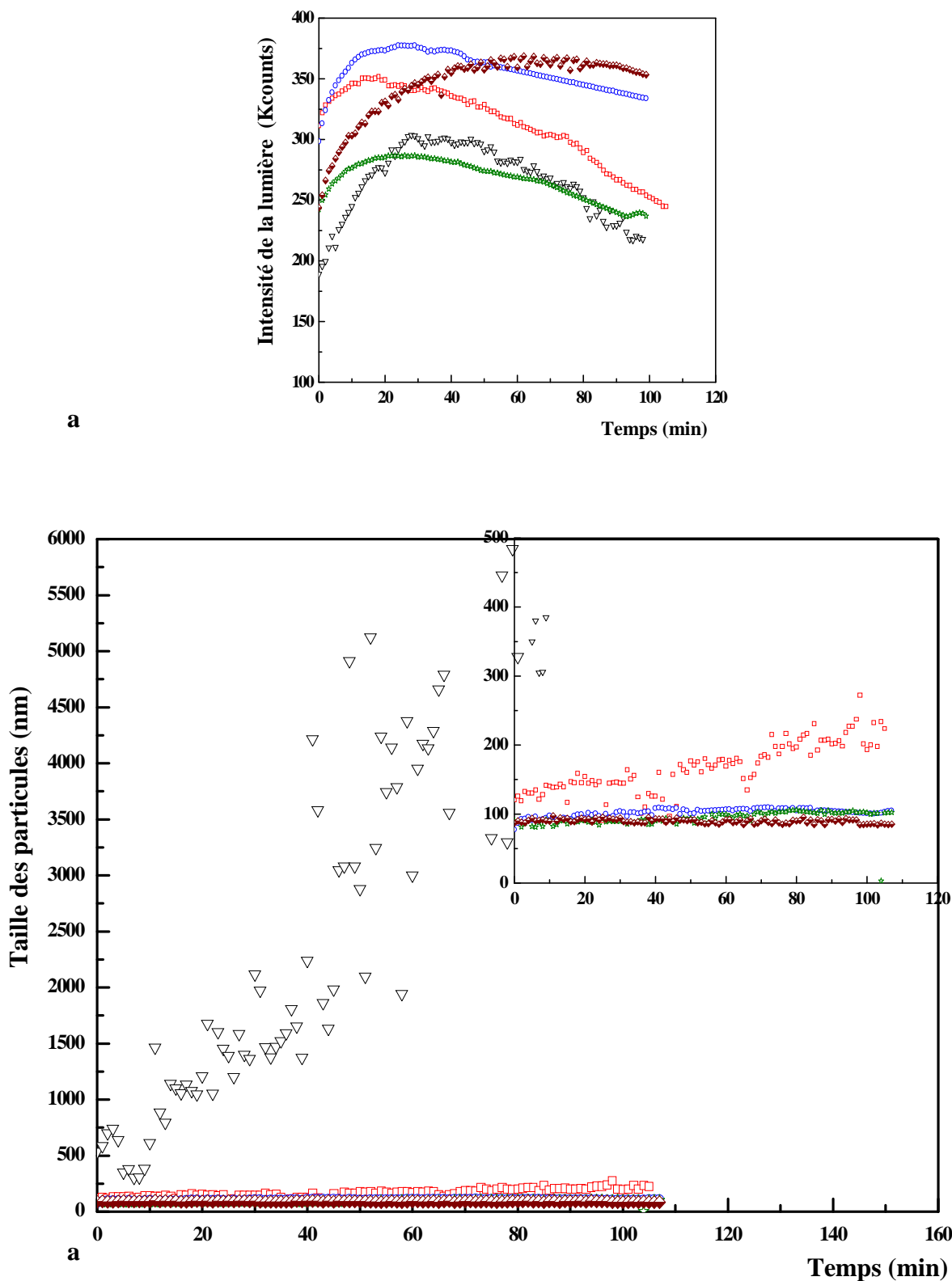


Figure VII.20 : Cinétique de la floculation des asphaltènes du (Sud Américain) en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC12) ;  $r(nC7/sol)=2$  ;  $(\nabla)$  (ILC12/asp)=0 ;  $(\square)$ (ILC12/asp)=0.5 ;  $(\circ)$  (ILC12/asp)=1 ;  $(\star)$  (ILC12/asp)=2 ;  $(\diamond)$  (ILC12/asp)=4

- Liquides ioniques ILC16

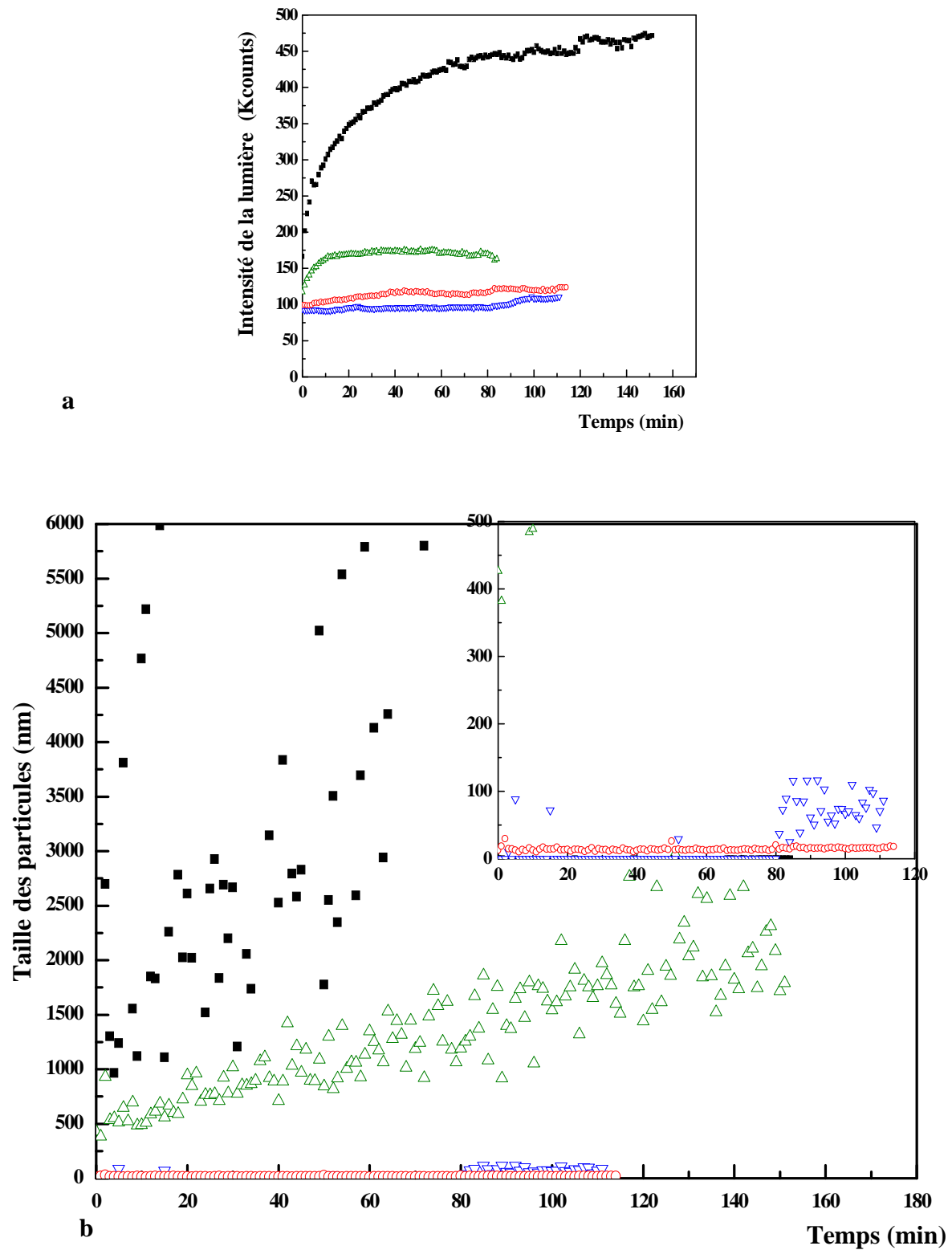
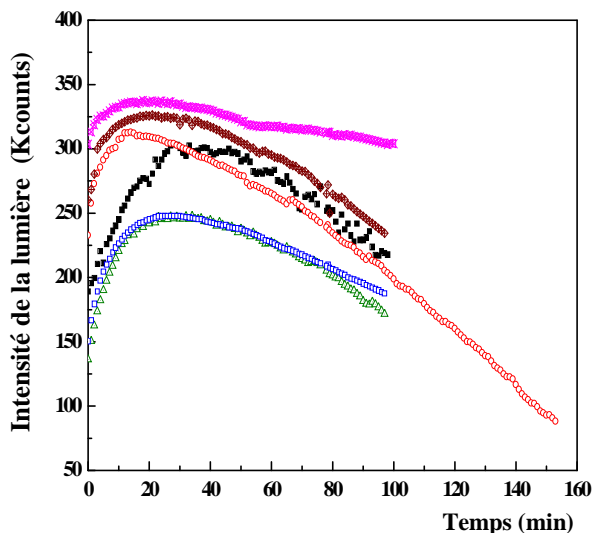
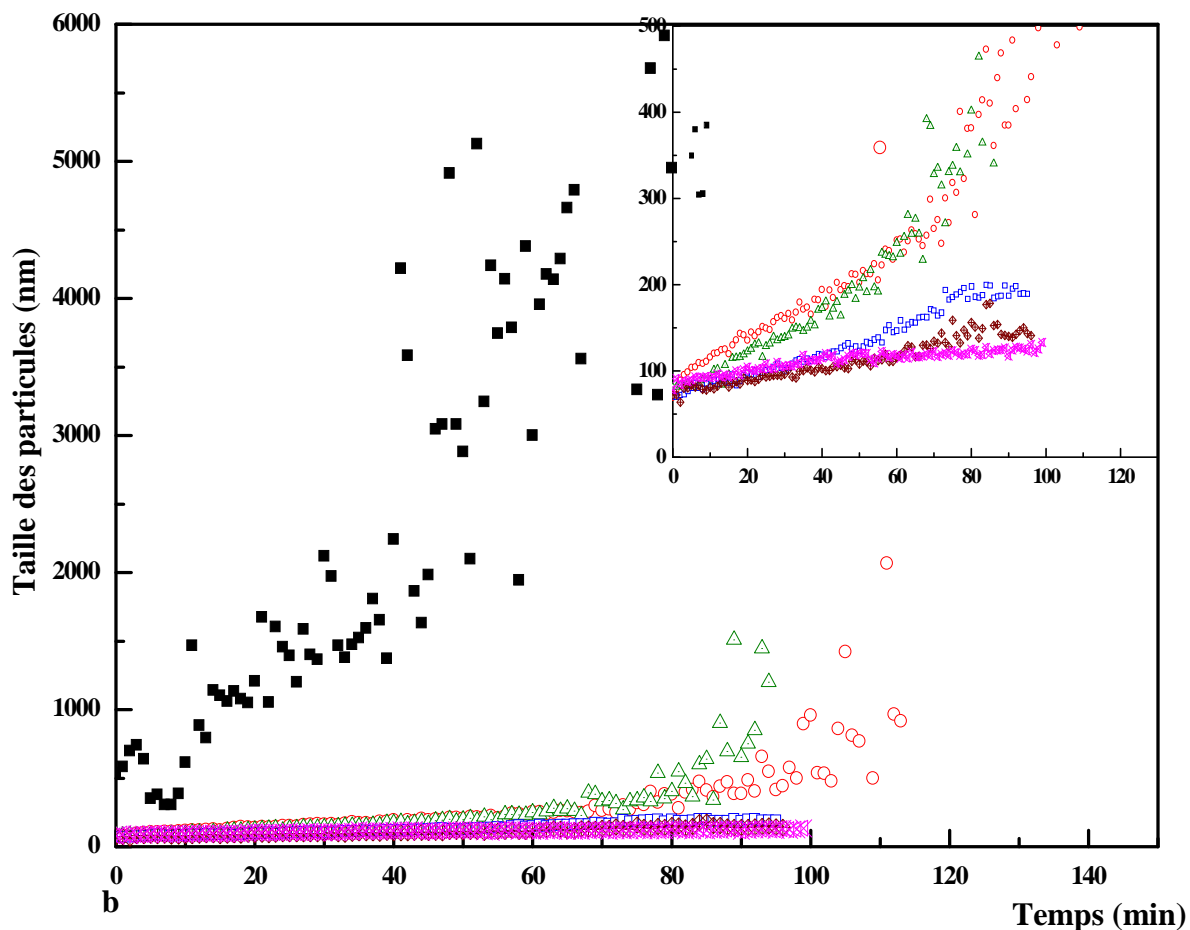


Figure VII.21 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC16) ;  $r(nC7/sol) = 2$  ; ■ ILC16/asp=0 ; ▲ ILC16/asp=0.5 ; ▼ ILC16/asp=1 ; ○ ILC16/asp=4 ;



a



b

Figure VII.22 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américains) en fonction de la concentration du liquide ionique (ILC16) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; ■ ILC16/asp=0 ; ○ ILC16/asp=0.5 ; △ ILC16/asp=1 ; □ ILC16/asp=2 ; ◇ ILC16/asp=4 ; × ILC16/asp=5

- Liquides ioniques ILX

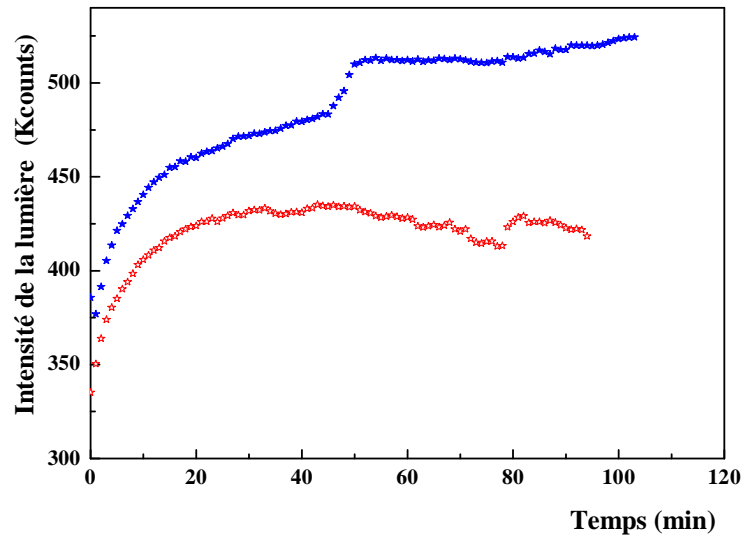


Figure (a)

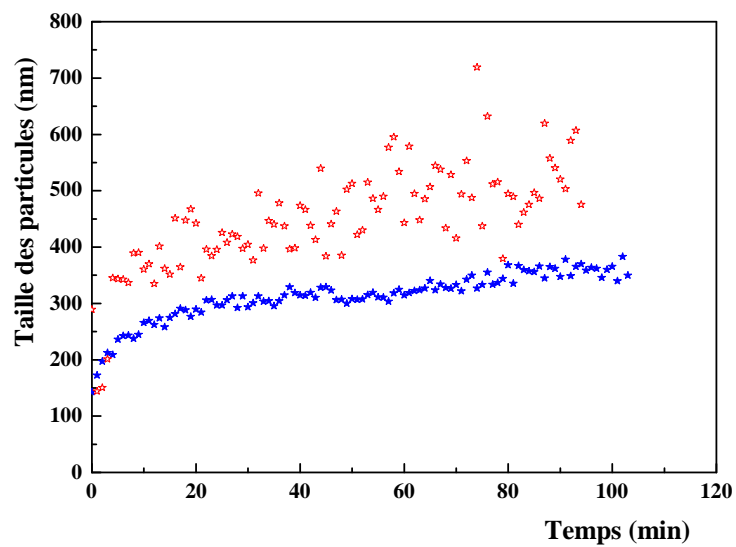


Figure (b)

Figure VII.23 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens et Sud Américain en présence du liquide ionique (ILX) ;  $r(nC7/sol)=2$  et  $ILX/asp=4$ ; \* Asphaltènes Sud Américain \* Asphaltènes Algériens

- Liquides ioniques BMIMCl

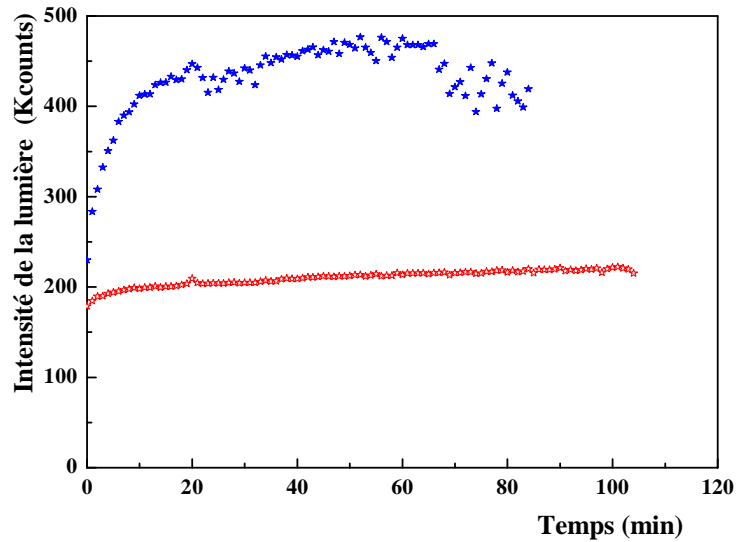


Figure (a)

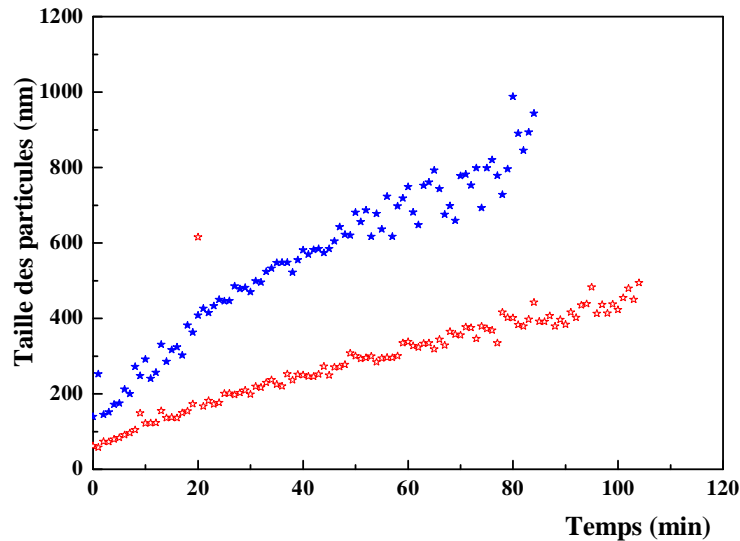


Figure (b)

Figure VII.24 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens et Sud Américain en présence du liquide ionique (BMIMCl) ;  $r(nC7/sol)=2$  et  $IL/asp=4$  ; a : Intensité de la lumière en fonction du temps ; b : Croissance des particules en fonction du temps. ★ Asphaltènes Sud Américain  
★ Asphaltènes Algériens

- Liquides ioniques BMIMBr

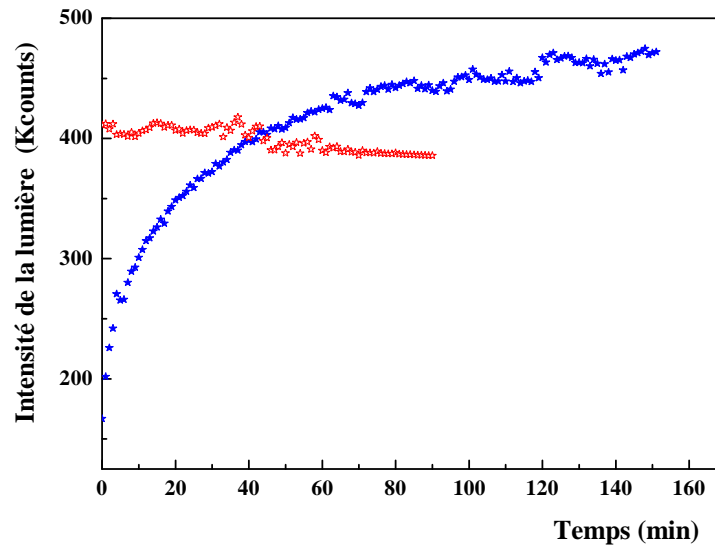


Figure (a)

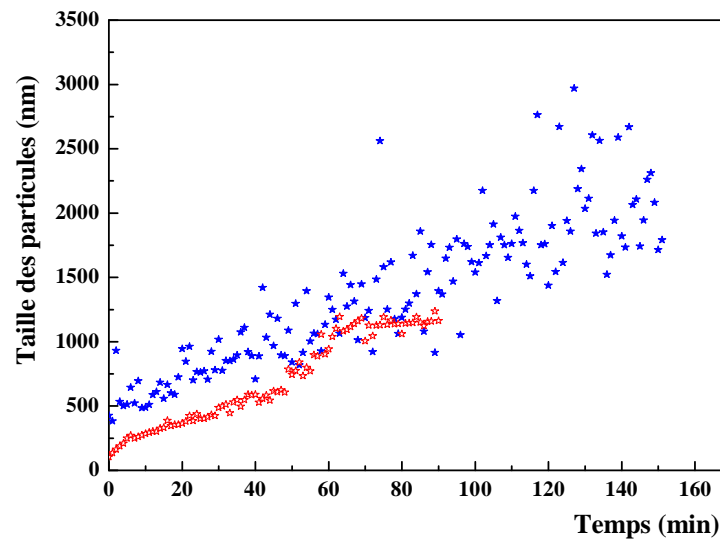


Figure (b)

Figure VII.25 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en présence du liquide ionique (BMIMBr) ;  $r(nC7/sol)=2$  ; \* IL/asp=0 ; \* IL/asp=4

#### VII.2.2.2.4 Effet de la longueur de la chaîne alkyle du cation du liquide ionique

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle confère au liquide ionique un caractère tensioactif et peut améliorer son efficacité pour stabiliser les asphaltènes. Les liquides ioniques à courtes chaînes ne peuvent pas péptiser les molécules d'asphaltènes en formant une couche de stabilisation stérique mais ils peuvent co-précipiter avec les asphaltènes.

Pour les liquides ioniques possédant une chaîne alkyle avec un nombre de carbone supérieur ou égal à 10 carbones, la floculation est retardée et la taille moyenne des agrégats est très faible. Dans le cas du liquide ionique (ILC16), la taille moyenne est inférieure à 20 nm et la floculation est éliminée pour le brut Algérien avec un rapport (n-heptane/toluène)=2 et 2,5 (figures VII.21), Par conséquent, nous pouvons en déduire que l'effet majeur de la longueur de la queue du liquide ionique est d'offrir un effet stabilisateur stérique autour de la molécule d'asphaltènes qui peut empêcher des micelles d'asphaltènes d'agréger (et les protéger de ce fait contre la précipitation).

Pour la série des liquides ioniques à base d'acide boronique, à la même concentration d'additif (IL/asp)=4 et le même rapport  $r(nC7/toluène)=2$  on a les résultats suivants( figure VII.26 et VII.27) :



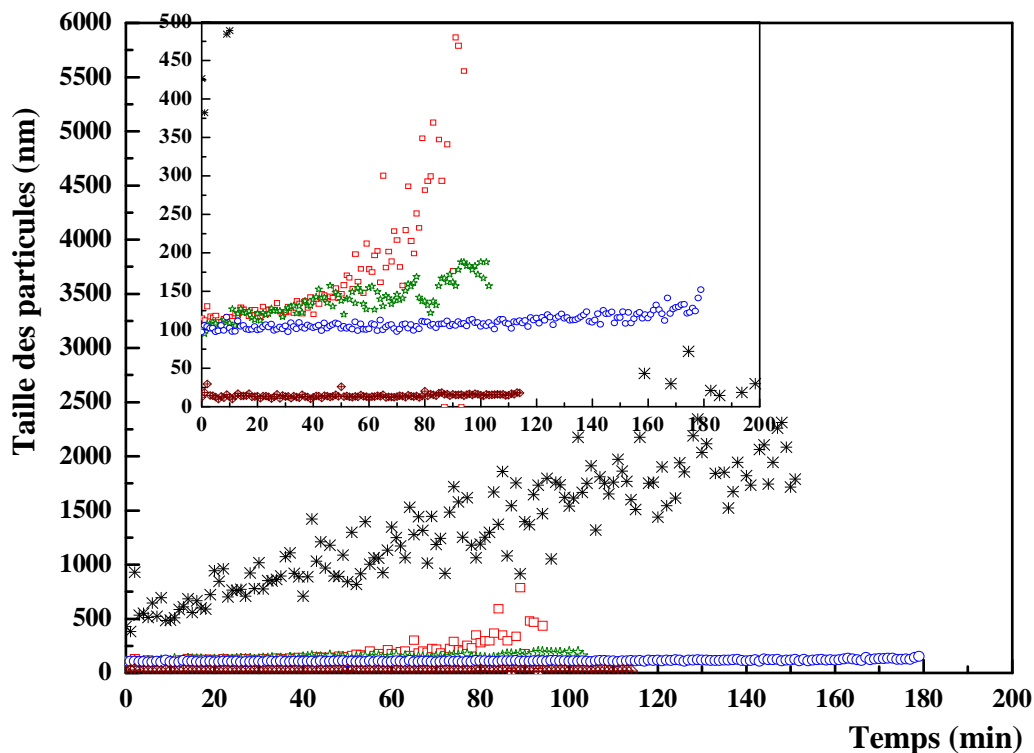


Figure VII.26 : Taille des particules d'asphaltènes Algériens en fonction de la longueur de chaîne du liquide ionique ;  $r(nC7/sol) = 2$  ; \* IL/asp=0 ; □ ILC5/asp=4 ; ☆ ILC10/asp=4 ; ○ ILC12/asp=4 ; ◇ ILC16/asp=4.

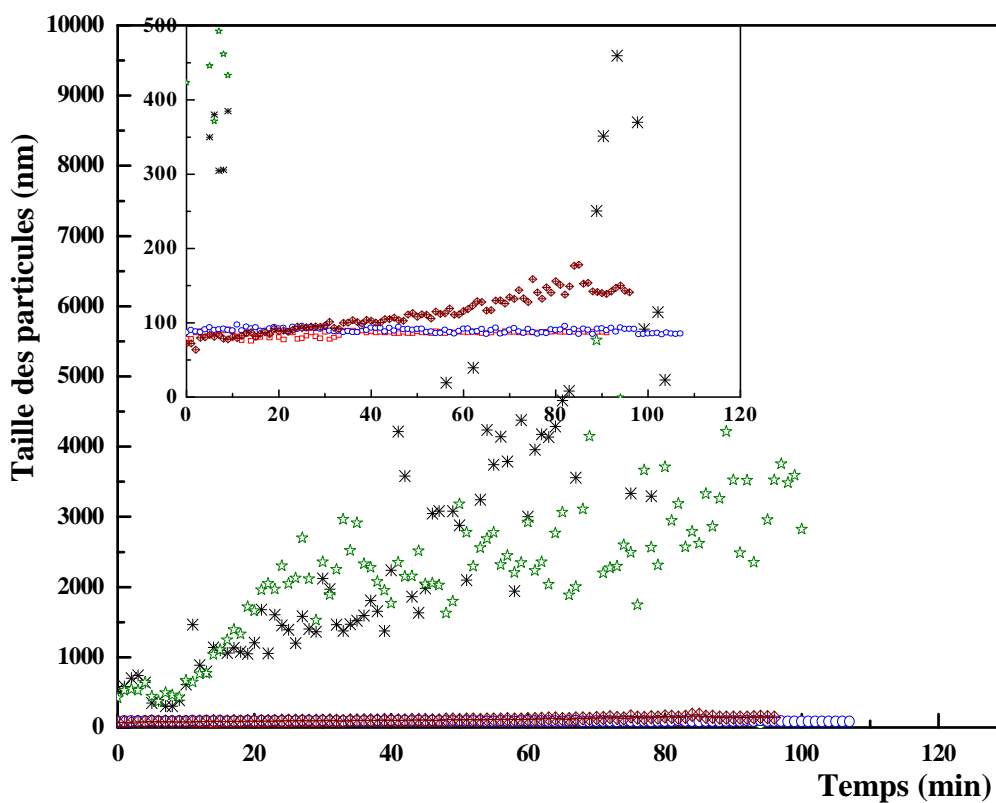


Figure VII.27 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américains) en fonction de la longueur de chaîne du liquide ionique ;  $r(nC7/sol) = 2$  ; \* IL/asp=0 ; □ ILC5/asp=4 ; ☆ ILC10/asp=4 ; ○ ILC12/asp=4 ; ◇ ILC16/asp=4.

#### VII.2.2.2.5 Effet de la nature de l'anion du liquide ionique

Comme le montrent les figures **VII.28** et **VII.29**, le liquide ionique à base de cation imidazolium avec un chlorure  $\text{Cl}^-$  en contre ion est plus efficace que celui avec le bromure  $\text{Br}^-$ . Cela est dû à la polarité du liquide ionique et au fait que le chlore est plus nucléophile que le brome. Il s'avère que l'augmentation dans la capacité d'inhibition de la précipitation des asphaltènes est en corrélation avec la diminution de la taille d'anion et l'augmentation de la densité de charge efficace d'anion. Pour les liquides ioniques basés sur le même cation  $[\text{BMIM}]^+$ , l'efficacité augmente de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}] > [\text{BMIM}][\text{Br}]$ . Cette augmentation de capacité d'inhibition corrèle avec l'augmentation de la taille de l'anion  $[\text{Br}^-] > [\text{Cl}^-]$  et l'augmentation de la densité de charge anionique efficace. Par conséquent, nous pouvons déduire que  $[\text{Cl}^-]$  a une meilleure source d'électrons donc sa capacité de subir des interactions acide-base est considérablement favorisée, de sorte qu'elle puisse efficacement casser des associations intermoléculaires des asphaltènes en cassant les interactions liaison - hydrogène ou de donneur-accepteur d'électron en se liant plus tard aux asphaltènes.

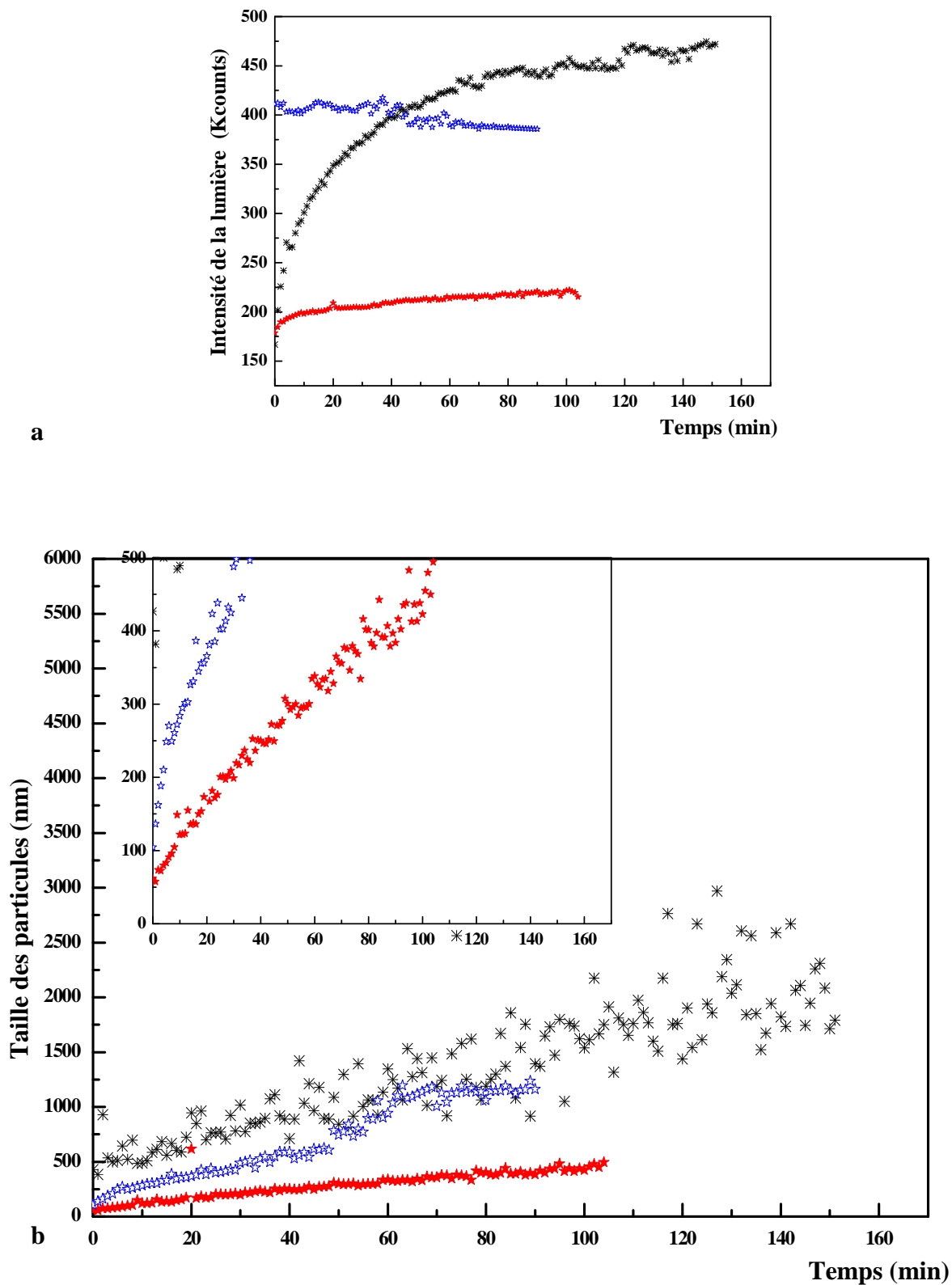


Figure VII.28: Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la nature de l'anion du liquide ionique.  $r(nC7/sol) = 2$ ;  $*IL/asp=0$ ;  $*BMIMBr/asp=4$ ;  $*BMIMCl/asp=4$ .

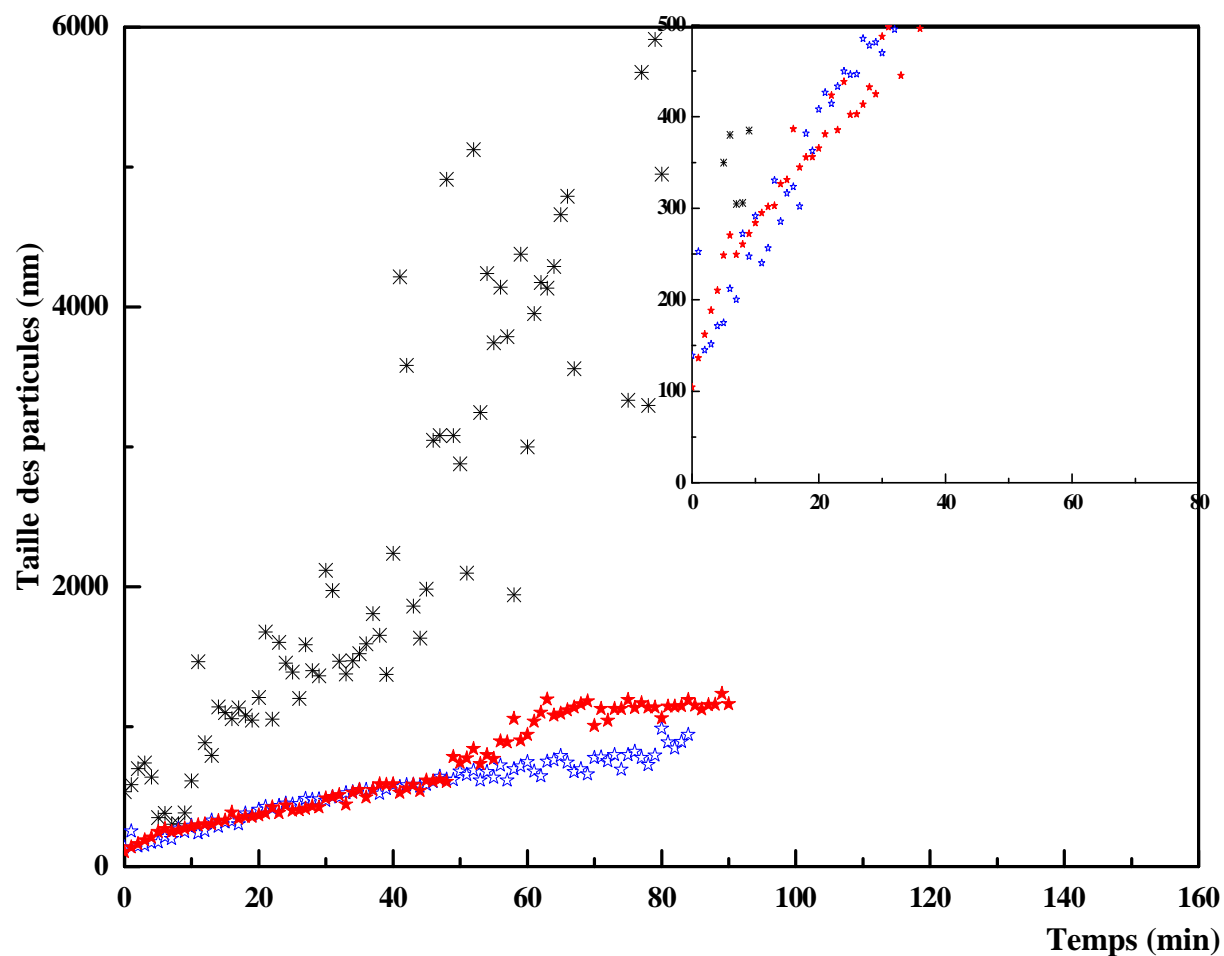


Figure VII.29 : Cinétique de la floculation des asphaltènes (Sud Américain) en fonction de la nature de l'anion du liquide ionique.  $r(\text{nC7}/\text{sol}) = 2$ ; \*IL/asp=0 ; \*BMIMBr/asp=4 ; \*BMIMCl/asp=4.

### VII.2.2.2.6 Effet de la nature du liquide ionique

Généralement, la cinétique de la floculation des asphaltènes est plus prononcée pour le brut lourd que pour le brut léger. Mais les additifs à base de liquides ioniques agissent de la même manière sur la floculation des asphaltènes issus des deux bruts lourd et léger. Néanmoins, la cinétique d'agrégation des asphaltènes varie en fonction de la nature d'additif (liquide ionique). Les résultats ont montré que la stabilité des asphaltènes en présence de quatre liquides ioniques de différente structure chimique augmente dans le sens [BMIM][Br] < [ILX] < [BMIM][Cl] < ILC16. La grande efficacité du liquide ionique (ILC16) réside dans la fonction acide de Lewis introduite sur le cation imidazolium constituant le liquide ionique. Avec ce liquide ionique, la floculation est retardée d'une manière très efficace. La taille moyenne des agrégats en présence de ce liquide ionique est inférieure à 20 nm pour les asphaltènes Algériens et aucun autre dispersant ne donnera de telles petites particules. ) (Figure VII.30).

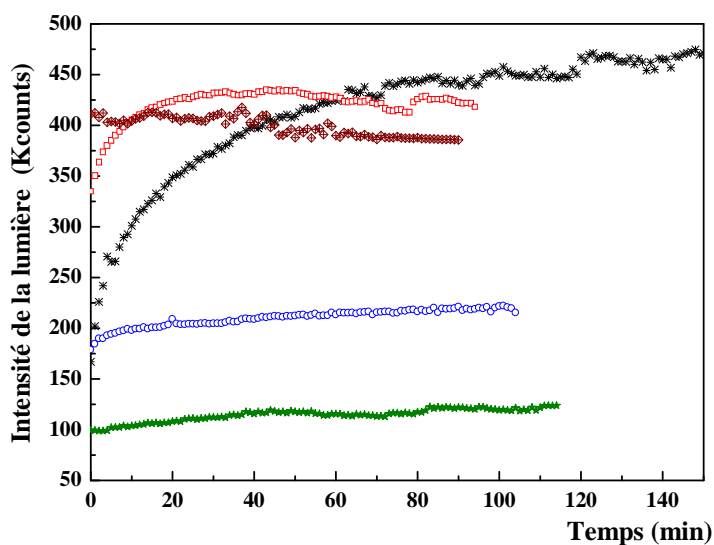


Figure (a)

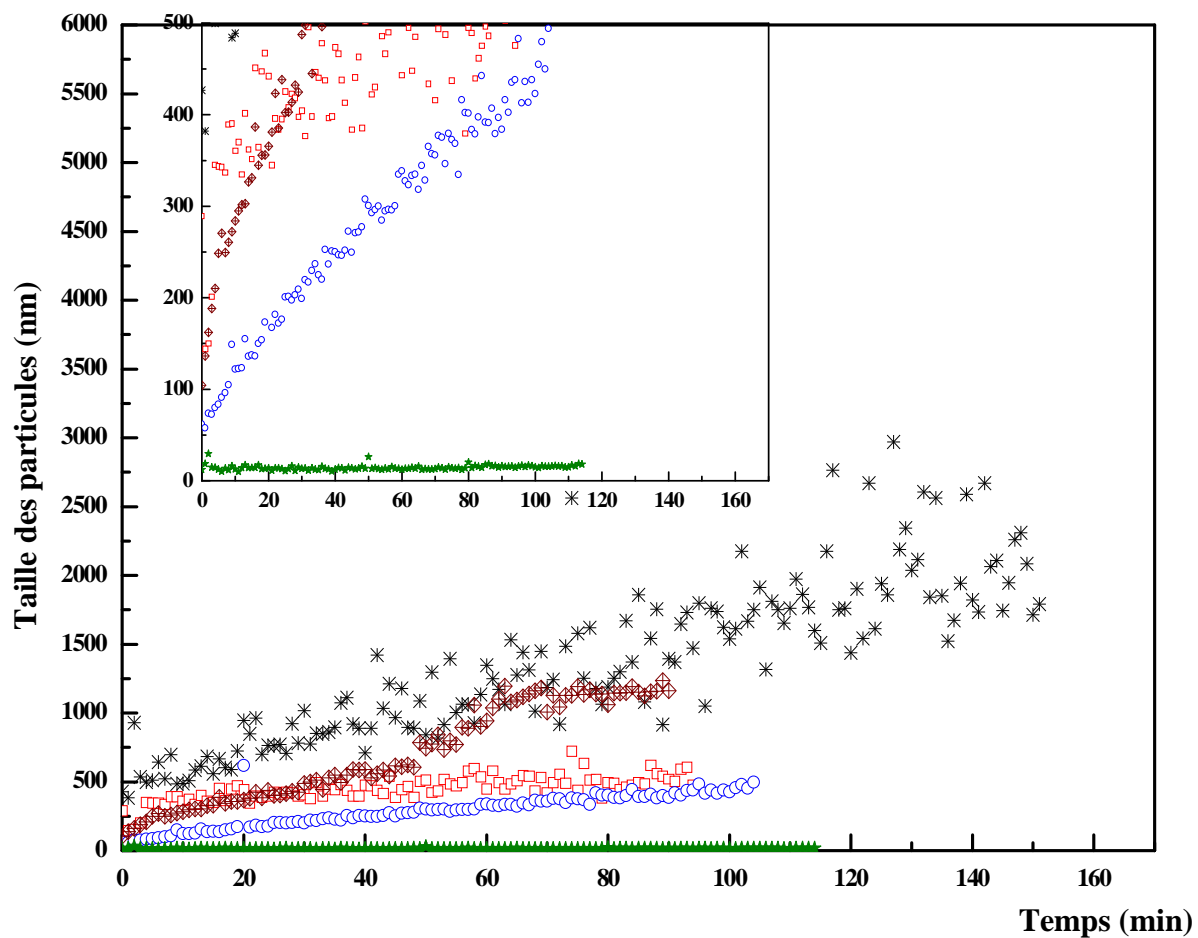


Figure (b)

Figure VII.30 : Cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la nature du liquide ionique :  $r(nC7/sol) = 2$ ; \* IL/asp=0 ; □ ILX/asp=4; ○ BMIMCl/asp=4; ◇ BMIMBr/asp=4; ★ ILC16/asp=4

### VII.3. Conclusion

Dans cette étude, en utilisant la méthode de la diffusion dynamique de la lumière, l'inhibition de la précipitation des deux types d'asphaltènes extraits des deux pétroles bruts Algérien et Sud Américain par des liquides ioniques dont la structure du cation porte pour la première fois un groupement acide boronique, contrairement aux autres cas où l'atome de bore est porté par le contre ion ( $\text{BF}_4^-$ ) a été étudiée pour la première fois. L'efficacité des liquides ioniques basés sur les cations imidazolium et ammonium a été étudiée. Les résultats ont montré que ces liquides ioniques permettent de bien diminuer la cinétique d'agrégation, mais sans la stopper définitivement. L'efficacité de ces additifs augmente avec le prolongement de la chaîne alkyle, la concentration de l'inhibiteur et avec la structure de l'anion et du cation composant le liquide ionique.

Nous avons constaté que les liquides ioniques modifient considérablement le mécanisme de la floculation. En fonction de la polarité et l'équilibre hydrophobicité/hydrophilicité, il serait possible d'obtenir la stabilisation des asphaltènes.

En utilisant cette technique (DLS), il a été remarqué que, généralement, les liquides ioniques à base de cation dialkylimidazolium porteur de la fonction acide boronique avec une chaîne alkyle inférieure à 10 carbones accélèrent la cinétique de la floculation. La floculation est rapide mais seulement une partie des asphaltènes se précipite. Aussi, la granulométrie des particules en solution était tout à fait différente. Pour les liquides ioniques possédant une chaîne alkyle supérieure à 10 carbones, de très petites particules ont été obtenus. Pour  $n=16$  carbones, des tailles moyennes de 12 nm ont été détectées par l'analyseur ; ces particules n'évoluent presque pas avec le temps et peuvent être dissoutes dans les fluides pétroliers sans se coller aux parois des canalisations.

Les résultats ont montré aussi que le brut Algérien léger avec un rapport aromatiques/saturés élevé a une structure plus stable et une cinétique d'agrégation moins sévère que le brut Sud Américain.

## CHAPITRE VIII

### ETUDE DES PROPRIETES COLLOÏDALES ET LA CINETIQUE D'AGREGATION PAR LA METHODE DE LA MICROSCOPIE OPTIQUE AVEC ET SANS ADDITIFS (LIQUIDES IONIQUES)

#### VIII.1 Introduction

Parmi les méthodes qui permettent d'étudier la floculation des asphaltènes dans le pétrole brut en présence d'alcane (Diffusion dynamique de la lumière<sup>300</sup>, SANS<sup>135</sup>, UV<sup>12</sup>, IR<sup>135</sup>,.....), la méthode microscopique est largement utilisée pour étudier la nature colloïdale des asphaltènes et de visualiser le processus d'agrégation et floculation de ces derniers dans le pétrole brut<sup>(305,306,95)</sup>. Ces techniques permettent d'observer la nature de la surface des particules et la répartition des tailles de la phase dispersée. Au moyen de cette technique, on peut estimer la dimension des agrégats sans détruire les échantillons au cours de l'observation. En outre, la nature colloïdale des asphaltènes dépend de la source du pétrole brut et de la procédure utilisée pour la précipitation des asphaltènes.

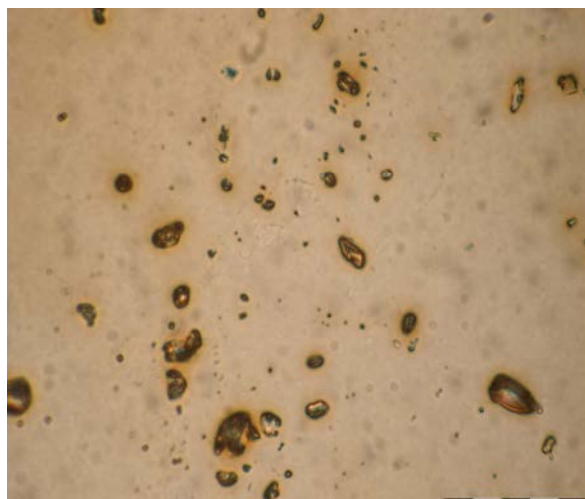
Dans cette étude, en utilisant la technique microscopique, nous avons reporté des images micrographiques à haute résolution de la floculation des asphaltènes induite par l'ajout de n-heptane. Ce processus repose sur les caractéristiques des flocons formés et qui dépendent de la nature du pétrole brut et de sa stabilité. Cette technique a permis de visualiser la morphologie des asphaltènes floculés. Dans cette partie, une analyse de la cinétique de floculation des asphaltènes des particules colloïdales a été réalisée en absence et en présence de liquides ioniques.

#### VIII.2. Résultats et discussion

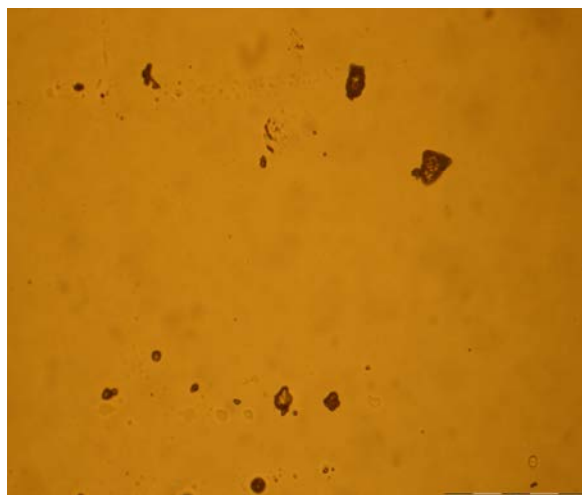
##### VIII.2.1. Etude de la floculation par microscopie en absence d'additifs

La dynamique de floculation des asphaltènes des deux huiles algérienne et Sud Américaine dans le mélange (asphaltène-toluène-heptane) à un taux de dilution  $r(nC7/toluène)=2$  est présentée sur la figure VIII.1 et VIII.2.

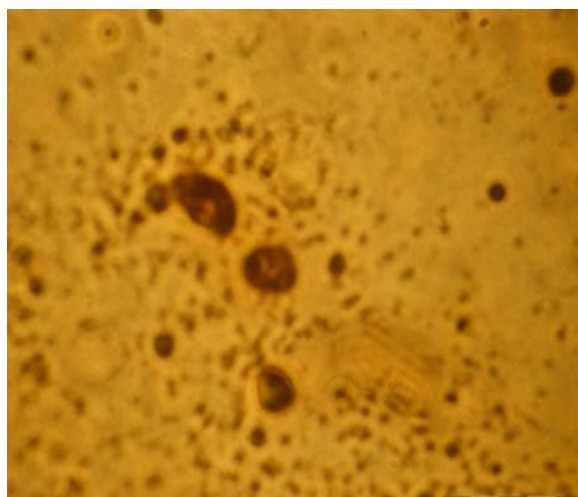




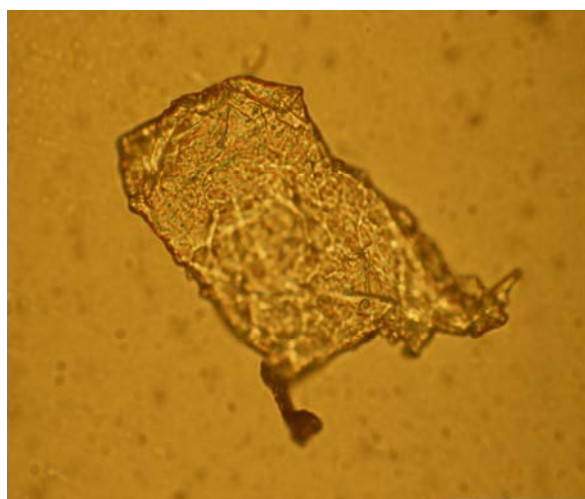
a). Après 5 min de floculation



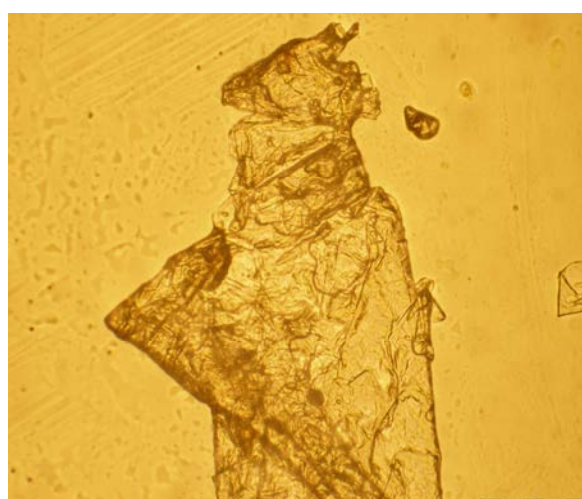
b). Après 15 min de floculation



c). Après 30 min de floculation

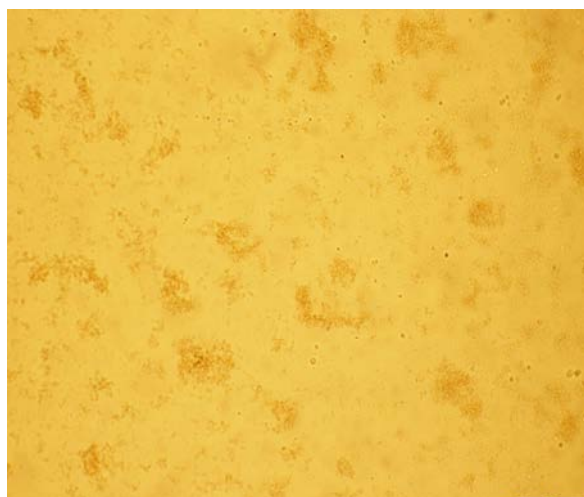


d). Après 90 min de floculation

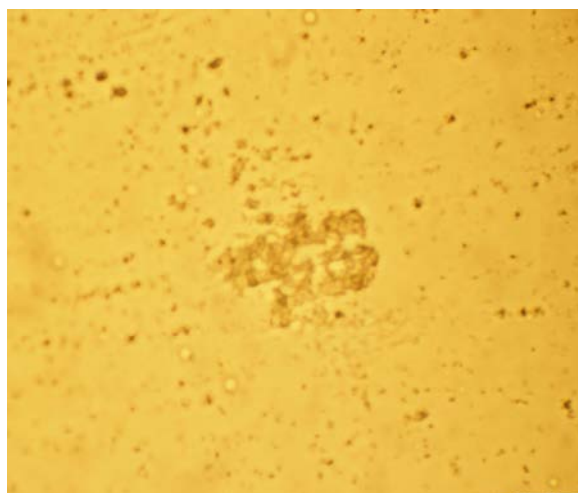


e). Après 120min de floculation

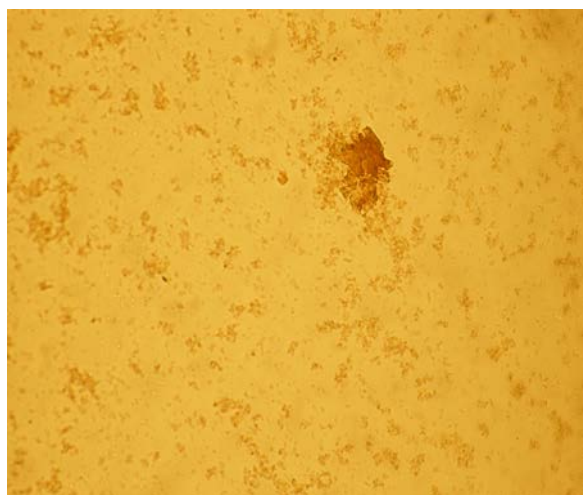
**Figure VIII.1** : Photos d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes Algériens-toluène observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de n-heptane à un rapport (nC7/toluène)=2 (Après le seuil de floculation)



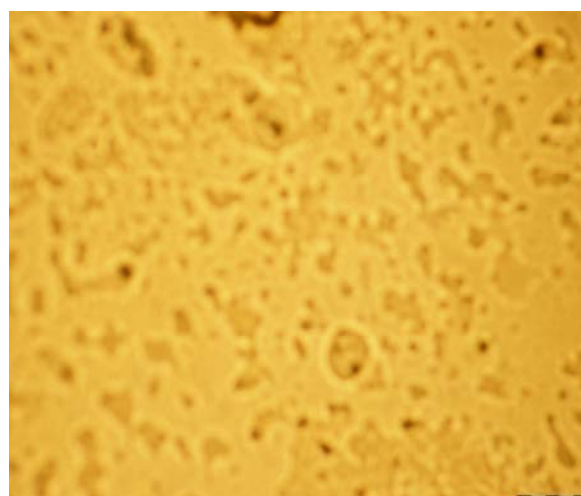
**a). Après 5 min de flocculation**



**b). Après 30 min de flocculation**



**c). Après 90 min de flocculation**



**d). Après 120min de flocculation**

**Figure VIII.2** : Photos d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltène Sud Américain-toluène observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de n-heptane à un rapport nC7/toluène)=2 (Après le seuil de flocculation)

La figure VIII.1 montre les images microscopiques des solutions d'asphaltènes issus d'un brut Algérien après ajout de n-heptane à un rapport volumique (heptane/toluène) de 2 en fonction du temps de floculation. La Figure VIII.1a montre l'image des flocons pendant les cinq premières minutes de floculation, cette image représente une structure fractale dont la taille n'est pas très grande de l'ordre de 200 à 250 nm pour une solution de 0.25 g/l dans le toluène (déterminée par DLS). Après 30 min, le nombre et la taille des flocons d'asphaltènes ont augmenté en fonction du temps par agrégation de petits flocons résultant des changements structurels [Figure VIII.1 (b-c)].

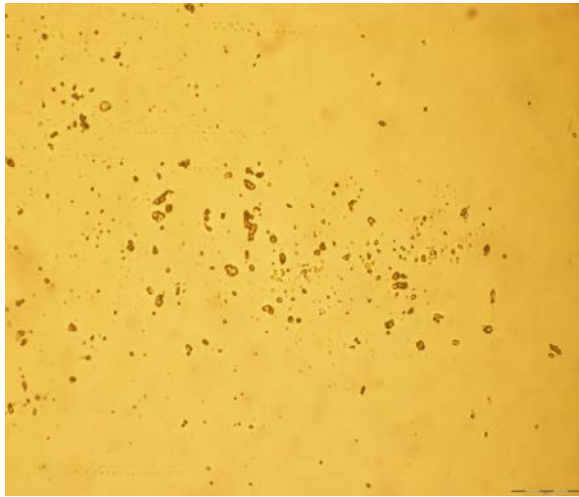
Après 90 minutes, le réseau morphologie a disparu pour donner naissance à des agrégats isolés plus denses, La figure VIII.1e montre qu'il y a un effondrement des agrégats en un seul agrégat énorme, organisé en une structure compacte de grande taille.

La figure VIII.2 montre des images microscopiques des asphaltènes extraits du brut Sud Américain après ajout de n-heptane à un rapport de (heptane/toluène) = 2 en fonction du temps de floculation. Nous devons souligner que ce pétrole brut ne présentait pas de particules détectées à l'oeil nu avant l'ajout de n-heptane dans le pétrole brut. Après l'ajout de n-heptane la Figure VIII.2a montre les petits flocons de particules sombres d'asphaltènes formés. La structure fractale est formée par floculation de ces petites particules dont la taille est comprise entre 500 et 1000 nm. Après 30 min, la Figure VIII.2(c-d) montre un plus grand nombre de flocons dont la taille est comprise entre 2 et 4  $\mu\text{m}$ . Les flocons constitués au sein de l'intervalle 60-120 min ont des tailles supérieures à 5000 nm. Ces flocons sont formés par l'auto-association des petits flocons.

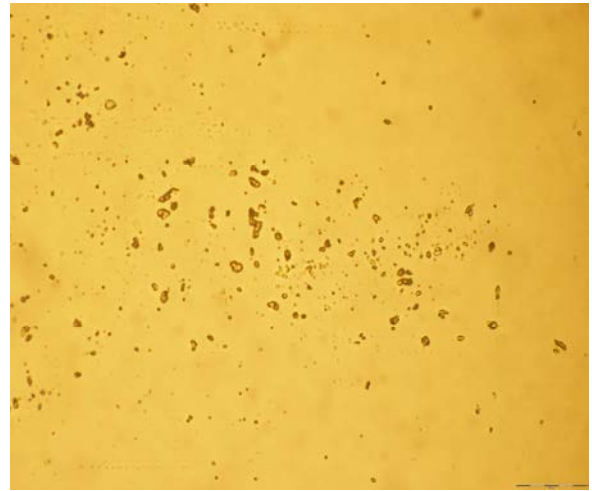
Dans ce pétrole brut, le processus de croissance des agrégats est plus rapide en nombre qu'en taille. Figure VIII.2e, c'est comme une macrostructure. Un temps plus long se traduit par un effondrement des agrégats en un seul agrégat énorme, organisé en une structure compacte de grande taille.

### **VIII.2.2. Etude de la floculation par microscopie en présence d'additifs**

Après caractérisation de l'agrégation et la floculation des asphaltènes extraits des deux bruts Algériens et Sud Américains par la technique microscopique, nous avons utilisé la même technique pour étudier la stabilité des asphaltènes des deux bruts en utilisant des liquides ioniques comme stabilisateurs d'asphaltènes dans les milieux apolaires. Les résultats sont illustrés dans les figures ci-dessous :

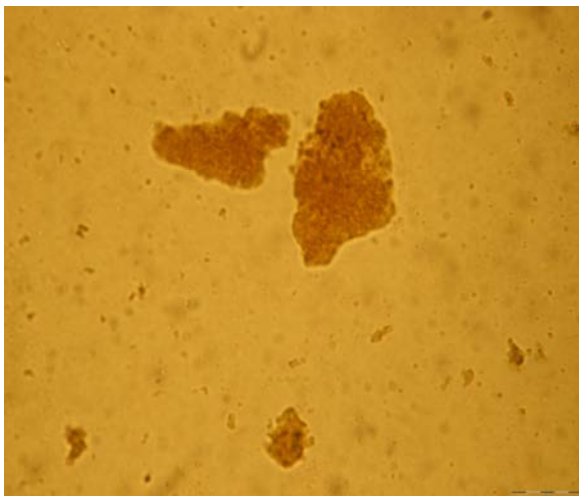


Après 15 min de floculation

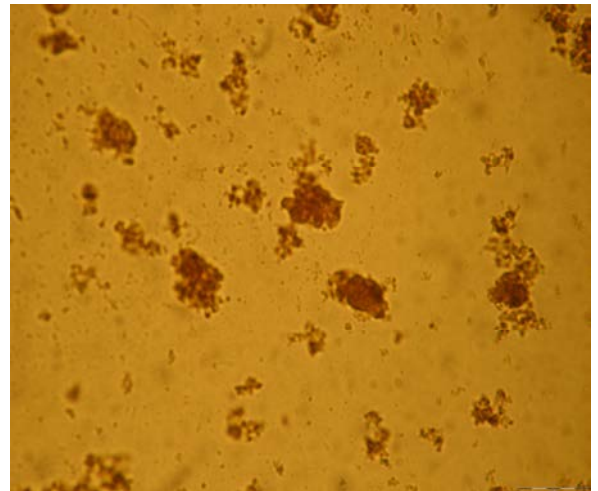


Après 120 min de floculation

(a)



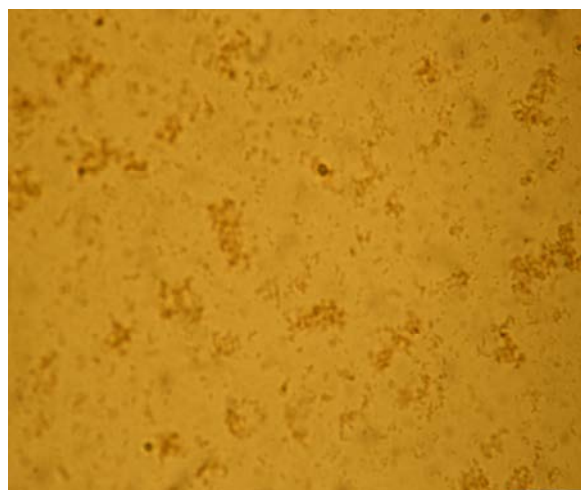
Après 15min de floculation



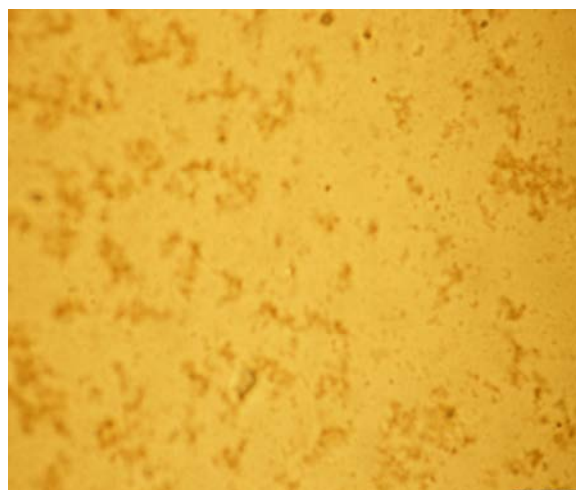
Après 120min de floculation

(b)

**Figure VIII.3:** Photos d'un échantillon de 5g/l d'un mélange (asphaltènes + toluène) + ILC5 ( $ILC5/asp=1.2$ ) observé au microscope optique ( $200\times$  magnification) après ajout de n-heptane à un rapport  $nC7/toluène=2$  (Après le seuil de floculation) a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.

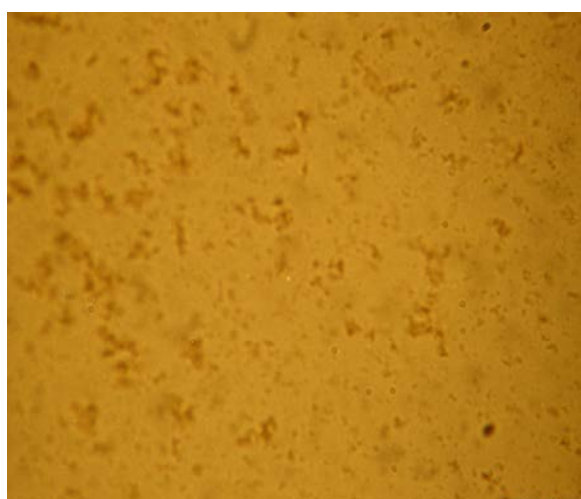


**Après 15 min de floculation**

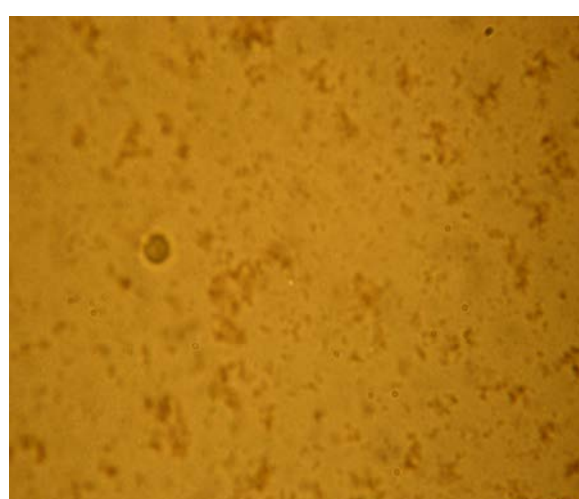


**Après 120 min de floculation**

**(a)**



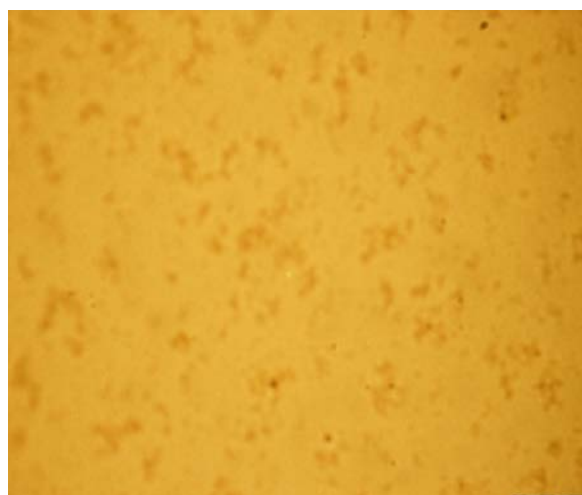
**Après 5min de floculation**



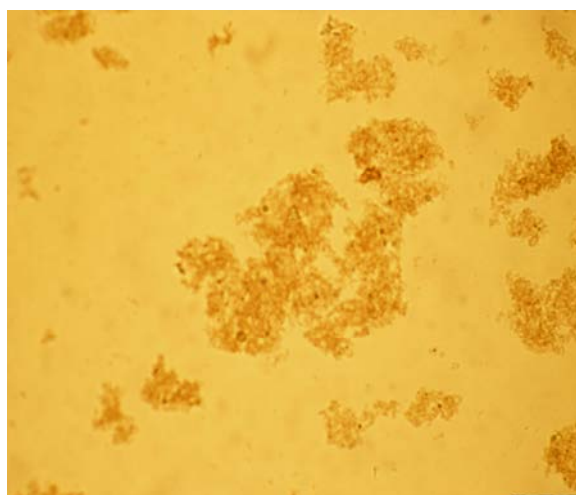
**Après 30min de floculation**

**(b)**

**Figure VIII.4:** Photos d'un échantillon de 5g/l d'un mélange (asphaltènes + toluène+ ILC8A ILC8A/asp)=1.2, observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de n-heptane à un rapport nC7/toluène)=2 . a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.

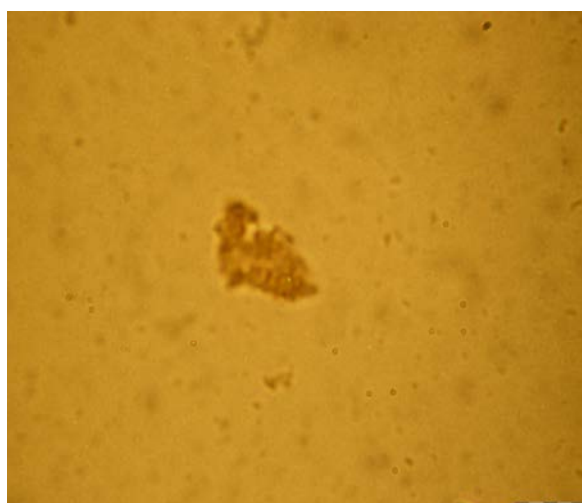


Pendant 15 min de floculation

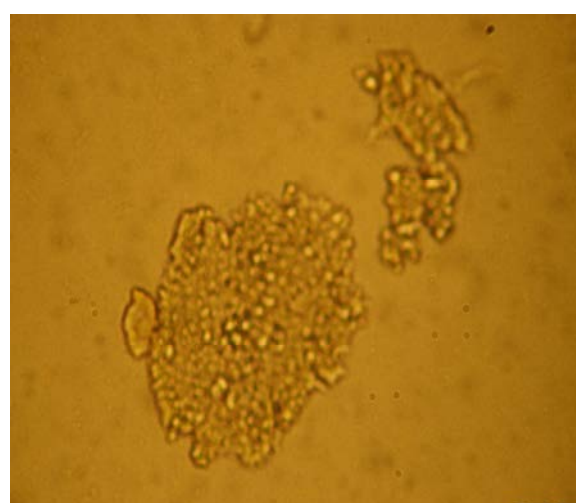


Après 120 min de floculation

(a)



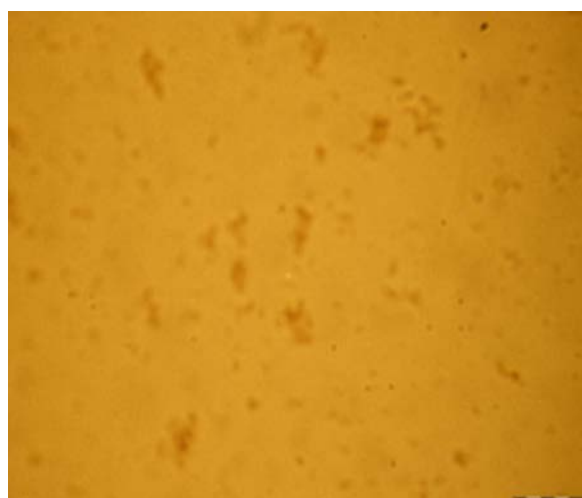
Après 15min de floculation



Après 120min de floculation

(b)

**Figure VIII.5:** Photos d'un échantillon de 5g/l d'un mélange (asphaltènes + toluène) + ILC8 ( $ILC8/asp=1.2$ ) observé au microscope optique ( $200\times$  magnification) à un rapport ( $nC7/toluène=2$ ).  
a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains

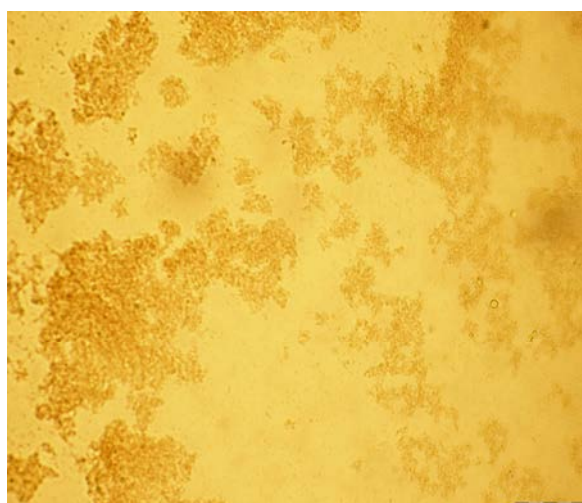


Après 15 min de flocculation

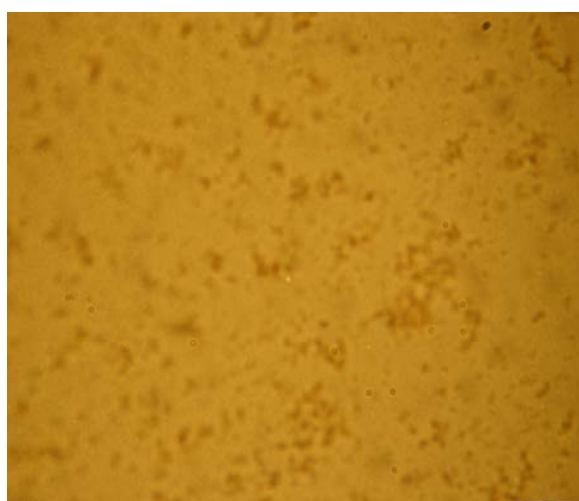


Après 120 min de flocculation

(a)



Après 15min de flocculation



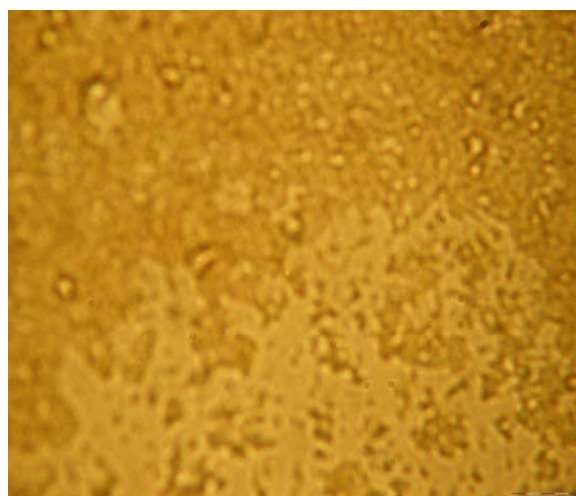
Après 120min de flocculation

(b)

**Figure VIII.6** : Photos d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes + toluène + ILC10A (ILC10A/asp=1.2) observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de nheptane à un rapport (nC7/toluène)=2. : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains



Après 15 min de flocculation

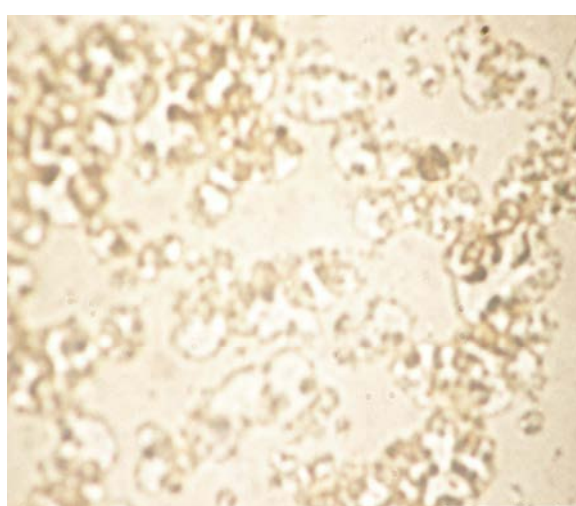


Après 120 min de flocculation

(a)



Après 15min de flocculation

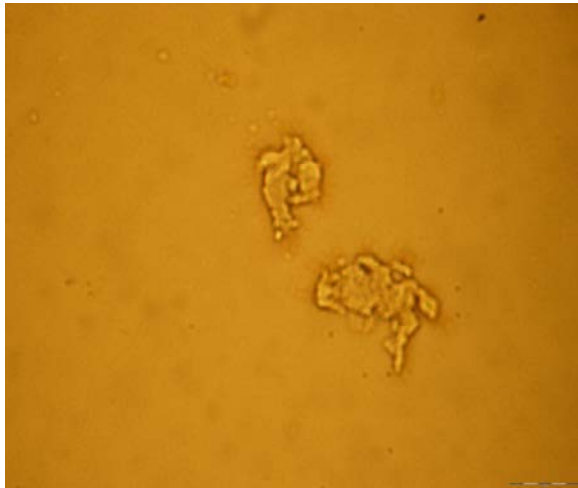


Après 120min de flocculation

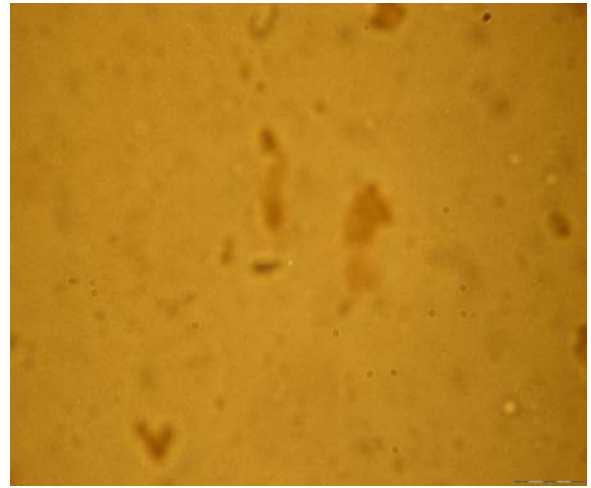
(b)

**Figure VIII.7** : Photos d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes + toluène + ILC10 (ILC10/asp=1.2) observé au microscope optique (400\*magnification) après ajout de nheptane à un rapport (nC7/toluène)=2. a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.



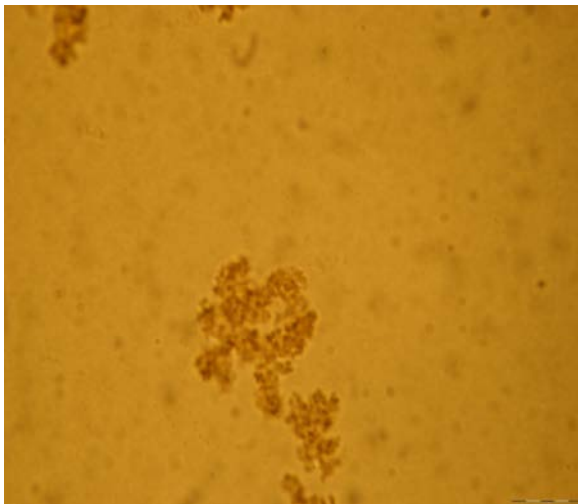


Après 15 min de floculation

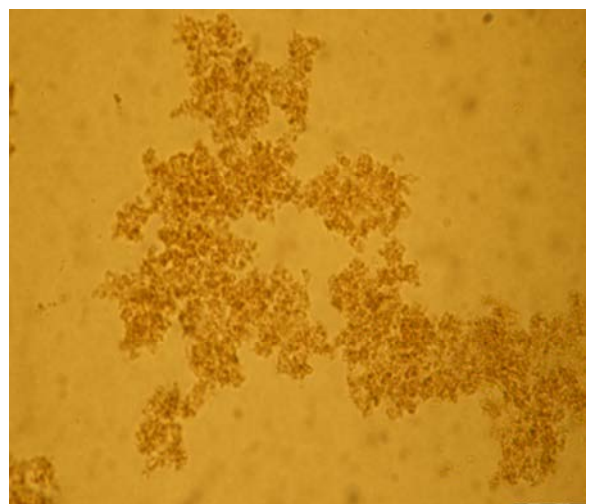


Après 120 min de floculation

(a)



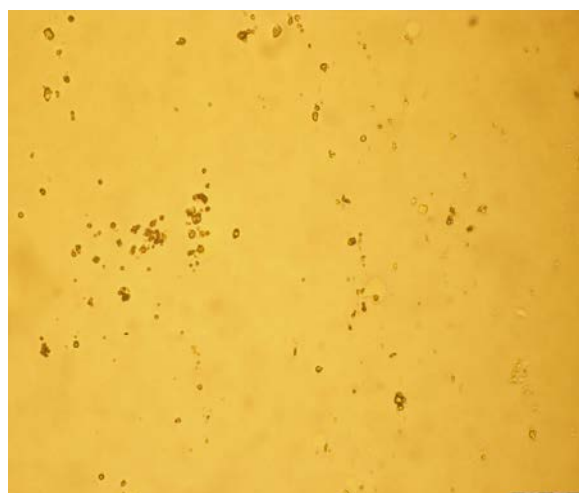
Après 15min de floculation



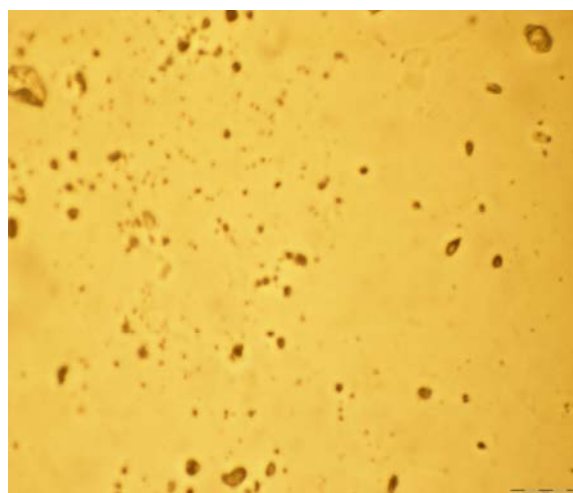
Après 120min de floculation

(b)

**Figure VIII.8** : Photos d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes + toluène + ILC12A (ILC12A/asp=1.2) observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout de nheptane à un rapport (nC7/toluène)=2. a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains

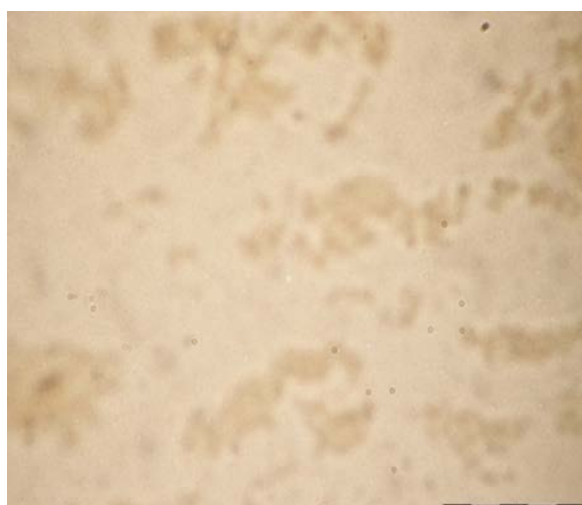


Après 15 min de floculation

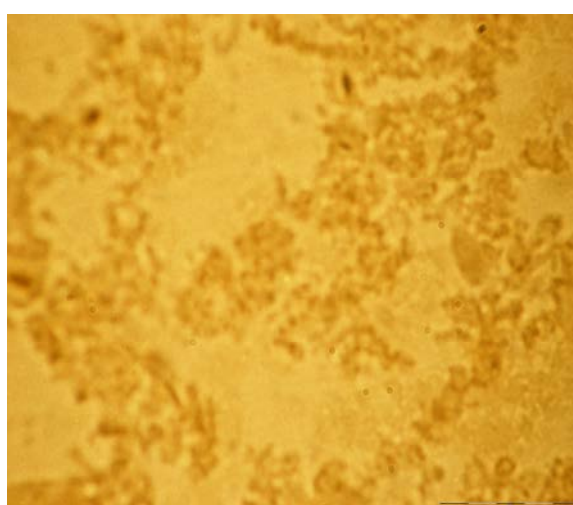


Après 120 min de floculation

(a)



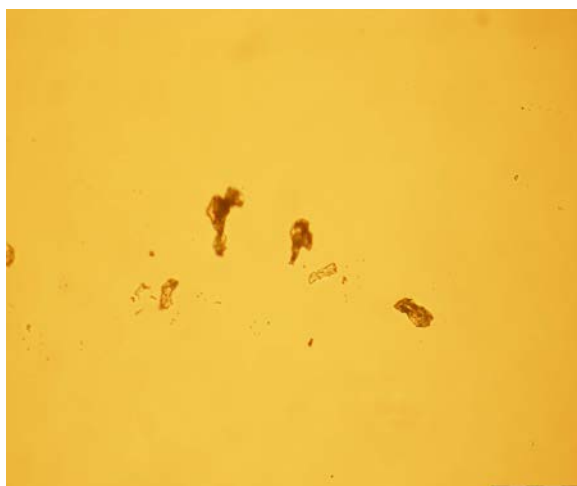
Après 15min de floculation



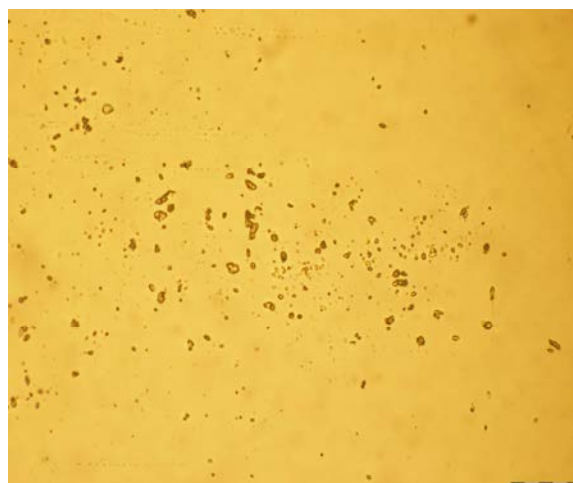
Après 120min de floculation

(b)

**Figure VIII.9** : Photos d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes + toluène + ILC12 (ILC12/asp=1.2) observé au microscope optique (400\*magnification) après ajout de nheptane à un rapport nC7/toluène)=2. a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.

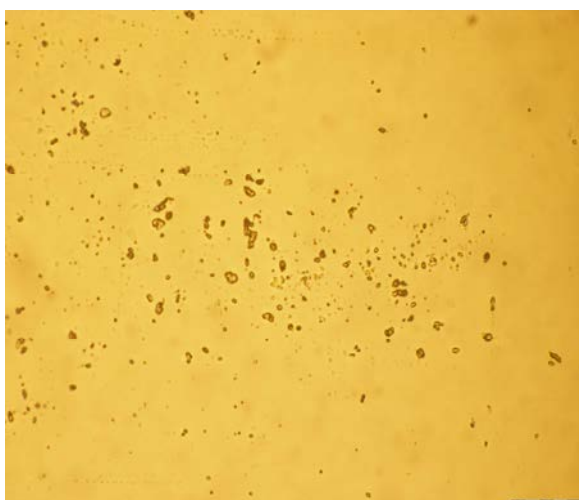


Après 15 min de floculation

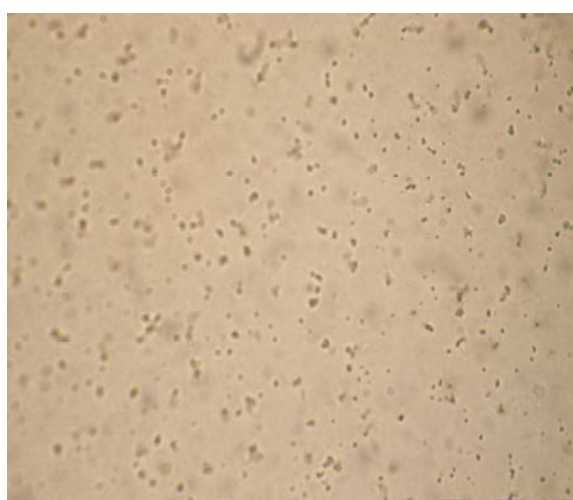


Après 60 min de floculation

(a)



Après 90min de floculation



Après 120min de floculation

(b)

**Figure VIII.10** : Photos d'un échantillon de 5g/l d'un mélange asphaltènes + toluène + ILC16 (ILC16/asp=1.2) observé au microscope optique (200\*magnification) après ajout d'heptane à un rapport (nC7/toluène)=2. a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.

La dynamique de floculation des asphaltènes de différents pétroles bruts (Algériens et Sud Américains) a été démontrée par microscopie. Des micrographes à haute résolution ont montré qu'en absence d'additif, la taille des particules des flocons des asphaltènes augmente rapidement avec le temps. En présence d'additif de type liquide ionique, le comportement des asphaltènes vis-à-vis de la floculation est tout à fait différent. Ces liquides ioniques jouent un rôle très important dans la croissance des particules d'asphaltènes. Il a été remarqué que la floculation des asphaltènes en présence des liquides ioniques comme stabilisateurs d'asphaltènes dans les solvants aliphatiques n'a pas été totalement éliminée par certains liquides ioniques dont la longueur de la chaîne latérale liée au cation est inférieure à 10 carbones. Cependant, ces liquides ioniques modifient considérablement le mécanisme de floculation. En fonction de la polarité et l'équilibre hydrophobicité/hydrophilicité de ces molécules, il était possible pour certains liquides ioniques étudiés d'obtenir la stabilisation des asphaltènes et la modification de l'aspect physique du précipité.

Les résultats ont montré que les liquides ioniques dont la structure du cation porte une fonction acide boronique et qui ont une chaîne latérale hydrocarbonée assez longue (nombre d'atomes de carbone supérieur ou égale à 12 carbones) possèdent une activité dispersive très intéressante. D'après les résultats montrés sur les figures VIII.9a et VIII.10 relatifs à la cinétique de croissance des asphaltènes issus du brut Algérien en présence des liquides ioniques ayant une longueur de chaîne carbonée supérieur ou égale à 12 carbones (ILC12 et ILC16), la cinétique de croissance des agrégats est très lente et ne varie presque pas avec le temps. Ce phénomène s'explique par l'interaction de ces molécules avec les asphaltènes par des liaisons acide-base en protégeant les particules d'asphaltènes contre la floculation et ainsi ils restent disperser dans le fluide de pétrole. Une chaîne carbonée suffisamment longue des liquides ioniques confère aux molécules d'asphaltènes une stabilisation stérique.

Pour les liquides ioniques possédant une chaîne latérale inférieure à 10 atomes de carbones (figures VIII.3-VIII.8), il a été remarqué que la croissance des agrégats d'asphaltènes augmente rapidement avec le temps. L'efficacité des liquides ioniques synthétisés augmente quand le nombre d'atomes de carbones de la chaîne carbonée latérale du cation augmente ; sauf pour le liquide ionique à cinq atomes de carbones. La cinétique de la floculation des asphaltènes en présence du liquide ionique (ILC5) est rapide (voire figure DLS), mais la granulométrie du précipité est modifiée. Il a été constaté que la taille des particules d'asphaltènes passe d'environ 5000 nm en absence de liquide ionique à une valeur moyenne stable de 80 nm en présence de liquide ionique ILC5 à un rapport ILC5/asp=4 pour les asphaltènes du Sud Américain. La figure VIII.3 relative à la cinétique de croissance des particules d'asphaltènes issus du brut Algérien et

de Sud Américain successivement en présence du liquide ionique (**ILC5**), montrent que les tailles des agrégats sont très petites et n'évoluent presque pas avec le temps pour les asphaltènes Algériens ainsi que pour les asphaltènes de l'Amérique du sud. En effet, à mesure que la longueur de la chaîne carbonée diminue, la croissance des particules devient rapide et ces liquides ioniques deviennent inefficaces.

L'efficacité des liquides ioniques varie aussi avec la structure et des groupements présents sur le cation ainsi que sur le contre ion. Les résultats ont montré que les liquides ioniques dont la structure du cation porte un groupement acide boronique sont plus efficaces que ceux portant un groupement allyle. L'efficacité de la stabilisation des asphaltènes en présence de ces composés suit l'ordre suivant :

- Pour les allylalkylimidazoliums, l'ordre est : ILC16A > ILC12A > ILC10A > ILC8A
- De même pour les acides alkylimidazolium-propylboroniques, l'ordre est : ILC16 > ILC12 > ILC10 > ILC8.

Sauf pour le liquide ionique ILC5, où la granulométrie des asphaltènes en présence de ce liquide ionique est plus fine que les liquides ioniques ILC8 et ILC10.

Par conséquent, on peut déduire que le rôle des queues de ces liquides ioniques tensioactifs est semblable à celui des groupes aliphatiques d'amphiphiles naturelles (résines), dont l'effet principal est de fournir une couche de stabilisation stérique autour des asphaltènes, qui peuvent empêcher des micelles d'asphaltènes d'agréger (et les protéger de ce fait contre la précipitation).

### VIII.3 Conclusion

Ces conclusions confirment les résultats trouvés par la technique de la diffusion dynamique de la lumière. Ils apportent des éclairages précieux en ce qui concerne le mécanisme d'action des liquides ioniques.

En effet, on observe que les additifs les plus efficaces empêchent toute agrégation des amas asphalténiques. La taille de ces amas stabilisés est fonction de la nature de l'additif et de l'origine du pétrole brut. D'où une conclusion importante que les additifs sont sélectifs et leur choix doit se faire en fonction des propriétés du brut étudié.

## CHAPITRE IX

### ETUDE DE LA STABILITE DES ASPHALTENES PAR SPECTROSCOPIE UV VISIBLE AVEC ET SANS ADDITIFS ET ETUDE DE L'INTERACTION ADDITIF- ASPHALTENE PAR SPECTROSCOPIE IR A TRANSFORMEE DE FOURRIER

#### IX.1 Introduction

L'étude de la cinétique de la floculation et de la stabilité des asphaltènes comme une dispersion colloïdale est très importante pendant les opérations de production. Les précipitations et les dépôts de matières solides (asphaltènes) dans les canalisations et les installations de production sont susceptibles de provoquer des problèmes graves et coûteux.<sup>307</sup> Pendant l'hydrocraquage catalytique, de grandes quantités de boues et de sédiments peuvent se former, apparemment due à la floculation des asphaltènes au cours de la transformation. Pour cette raison, la compréhension du mécanisme et de la cinétique de la floculation de ces composés polaires est d'une grande importance pour pouvoir trouver des solutions à ce problème.

Dans cette étude, nous étudierons la stabilité des particules d'asphaltènes ainsi que la cinétique de la floculation dans un mélange (asphaltènes – toluène - heptane) en absence et en présence de liquides ioniques par la technique UV visible. Nous étudions aussi l'interaction Asphaltène-liquide ionique par la technique de spectroscopie à transformée de Fourier.

#### IX.2. Etude de la stabilité et de la cinétique d'agrégation des asphaltènes par spectroscopie UV Visible en absence et en présence d'additifs (Liquides ioniques)

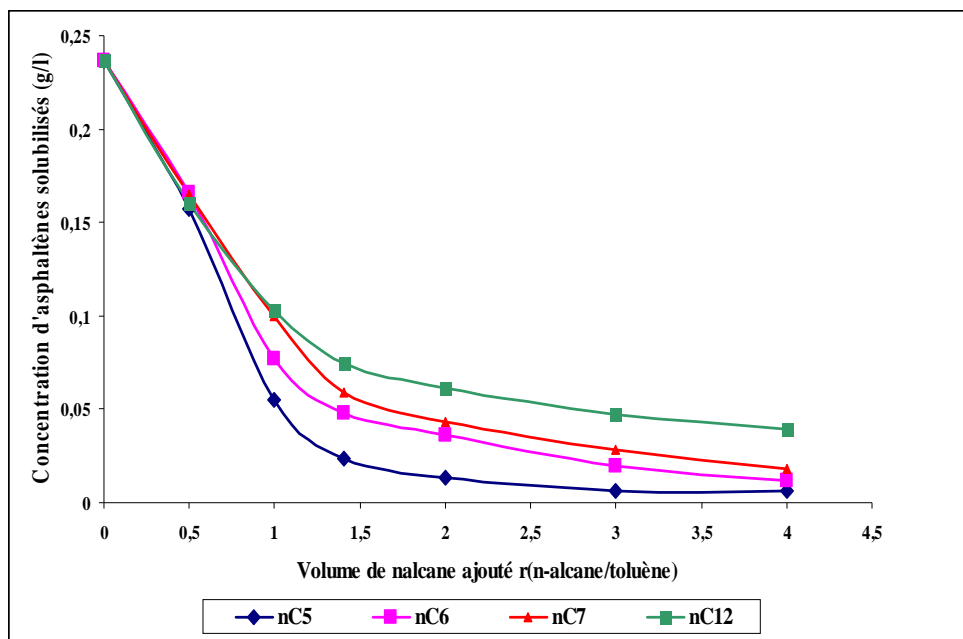
##### IX.2.1 Etude de la solubilisation des asphaltènes en absence et en présence d'additifs (Liquides ioniques)

La solubilisation des asphaltènes du pétrole brut dans les solvants apolaires (alcanes) a été étudiée par Chang et Fogler<sup>12,135</sup> en utilisant une série d'amphiphiles dérivés d'alkylbenzène comme stabilisants d'asphaltènes. Ces études ont été menées afin de quantifier l'effet de la structure chimique des amphiphiles sur la solubilisation des asphaltènes dans les alcanes (solvants). Dans cette partie, nous étudions la stabilité des asphaltènes dans les solvants aliphatiques de différentes tailles avec et sans additifs (liquides ioniques) à différentes structures chimiques. Nous étudions aussi, l'influence de la structure chimique et la concentration de ces liquides ioniques sur l'efficacité de la solubilisation des asphaltènes.

Les liquides ioniques utilisés dans ce chapitre sont : [ILC10], [ILC12], [ILC16], [BMIM][Br], [BMIM][Cl] et ILX qui sont déjà énumérés dans le tableau XII.1.

### IX.2.1.1. Etude de la solubilisation des asphaltènes en absence de liquides ioniques

Dans cette partie, des expériences ont été menées afin d'étudier la solubilité des asphaltènes dans le mélange alcane/toluène. La solution d'asphaltènes a été préparée en dissolvant 0.25 g de la poudre d'asphaltènes dans 1000 ml de toluène pur. Les échantillons ont été préparés en mélangeant la solution d'asphaltènes avec des alcanes (nC5, nC6, nC7 et nC12) qui ont été ajoutés à différentes proportions. Ces échantillons ont été légèrement secoués à température ambiante pendant 6-12 h, ensuite filtrés à travers un papier filtre 0.22- $\mu$ m. La concentration d'asphaltènes dans le filtrat est déterminée par l'absorption de la lumière à 300 nm. Les résultats en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'alcane utilisé sont exprimés sur la figure IX.1.



**Figure IX.1 :** Etude de la stabilité des asphaltènes dans les solvants aliphatiques à différentes tailles.

Ces résultats montrent que la solubilité des asphaltènes dans les solvants aliphatiques apolaires dépend de la taille et de la quantité de ces derniers. Il a été montré que l'efficacité de la solubilisation des asphaltènes diminue avec l'augmentation de la quantité de solvant et augmente avec le nombre d'atome de carbone du solvant (figure IX.1);  $n_{C12} > n_{C7} > n_{C6} > n_{C5}$ .

Cette tendance montre que dans les alcanes légers < à 7 carbones, il y a de fortes attractions entre les asphaltènes. Cela pourrait s'expliquer en partie par l'augmentation de la force d'interaction attractive des asphaltènes entre eux.

### **IX.2.1.2 Etude de la solubilisation des asphaltènes en présence de liquides ioniques**

Des expériences avec les produits suscités ont été menées afin de quantifier l'effet de la structure chimique des liquides ioniques sur la solubilisation des asphaltènes dans les solvants aliphatiques à bas poids moléculaires (heptane). La concentration des liquides ioniques a été variée pour étudier l'effet de la concentration des liquides ioniques suscités sur la stabilité des asphaltènes dans le n-heptane.

La variation de la longueur de la chaîne alkylique des cations de C10 au C16 a été étudiée pour la série  $[ILC_n]^+$ ,  $n= 10,12$  et  $16$ . L'influence de la structure des cations et des anions sur les capacités des liquides ioniques d'empêcher la précipitation d'asphaltènes a été déterminée.

Les échantillons ont été préparés en mélangeant le liquide ionique dans la solution en variant le rapport (IL/asp), puis le n-heptane pur a été ajouté à un rapport  $r(n_{C7}/\text{toluène})=2$ . Ensuite, les échantillons ont été légèrement secoués à température ambiante pendant 6-12 h et ensuite filtrés à travers un papier filtre 0.22- $\mu\text{m}$ . La concentration d'asphaltènes dans le filtrat est mesurée par l'absorption de la lumière à la longueur d'onde de 300 nm.

Les résultats sont présentés sur la figure IX.2.



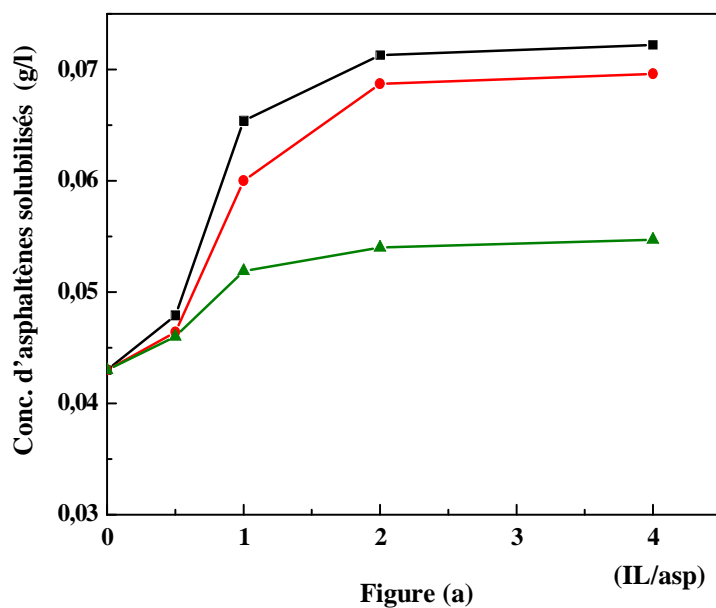


Figure (a)

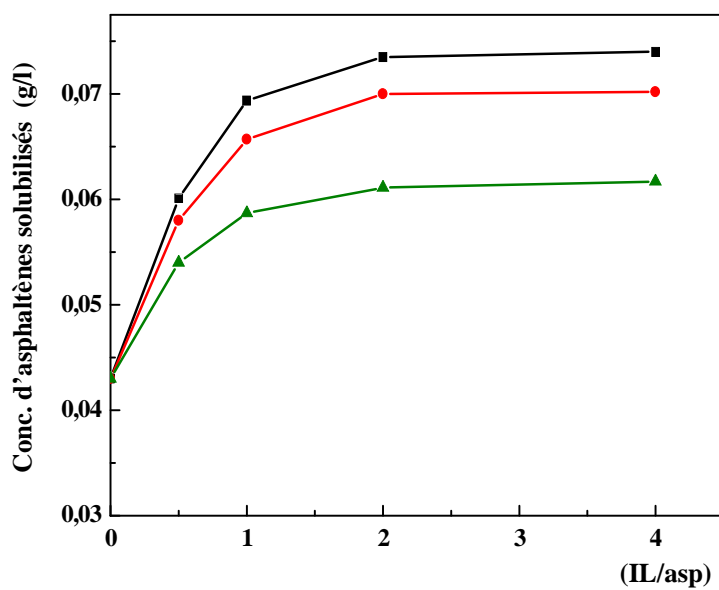


Figure (b)

**Figure IX.2 :** Pourcentage d'asphaltènes (Sud Américains) stabilisés dans le n-heptane en présence de liquides ioniques.

a : En fonction de la longueur de la chaîne latérale du cation, ■ ILC16 ; ● ILC12, ▲ ILC10 ;

b : En fonction de la nature du liquide ionique, ■ BMIMCl ; ● BMIMBr, ▲ ILX

La figure IX.2 montre la solubilisation des asphaltènes dans l'heptane en présence de liquides ioniques à différentes structures chimiques. Comme il est illustré sur cette figure, une faible concentration de liquide ionique ne peut pas solubiliser les asphaltènes d'une manière efficace. Avec l'augmentation de la concentration, ces liquides ioniques s'adsorbent à la surface des asphaltènes et les protègent contre l'auto-association.

Il a été remarqué que pour la même structure (Figure IX.1a), la stabilité des asphaltènes croît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale liée au cation. Les liquides ioniques à courte chaîne carbonée (< 10 carbones), sont non seulement beaucoup plus petits que les molécules d'asphaltènes, mais aussi plus polaires que le solvant entourant les molécules. Par conséquent, ils ne peuvent pas entourer les particules d'asphaltènes et de ce fait, ils ne peuvent pas les protéger contre la floculation. Quand la longueur de la queue des liquides ioniques augmente, la taille de cette fraction apolaire devient plus grande et tend à être moins entouré de molécules d'asphaltènes. Par conséquent, la capacité du liquide ionique à stabiliser les asphaltènes augmente successivement de ILC10 au ILC16.

Lorsque la taille de la queue alkyle augmente jusqu'à 16 atomes de carbone, cette fraction apolaire devient suffisamment importante pour former une couche stérique stable pour empêcher les particules d'asphaltènes de l'agrégation.

La figure IX.2b, montre que la stabilité des asphaltènes en présence de liquides ioniques dépend aussi de la structure chimique de ces additifs. La nature de l'anion et du cation constituant le liquide ionique joue un rôle très important dans l'efficacité de ce dernier à empêcher ou retarder la floculation des asphaltènes. Les résultats montrent que pour les deux liquides ioniques [BMIM][Cl<sup>-</sup>] et [BMIM][Br<sup>-</sup>], la stabilité des asphaltènes augmente de l'anion Br<sup>-</sup> au Cl<sup>-</sup>. Le chlore contribue à l'augmentation de l'acidité de la molécule et augmente son efficacité comme stabilisateur d'asphaltènes en augmentant l'interaction acide-base de ces molécules avec les asphaltènes.

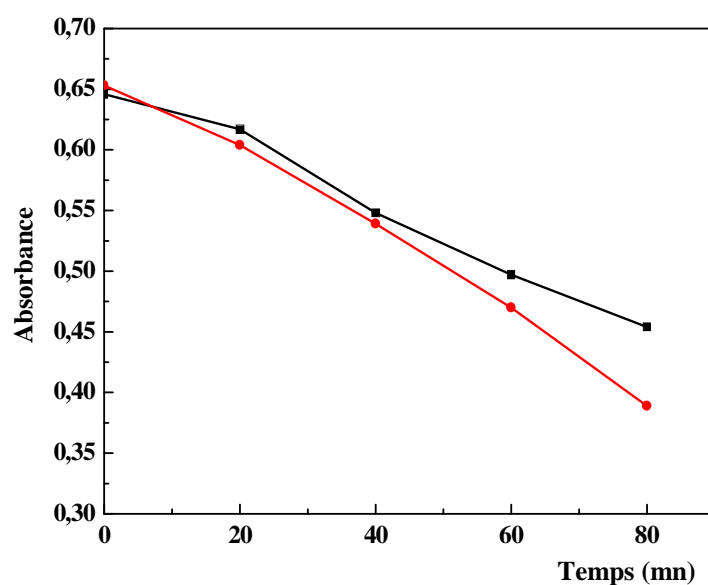
### **IX.3. Etude de la cinétique de floculation des asphaltènes avec et sans liquides ioniques par la technique UV Visible**

Dans cette partie, une cinétique de la floculation des asphaltènes a été réalisée sur les mêmes échantillons. Le n-heptane est ajouté à la solution d'asphaltènes (0.25 g/l) à un rapport  $r(\text{nC7}/\text{toluène})=2$ , Le mélange a été secoué pendant 10 minutes, et l'échantillon a été retiré pour mesurer l'évolution de l'absorbance à différents moments par UV. Cette méthode permet d'évaluer qualitativement la stabilité des dispersions des asphaltènes. Une procédure similaire a

été utilisée en présence de liquides ioniques pour évaluer l'effet de ces derniers sur la stabilité des dispersions d'asphaltènes. Trois liquides ioniques synthétisés (ILC10, ILC12 et ILC16) et trois liquides ioniques commerciaux [BMIM][Cl], [BMIM][Br] et ILX ont été utilisés. Les résultats sont représentés sur les figures IX.3-IX.9.

### IX.3.1. Résultats et discussions

Les courbes de précipitation obtenues pour des solutions d'asphaltènes Algériens et Sud Américains sont illustrées sur la figure (IX.3). Les résultats montrent que la cinétique de précipitation est rapide pour les deux types d'asphaltènes.



**Figure IX.3 :** Cinétique de la floculation des asphaltènes en absence de liquide ionique :

■ Asphaltènes Algériens ● Asphaltènes Sud Américains

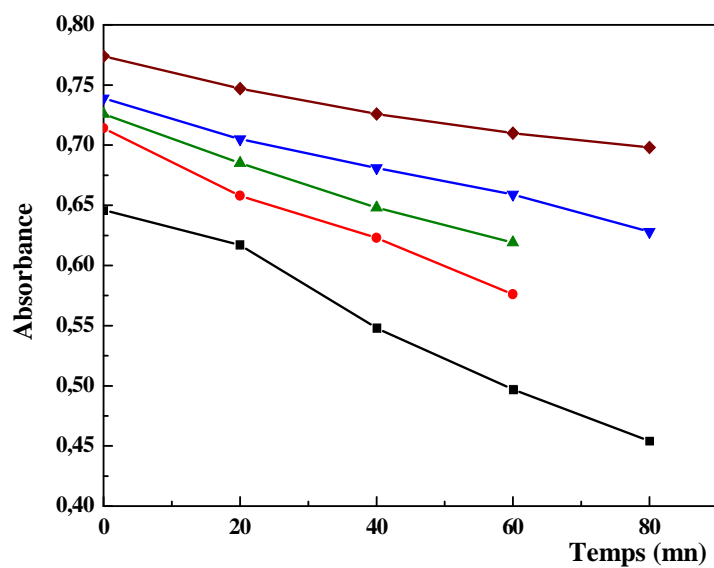


Figure (a)

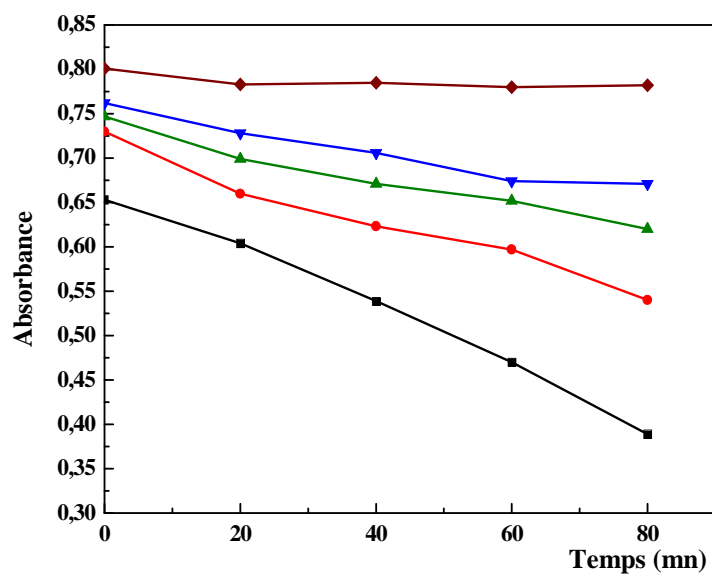


Figure (b)

**Figure IX.4:** Etude la cinétique de la floculation des asphaltènes en fonction de la concentration du liquide ionique ILC10. ■ ILC10/asp=0 ; ● ILC10/asp=0,5 ; ▲ ILC10/asp=1 ; ▼ ILC10/asp=2 ; ◆ ILC10/asp=4.

a : Asphaltènes Algériens b : Asphaltènes Sud Américains

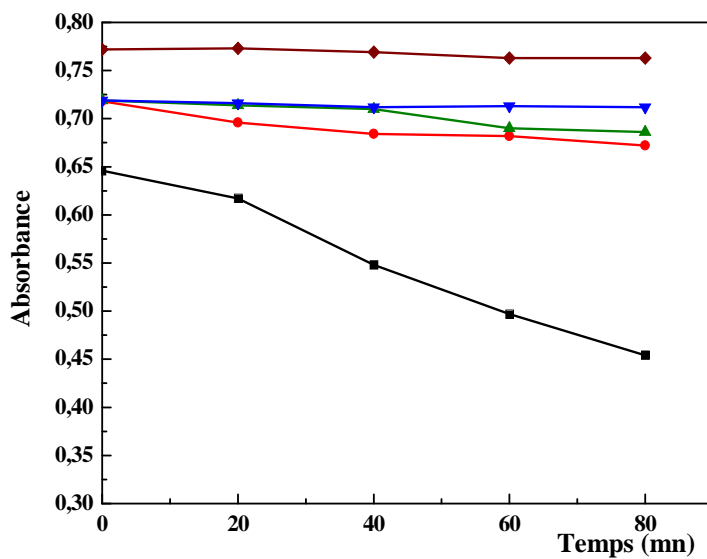


Figure (a)

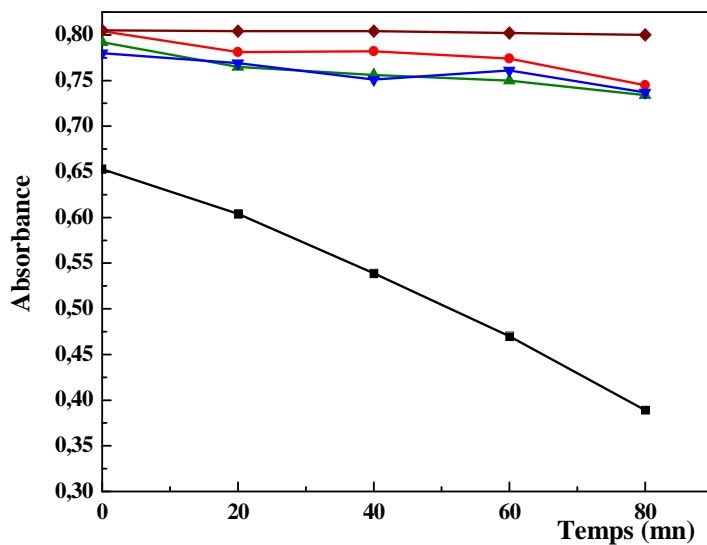


Figure (b)

**Figure IX.5** : Etude de la cinétique de la floculation des asphaltènes en fonction de la concentration du liquide ionique ILC12. ■ ILC12/asp=0 ; ● ILC12/asp=0.5 ; ▲ ILC12/asp=1 ; ▼ ILC12/asp=2 ; ◆ ILC12/asp=4.

a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.

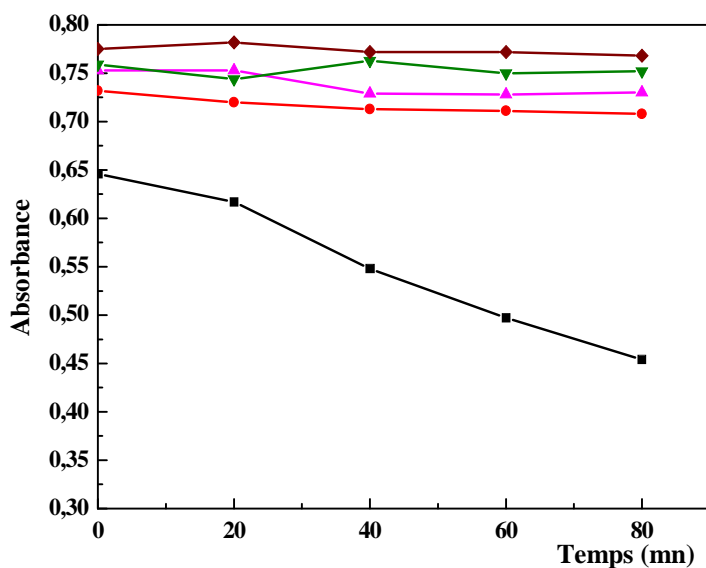


Figure (a)

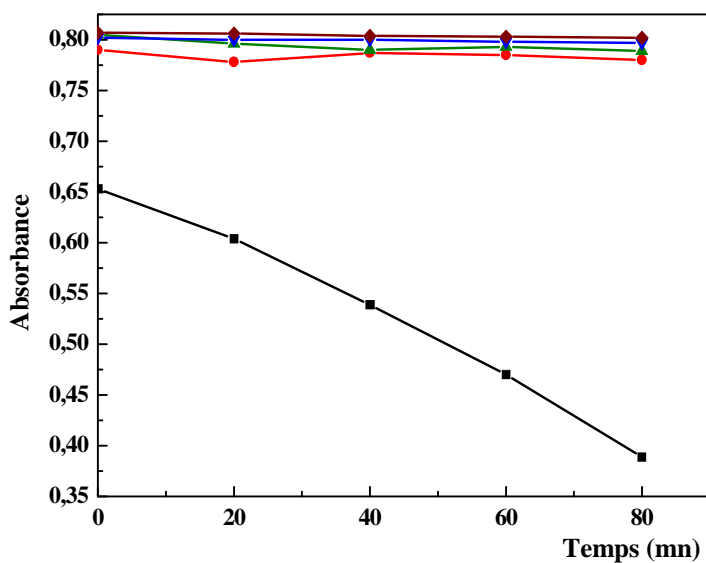
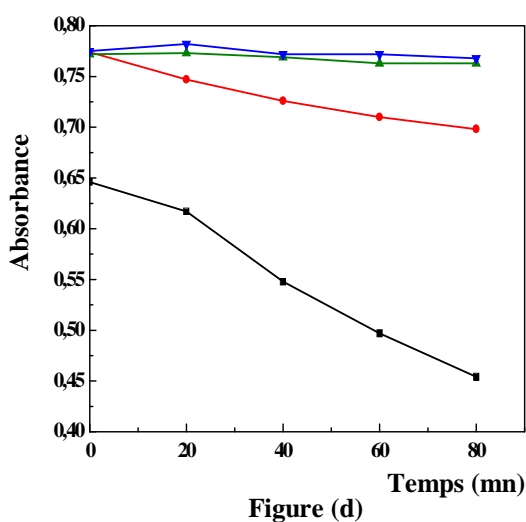
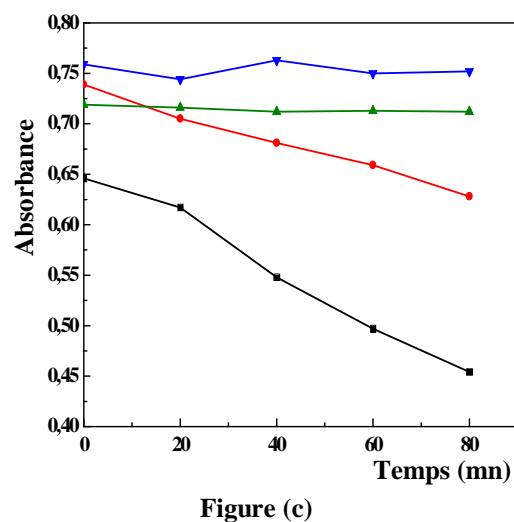
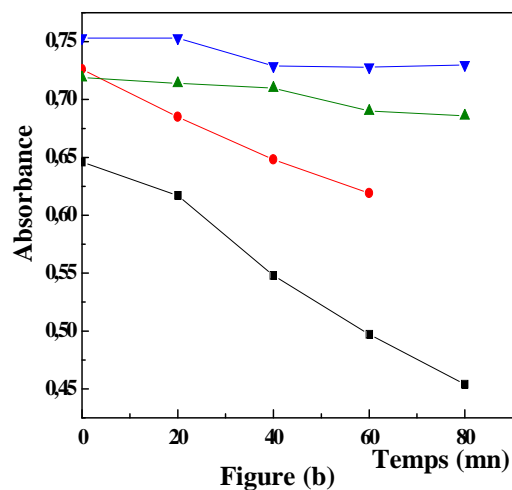
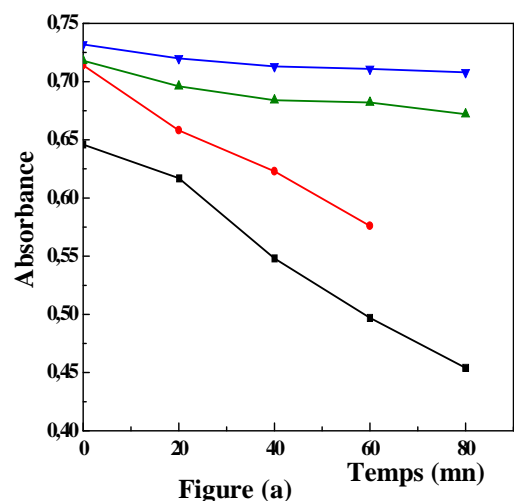


Figure (b)

**Figure IX.6** : Etude de la cinétique de la floculation des asphaltènes en fonction de la concentration du liquide ionique ILC16. ■ ILC16/asp=0 ; ● ILC16/asp=0.5, ▲ ILC16/asp=1, ▼ ILC16/asp=2, ◆ ILC16/asp=4.

a : Asphaltènes Algériens ; b : Asphaltènes Sud Américains.



**Figure IX.7:** Etude de la cinétique de la floculation des asphaltènes Algériens en fonction de la longueur de la chaîne latérale du liquide ionique.

- a : ■ IL/asp=0 ; ● ILC10/asp=0.5, ▲ ILC12/asp=0.5, ▼ ILC16/asp=0.5.  
 b : ■ IL/asp=0 ; ● ILC10/asp=1, ▲ ILC12/asp=1, ▼ ILC16/asp=1.  
 c : ■ IL/asp=0 ; ● ILC10/asp=2, ▲ ILC12/asp=2, ▼ ILC16/asp=2.  
 d : ■ IL/asp=0 ; ● ILC10/asp=4, ▲ ILC12/asp=4, ▼ ILC16/asp=4.

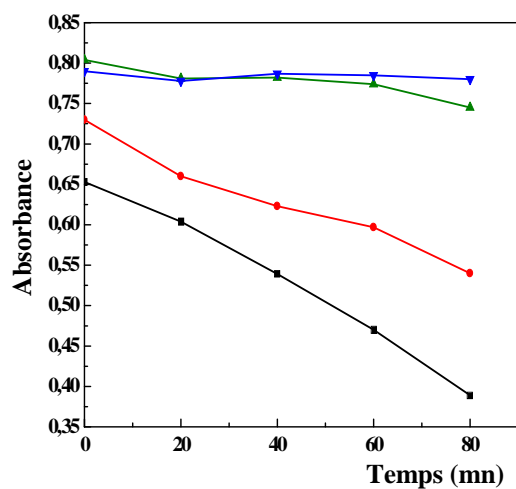


Figure (a)

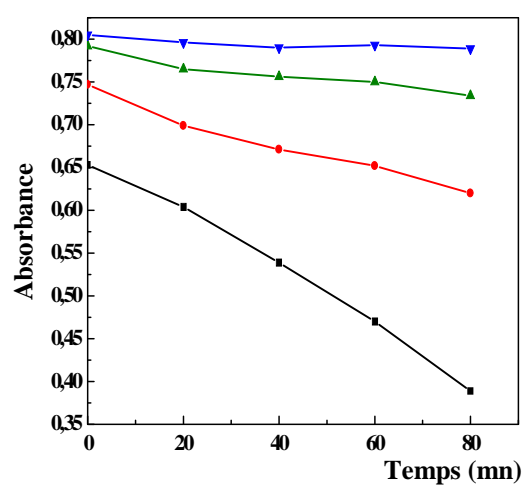


Figure (b)

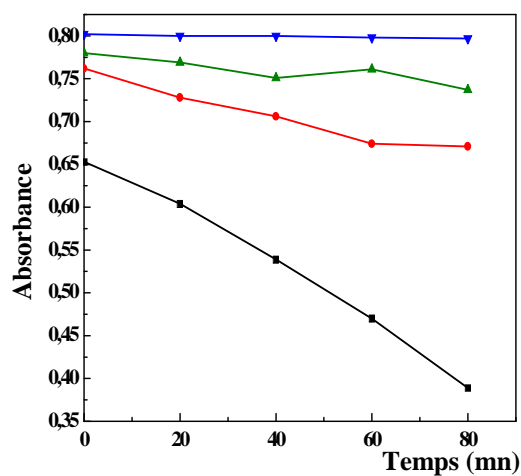


Figure (c)

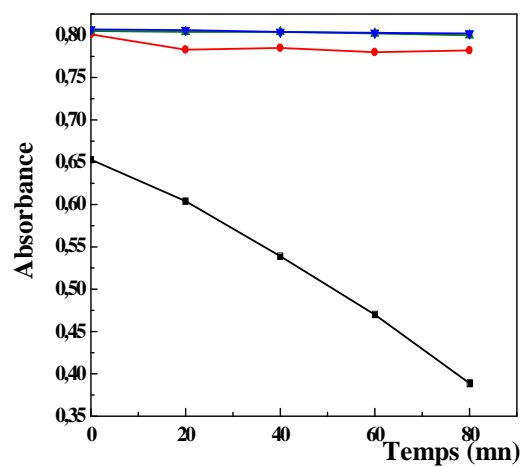


Figure (d)

**Figure IX.8:** Etude de la cinétique de la floculation des asphaltènes Sud Américains en fonction de la longueur de la chaîne latérale du liquide ionique.

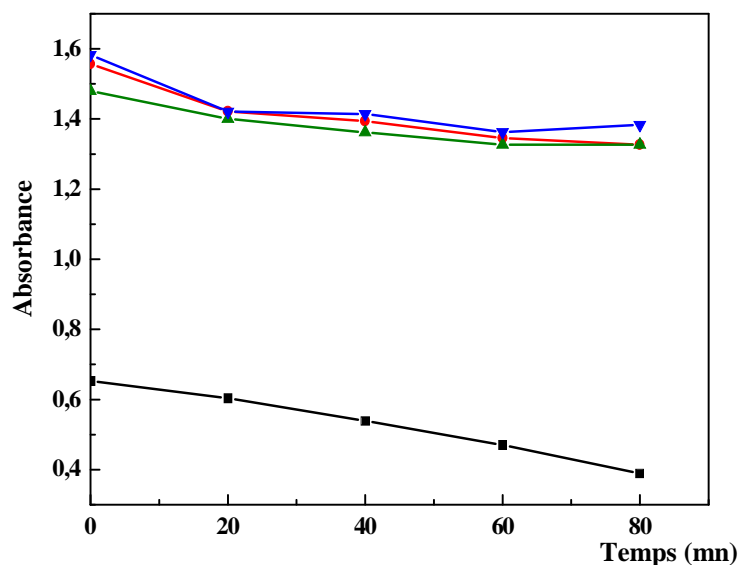
a : ■ IL/asp=0 ; ● ILC10/asp=0.5, ▲ ILC12/asp=0.5, ▼ ILC16/asp=0.5.

b : ■ IL/asp=0 ; ● ILC10/asp=1, ▲ ILC12/asp=1, ▼ ILC16/asp=1.

c : ■ IL/asp=0 ; ● ILC10/asp=2, ▲ ILC12/asp=2, ▼ ILC16/asp=2.

d : ■ IL/asp=0 ; ● ILC10/asp=4, ▲ ILC12/asp=4, ▼ ILC16/asp=4.





**Figure IX.9 :** Etude la cinétique de la floculation des asphaltènes Sud Américains en fonction de la structure chimique du liquide ionique pour une concentration (IL/asp)=1. ■ IL/asp=0 ; ● ILX/asp=1, ▲ MBIMBr/asp=1, ▼ MBMIMCl/asp=1

Les figures (IX.4-IX.9) présentent les performances de trois liquides ioniques synthétisés (ILC10, ILC12 et ILC16) et trois liquides ioniques commerciaux [BMIM][Cl], [BMIM][Br] et ILX sur la déposition d'asphaltènes en fonction du temps. Ces additifs fournissent une stabilité à long terme des dispersions d'asphaltènes et ce en fonction de la concentration et de la longueur de la chaîne latérale des liquides ionique. L'efficacité des liquides ionique comme dispersant d'asphaltènes augmente avec la concentration et la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Plus la quantité d'additif est grande, plus la quantité adsorbée à la surface des asphaltènes est suffisante pour les protéger contre l'auto-association. De même, l'augmentation de la longueur de la chaîne latérale augmente la stabilité des asphaltènes en leur conférant une couche de stabilisation stérique.

Le liquide ionique ILC16, semble être plus efficace (figures IX.6) car, un rapport (ILC16/asp)=0.5 a été suffisant pour empêcher les dépôts de particules d'asphaltènes (figures IX.7 (a-d) et IX.8 (a-d)), ce qui représente également une excellente performance.

La figure IX.9, montre que la cinétique d'agrégation des asphaltènes en présence de liquides ioniques dépend aussi de la structure chimique du liquide ionique. La nature de l'anion et du cation constituant le liquide ionique joue un rôle très important dans l'efficacité de ce dernier à empêcher ou retarder la floculation des asphaltènes. Les résultats montrent que pour les deux liquides ioniques [BMIM]+Cl<sup>-</sup> et [BMIM]+Br<sup>-</sup>, la stabilité des asphaltènes augmente de

l'anion Br<sup>-</sup> au Cl<sup>-</sup>. Le chlore contribue à l'augmentation de l'acidité de la molécule et augmente son efficacité comme stabilisateur d'asphaltènes en augmentant l'interaction acide-base de ces molécules avec les asphaltènes.

#### **IX.4. Etude de l'interaction asphaltène-liquide ionique par la technique de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Dans les chapitres précédents, il a été montré que la fraction d'asphaltènes de pétrole brut pourrait être stabilisée dans les milieux apolaires par des interactions attractives des liquides ioniques solubles dans l'huile. Nous nous sommes également intéressés au mécanisme d'interaction asphaltène-liquide ionique en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

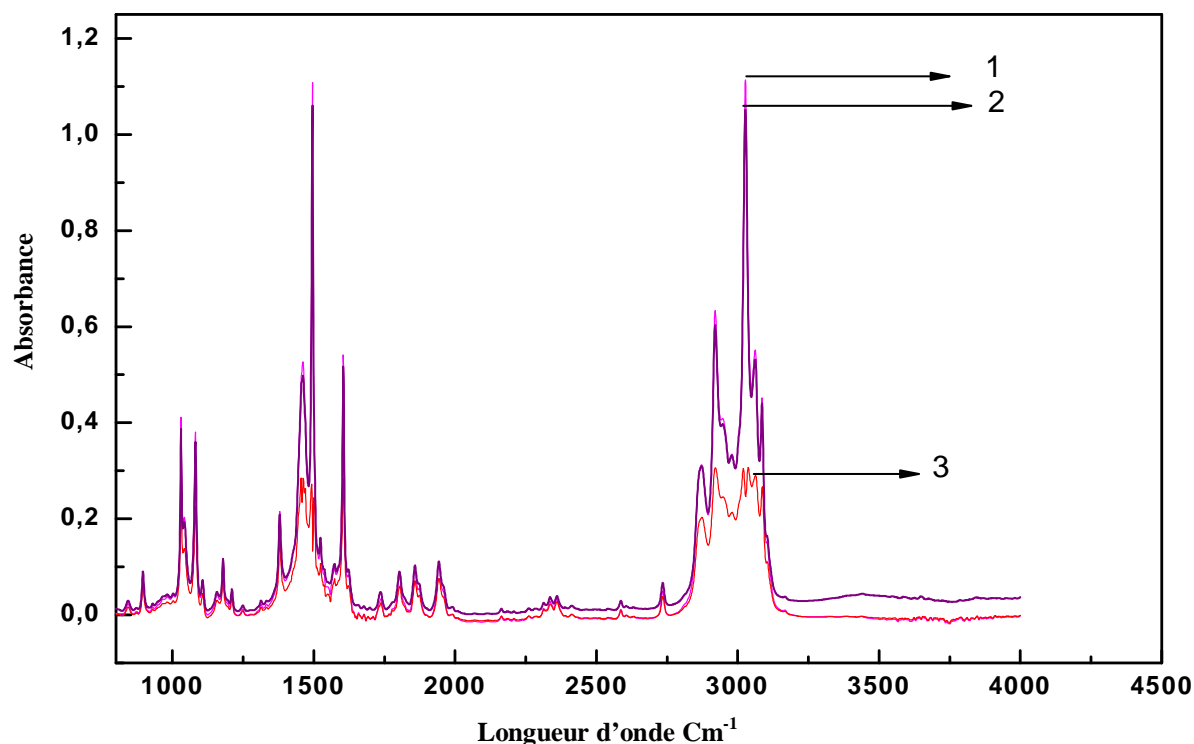
La spectroscopie infrarouge (IR) est l'une des techniques de spectroscopie vibrationnelle les plus fréquemment utilisées pour étudier la structure chimique des asphaltènes du pétrole brut<sup>12,135</sup>. La spectroscopie infrarouge est également utilisée pour caractériser l'interaction acide-base (y compris la liaison hydrogène) des asphaltènes<sup>135</sup>. Elle a été appliquée pour étudier qualitativement les interactions mutuelles entre les asphaltènes et les résines. Toutefois, la complexité et la similitude des structures chimiques des résines et asphaltènes font qu'il est extrêmement difficile d'étudier quantitativement l'interaction asphaltène-résine.

Cette technique est également utilisée pour étudier l'interaction donneur-accepteur d'électron. Les asphaltènes sont capables d'absorber la lumière allant de l'UV au proche Infrarouge<sup>135</sup>. En effet, L'analyse infrarouge à transformée de Fourier permet de suivre la variation de la conjugaison de la structure électronique des asphaltènes.

Très peu d'études ont été réalisées pour décrire l'interaction entre les asphaltènes et les liquides ioniques. Chang et Fogler<sup>12,135</sup> ont étudié le mécanisme d'interaction des asphaltènes avec des amphiphiles par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR). Les résultats de ces mesures sont utilisés pour décrire les interactions moléculaires, et plus précisément, les interactions acide-base entre les asphaltènes et les amphiphiles.

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier a été utilisée pour quantifier les interactions acide-base entre les asphaltènes et les liquides ioniques et pour expliquer le mécanisme de stabilisation des asphaltènes par les liquides ioniques dans les solutions apolaires (Alcanes). L'étude FTIR de l'acide 3-(3-hexadécylimidazolium)-propylboronique (ILC16) montre tout d'abord, les bandes d'absorption infrarouges responsables de l'interaction acide-base entre les asphaltènes et ces liquides ioniques. Ces bandes caractéristiques se signalent à 3200 et

$1500\text{ cm}^{-1}$ . Dans l'étude sur les interactions asphaltènes-liquide ionique, les asphaltènes ont été complètement dissous dans le toluène, contenant et 2g/l en poids de IL. Les résultats sont présentés sur la figure IX.10.



**Figure IX.10:** Etude de l'interaction asphaltènes-ILC16 par spectroscopie infrarouge. 1- ILC16/asp=0 ; 2-ILC16/asp=0.5 ; 3- ILC16/asp=2.

### Résultats et discussion

L'interaction acide-base entre les asphaltènes et l'imidazolium du liquide ionique (ILC16) dans la solution a été étudiée par le suivi de l'intensité de l'absorption des bandes imidazolium du liquide ionique situées à 3200 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ . La figure IX.10 montre la variation de l'intensité des pics caractéristiques en fonction de la concentration d'asphaltènes. Il a été constaté que l'absorbance de ces pics à 3200 et 1500  $\text{cm}^{-1}$  diminue de plus en plus à mesure que la concentration d'asphaltènes augmente de 0.5 à 2g/l. Ce qui indique que le liquide ionique a réagit avec les asphaltènes probablement, par des liaisons hydrogène.

Cette étude pourrait expliquer pourquoi les asphaltènes sont dispersés en présence de liquides ioniques par le biais d'interaction acide-base.

### IX.5. Conclusion

Cette étude montre clairement que les asphaltènes du pétrole brut peuvent être stabilisés par des liquides ioniques solubles dans l'huile. La stabilité des asphaltènes est fonction de la concentration de l'agent péptisant dans la solution et de ses interactions avec les asphaltènes, de la fraction des emplacements de surface d'asphaltènes occupée par l'agent péptisant, de la création d'une couche de molécules d'additifs autour des molécules d'asphaltènes induit une protection stérique contre la floculation. L'efficacité de cette protection dépend de la longueur de chaîne de l'alcane et de la solidité d'ancrage de l'additif à la surface des asphaltènes. On suppose que cet ancrage s'effectue par liaison hydrogène entre les électrons  $\pi$  d'asphaltène et la fonction acide de Lewis de l'additif. En plus, la solidité de cette protection est assurée par l'association des molécules du liquide ionique lui-même à la surface d'asphaltènes.

Les résultats ont montré que l'efficacité des liquides ioniques dans la stabilisation des asphaltènes est principalement contrôlée par la polarité du groupe principal, la nature du cation et de l'anion et de la longueur de la queue alkyle des liquides ioniques. L'augmentation de l'acidité du liquide ionique pourrait favoriser la capacité de cet additif à stabiliser les asphaltènes en augmentant l'attraction acide-base entre les asphaltènes et les liquides ioniques.

L'étude de la cinétique de la floculation des asphaltènes en présence de liquides ioniques en utilisant la technique UV montre aussi que la cinétique d'inhibition de la précipitation des asphaltènes par un liquide ionique dépend de la nature de ce dernier, de la nature du cation et de l'anion constituant le liquide ionique et de la longueur de sa chaîne latérale

L'étude de l'interaction Asphaltène-liquide ionique par spectroscopie FTIR a vérifié que les asphaltènes pourraient se lier avec les liquides ioniques par des interactions acide-base. La diminution de l'absorbance du liquide ionique avec l'augmentation de la concentration des asphaltènes ajoutés montre que le liquide ionique se lie aux asphaltènes en les protégeant contre l'auto-agrégation.

## CHAPITRE X

### ETUDE DES PROPRIETES COLLOÏDALES ET LA CINETIQUE D'AGREGATION PAR LA METHODE VISCOSIMETRIQUE AVEC ET SANS ADDITIFS (LIQUIDES IONIQUES)

#### X.1 Introduction

Un des problèmes les plus indésirables dans le transport des huiles lourdes à travers les canalisations (PIPE) est la viscosité élevée de ces fluides. En outre, la mobilité des huiles lourdes dans les réservoirs est si faible que leur production n'est pas économiquement faisable. Pour augmenter la mobilité de ces huiles lourdes, leur viscosité doit être réduite. Cela peut être fait par chauffage ou par mélange d'huiles lourdes avec des hydrocarbures légers ou gazeux. Le chauffage exige souvent des quantités considérables d'énergie et les diluants provoquent des problèmes logistiques. En effet, dans le domaine de production, pour qu'un fluide pétrolier soit transporté par canalisation en utilisant un diluant, deux oléoducs seraient nécessaires, c'est-à-dire, l'un pour l'huile et l'autre pour le diluant. Il serait donc souhaitable de mettre au point une méthode alternative pour le transport.

L'alternative possible est l'utilisation d'additifs comme les amphiphiles et les liquides ioniques pour réduire la viscosité des huiles lourdes.

Nous sommes intéressés à l'étude des propriétés colloïdales et la stabilité des solutions d'asphaltènes en présence de liquides ioniques par la méthode viscosimétrique.

La viscosité des solutions diluées d'asphaltènes dépend énormément de la voluminosité des asphaltènes qui, elle-même dépend de la nature des asphaltènes, du pouvoir solvant, de la température et des additifs présents avec les asphaltènes.

#### X.1.2 Résultats et discussions

L'étude des propriétés colloïdales des asphaltènes en présence de liquides ionique a été réalisée en utilisant trois liquides ioniques ILC12, ILC16 et BMIMCl comme additifs et les asphaltènes Sud Américains comme échantillons de solutions asphalténiques.

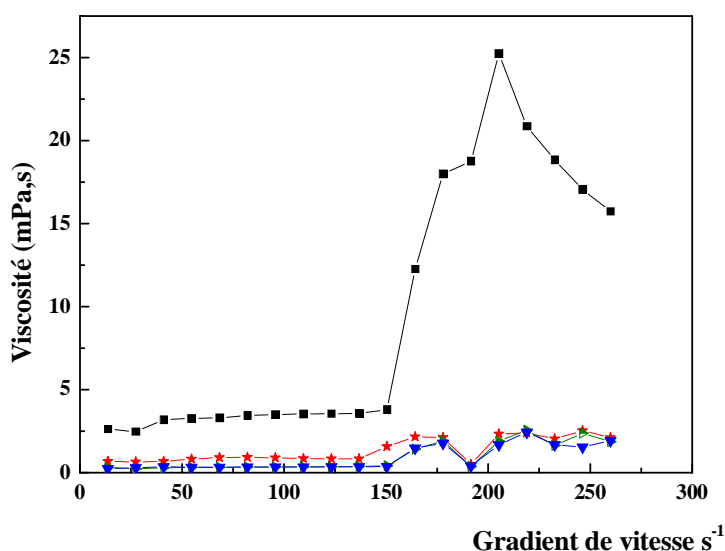
Le choix est porté sur ces trois liquides ioniques parcequ'ils ont montré une meilleure efficacité par rapport aux autres liquides ioniques déjà étudiés. Les viscosités de ces échantillons ont été déterminées par un rhéomètre « Low-shear 40 ». Ce dernier est un viscosimètre de type coaxial qui détermine la viscosité dynamique de la solution en fonction du taux de cisaillement.

Tout d'abord, nous avons déterminé la viscosité des asphaltènes en absence et en présence de liquides ioniques en fonction du taux de cisaillement puis la viscosité en fonction de la concentration des liquides ioniques. Les résultats sont montrés sur les figures X.1-X.3.

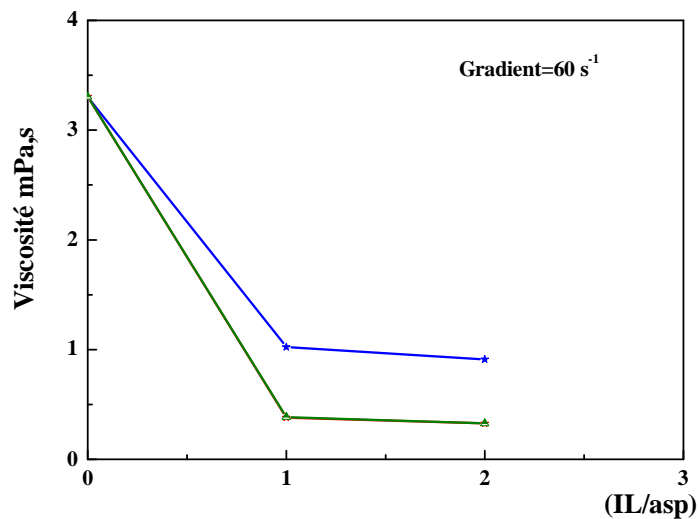
Les mesures des viscosités sont conduites dans des solutions (pentane/toluène) contenant 20 g/l d'asphaltènes dans le toluène et des liquides ioniques (ILC12, ILC16 et BMIMCl) à différentes proportions 0, 1 et 2 (rapport massique). Le rapport volumique  $r(\text{n-heptane :toluène})$  est égal à 2 dans toutes les expériences.

La figure X.1 montre la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement ; on constate qu'en absence de liquide ionique, on a un effet rhéoépaississant très fort qui est dû à l'agrégation des asphaltènes ; cet effet disparaît complètement avec l'ajout d'additifs (liquides ioniques)

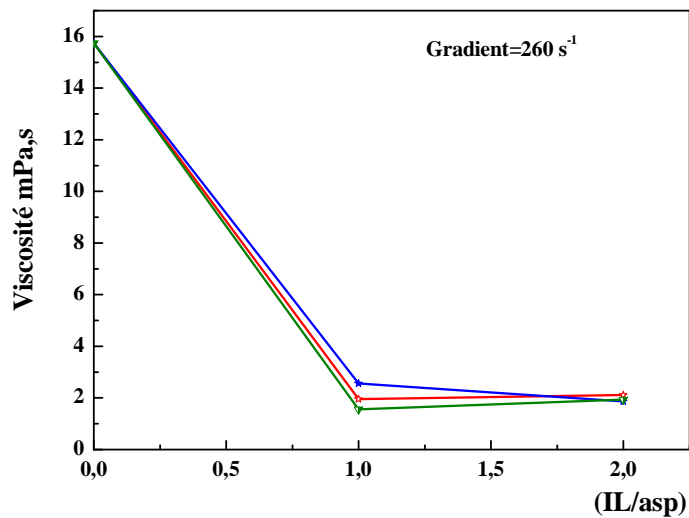
Les figures X.2 et X.3 montrent que la viscosité diminue considérablement quand les dispersants (liquides ioniques) suscités sont présents en solution. Ces résultats ont une conséquence directe sur la diminution de la taille des agrégats. Les résultats ont montré que les liquides ioniques ILC16 et BMIMCl sont les plus efficaces ce qui confirme les résultats trouvés dans les chapitres précédents.



**Figure X.1** : Viscosité des solutions d'asphaltènes Sud Américains en fonction du taux de cisaillement ■ sans liquide ionique, ★ ILC12, ▼ ILC16, ► BMIMCl



**Figure X.2 :** Viscosité des solutions d'asphaltènes Sud Américains en fonction du rapport (IL/asp), à  $60 \text{ s}^{-1}$ , ★ ILC12, ☆ ILC16, ▲ BMIMCl



**Figure X.3 :** Viscosité des solutions d'asphaltènes Sud Américains en fonction du rapport (IL/asp), à  $260 \text{ s}^{-1}$ , ★ ILC12, ☆ ILC16, ▼ BMIMCl

### X.3 Conclusion

Cette partie s'inscrit dans le cadre de la solution préventive envisagée dans la lutte contre le problème délicat que constituent les dépôts solides d'asphaltènes dans les puits pétroliers.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés, très particulièrement aux renseignements que l'on pouvait tirer sur les asphaltènes, à partir de la mesure de la viscosité des solutions asphaltiques.

La mesure de l'état d'association des asphaltènes par la détermination de leur viscosité nous a permis de suivre le comportement des asphaltènes dans le mélange (asphaltène, toluène et pentane) en absence et en présence d'additifs (liquides ioniques). Cette méthode nous a permis aussi de mettre en évidence le rôle des propriétés acido-basiques des asphaltènes et des liquides ioniques.

La mesure de la viscosité des solutions d'asphaltènes permet de prévoir le changement de la forme des antités asphaltènes le long du tubing de production.

Généralement, la floculation des asphaltènes contribue à l'augmentation de la viscosité de manière significative. Ce changement de propriétés rhéologiques peut avoir un effet significatif dans l'extraction et le transport du fluide pétrolier. L'ajout d'additifs dans les solutions de fluide modifie les propriétés de ce dernier en diminuant la viscosité.

Les résultats trouvés dans cette étude, montrent que la viscosité diminue considérablement quand les dispersants (liquides ioniques) suscités sont présents en solution. Ces résultats ont une conséquence directe sur la diminution de la taille des agrégats.



## PARTIE EXPERIMENTALE

### XI.1 Appareillage d'analyse

- **Analyse SARA**

Les spectres de l'analyse SARA ont été enregistrés sur un chromatographe sur couche mince couplée à un détecteur à ionisation de flamme : TLC-FID. L'appareil utilisé est l'IATROSCAN MK6. Ce modèle permet de détecter simultanément les produits organiques par ionisation de flamme (FID). Cet appareil permet de séparer les différentes fractions (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes), d'identifier et de quantifier des échantillons à quelques nanogrammes.

- **Analyse Infrarouge**

Les spectres Infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) spectrum de Perkin-Elmer avec une résolution spectrale de  $4\text{cm}^{-1}$ . La gamme spectrale utilisée est de  $700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Les échantillons d'asphaltènes ont été introduits directement dans des cellules en KBR.

- **Analyse RMN**

Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  ont été obtenus en utilisant un spectromètre BRUKER Avance 250 dont la résonance protonique est de 250 MHz. Les déplacements chimiques  $\delta_{\text{H}}$  sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme un étalon interne. Tous les spectres ont été enregistrés dans le chloroforme deutéré ( $\text{CDCl}_3$ ) utilisé comme solvant. Les abréviations suivantes sont utilisées : s pour singulet, d pour doublet, dd pour doublet de doublet, t pour triplet, et m pour multiplet. Les constantes de couplage J sont exprimées en Hertz (Hz).

- **Analyse UV**

L'absorbance des échantillons étudiés a été déterminée par un spectrophotomètre UV-VISIBLE (Analytik Jena Specord 205) à 300 nm. Une cellule en quartz de 2 mm de parcours optique a été utilisée

- **Analyse chromatographique**

L'analyse chromatographique en phase gazeuse a été réalisée au Centre de Recherche et Développement de la Sonatrach (**ALGERIE**). Le chromatographe est de type " PERKIN ELMER - CLARUS 500 ". Ses caractéristiques sont les suivantes :

- gaz vecteur : l'hélium ;
- injecteur en colonne : T° initiale 35°C
- Programmation : 200°C/MIN 380°C
- détecteur FID : température 330°C
- colonne : CPsil 5 (100% méthyl polysiloxane)
- longueur de la colonne : 60m
- épaisseur de la phase interne : 0.32mm
- épaisseur du film : 0.25µm
- température de la colonne : 305°C
- Quantité d'échantillon injectée : 0.3 µl

- **Le spectromètre de masse**

Les poids moléculaires ont été déterminés par spectrométrie de masse (Reflex VITM Bruker Daltonics) en utilisant le temps désorption laser / ionisation par la technique de (LDI-TOF) dans un mode réflecteur et laser d'azote optimisé en ( $\lambda = 337$  nm) et (d'énergie à 80% de la puissance pleine. Toutes les fractions ont été dissoutes dans le toluène à 1 mg/l.

- **Spectromètre d'absorption atomique**

La composition élémentaire CHNS (carbone, hydrogène, azote et soufre) contenu dans le pétrole brut et dans les asphaltènes a été déterminée en utilisant un analyseur d'éléments de modèle Thermo Finningan EA 1112.

- **Rhéomètre**

Les mesures de la viscosité ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre modèle « Low-shear40 ».

Low shear est un viscosimètre de type coaxial piloté par un logiciel, qui est composé de:

- Thermostat Rheotherm 115 (max 150 °C)
- Instrument de mesure
- Unité électronique

- Systèmes de mesure de type DIN (MS 412/8S, MS-DIN406, MS41S/1S et MS-DIN412)
- Microrordinateur équipé d'une carte de type IEEE488
- Solution étalon

➤ **Spécifications de l'équipement**

- Intervalle de mesure de Viscosité =  $1.3 \cdot 10^{-6}$  à  $3.3 \cdot 10^5$  Pas
- Contrainte de cisaillement =  $3.3 \cdot 10^{-4}$  à 16 Pa
- Taux de cisaillement =  $0.3 \cdot 10^{-3}$  à  $2.6 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$
- Vitesse de rotation =  $0.2 \cdot 10^{-3}$  à 200 t/mn
- Moment =  $1.6 \cdot 10^{-8}$  à  $10^{-5}$  Nm
- Fréquence = 0.001 à 5 Hz
- Amplitude angulaire 0.1 à 60°
- Amplitude de cisaillement 0.02 à 13.1 pour les systèmes de mesure DIN
- Le volume du fluide à analyser varie entre 1 à 6 ml en fonction du système de mesure.

### Granulomètre

Nous avons utilisé un spectrogoniomètre 4700 fabriqué par la société Malvern avec une source de lumière, un laser rouge de 35 mW (He –Ne, longueur d'ondes de 633 nm.) permettant d'effectuer les mesures des tailles de particules dans l'intervalle 3nm - 5µm. Le laser est équipé d'un filtre spatial et d'une optique de focalisation du faisceau au milieu de la cellule. Le photomultiplicateur est placé sur le goniomètre afin d'obtenir un angle d'incidence variable de 8° à 150°. Le dispositif expérimental utilisé pour nos mesures est montré sur la figure XI.1.

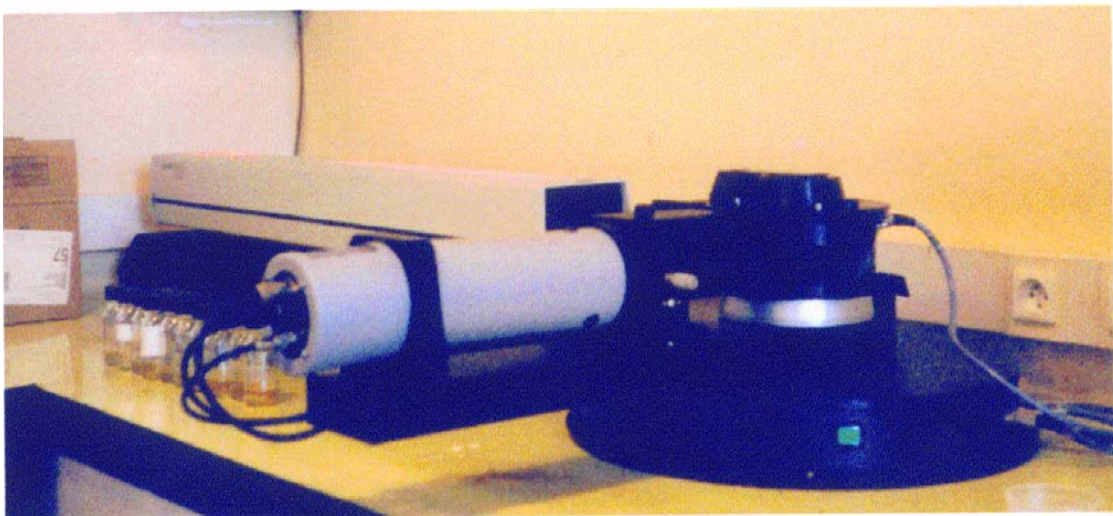


Figure XI.1 : Schéma du granulomètre

Le signal mesuré correspond aux fluctuations de la lumière diffusée ; celles-ci sont dues aux mouvements Browniens des particules. Le traitement du signal au corrélateur numérique nous donne une fonction d'auto-corrélation. Celle-ci représente la probabilité de trouver une particule au même point à deux instants  $t$  et  $t+\tau$  : plus la particule est grosse, plus cette probabilité est forte. Cette fonction est une exponentielle décroissante. On peut étudier la répartition granulométrique par différents traitements mathématiques de cette fonction. Le logiciel de l'appareil laisse le choix entre les différentes méthodes de traitement de la fonction d'auto-corrélation :

- Méthode des cumulants (distribution monomodale)
- Méthode exponentielle (distribution multimodale)
- Traitement multiangle (distribution avec population anisotrope)
- Méthode de Contins.

Le granulomètre comprend les sous ensembles suivants :

#### **a) Le photomultiplicateur**

Il permet d'intensifier les quelques photons provenant de l'échantillon et de les transformer en signaux électriques. Son inconvénient est d'effectuer la mesure uniquement sur un seul angle. Pour de grosses particules ( $>60$  nm), on entre dans le domaine des approximations de Raleigh-Gans-Debye jusqu'à des diamètres deux fois inférieurs à la longueur d'onde du laser. Quand la taille de la particule équivaut à la longueur d'onde du laser, on utilise la théorie de Mie.

#### **b) Le goniomètre**

Il est positionné de façon générale à  $90^\circ$  mais il peut être intéressant de faire tourner le goniomètre pour enregistrer les intensités en fonction de l'angle. On ne peut pas descendre en dessous d'un angle de  $8^\circ$ . La raison qui pousse à changer l'angle est que certaines particules vont avoir une intensité maximum à un angle différent de  $90^\circ$ , on diminuera ainsi l'erreur sur la mesure. La zone observée par le photomultiplicateur à l'aide d'une petite ouverture doit être représentative: pour un échantillon <<gros>> ou polydispersé, on augmente la taille du trou qui passe de 200 à 400 microns.

#### **c) La cellule de mesure**

La mesure de taille par corrélation des photons concerne des particules en suspension (dans un liquide dans notre cas). Les particules ne doivent pas avoir des mouvements autres que ceux dus à l'agitation thermique, sinon la mesure ne sera pas possible (exemple : mouvement dû à la sédimentation).

### d) Fonctionnement du corrélateur

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

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

où

$G(\tau)$  : La fonction de corrélation

$i$  : L'intensité diffusée par les particules

$\tau$  : Le temps d'échantillonnage

$\gamma = Dq^2$  où  $D$  est le coefficient de diffusion =  $kT/6\pi\eta R_H$

$k$  : constante de Boltzmann ;  $T$  est la température,  $\eta$  est la viscosité de la phase continue

$$q = (4\pi n / \lambda_0) \sin \theta / 2$$

$n$  : Indice de réfraction des particules

$\lambda_0$  : Longueur d'onde du laser

$\theta$  : Angle d'observation

### Principe

L'indice de réfraction de l'eau par rapport à l'air est  $n=1.33$ . L'importance de l'indice pour les mesures granulométriques vient des interférences observées à l'interface entre deux milieux d'indices de réfraction différents. Le faisceau laser (hélium, Néon  $\lambda=0.632\mu\text{m}$ ) se propage de l'air dans le verre ( $n=1.5$ ). La lumière incidente est réfléchié ainsi que celle qui est transmise est en partie déviée cela est due aux imperfections du verre. On appellera ce phénomène de réflexion et d'interférence : diffusion de la lumière.

Cet appareil permet d'effectuer deux types de mesures :

- La distribution de tailles d'asphaltènes ;
- La cinétique d'agrégation des asphaltènes.

### Remarque

Les particules doivent être en suspension durant la mesure. Il faut éviter les phénomènes de sédimentation qui se superposent aux mouvements Browniens et rend la mesure inexploitable.

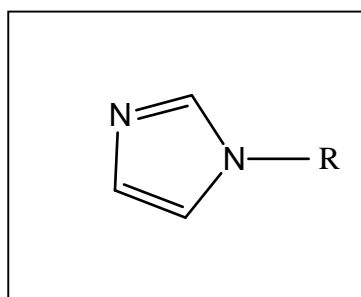
## XI.2 Synthèse des liquides ioniques

### XI.2.1 Préparation de l'alkylimidazole (N-alkylation de l'imidazole)

Dans un erlenmeyer à col large, on introduit 0.1 mole d'imidazole et 0.1 mole d'halogénure d'alkyl (RX) ainsi que 2.4 g (7.5 mmol) de bromure de tétrabutylammonium (TBAB) utilisé comme agent de transfert de phase. Le mélange est adsorbé sur  $K_2CO_3/KOH$ . L'erlenmeyer est ensuite placé dans un four micro-ondes d'une puissance de 300 W pendant deux minutes en marquant des pauses à chaque 20 secondes afin de limiter le dégagement de vapeurs.

Le mélange réactionnel est lavé à l'eau et le produit final (alkylimidazole) est extrait par le dichlorométhane. La phase organique est séparée, séchée sur de sulfate de sodium puis filtrée.

Le solvant est évaporé et l'alkylimidazole obtenu est caractérisé.



(1)

R= C<sub>5</sub>; C<sub>8</sub>; C<sub>10</sub>; C<sub>12</sub> et C<sub>16</sub>

#### 1a : 1-héxadécylimidazole

Masse molaire : 292

Aspect : solide jaune pâle

Rendement : 78%

RMN <sup>1</sup>H : 0.8 ppm (t, 3H,  $\underline{CH}_3$ ) ; 1.2 ppm (m, 26H, chaîne carbonée) ; 1.7 ppm (m, 2H, N- $\underline{CH}_2$ - $\underline{CH}_2$ ) ; 3.9 ppm (t, 2H, N- $\underline{CH}_2$ ) ; 6.9 ppm (s, 1H, H éthylénique) ; 7.0 ppm (s, 1H, H éthylénique) ; 7.5 ppm (s, 1H, H éthylénique).

#### 1b : 1-dodécylimidazole

Masse : 236

Aspect : liquide visqueux, jaune.

Rendement : 81%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1.2 ppm (m, 18H, chaîne carbonnée) ; 1.7 ppm (m, 2H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ) ; 3.9 ppm (t, 2H, N- $\text{CH}_2$ ) ; 6.9 ppm (s, 1H, H éthylénique) ; 7.0 ppm (s, 1H, H éthylénique) ; 7.4 ppm (s, 1H, H éthylénique).

**1c : 1-décylimidazole**

Masse : 208

Aspect : liquide huileux, jaune clair

Rendement : 90%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1.2 ppm (m, 14H, chaîne carbonnée) ; 1.7 ppm (m, 2H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ) ; 3.9 ppm (t, 2H, N- $\text{CH}_2$ ) ; 6.8 ppm (s, 1H, H éthylénique) ; 7.0 ppm (s, 1H, H éthylénique) ; 7.4 ppm (s, 1H, H éthylénique).

**1d : 1-octylimidazole**

Masse : 180

Aspect : liquide, jaune foncé

Rendement : 91%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1.2 ppm (m, 10H, chaîne carbonnée) ; 1.7 ppm (m, 2H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ) ; 3.8 ppm (t, 2H, N- $\text{CH}_2$ ) ; 6.8 ppm (s, 1H, H éthylénique) ; 7.0 ppm (s, 1H, H éthylénique) ; 7.4 ppm (s, 1H, H éthylénique).

**1e : 1-pentylimidazole**

Masse : 138

Aspect : liquide jaune foncé

Rendement : 96%

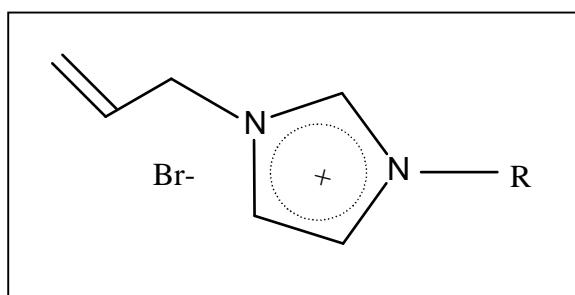
RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1.2 ppm (m, 4H, chaîne carbonnée) ; 1.7 ppm (m, 2H, N- $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ) ; 3.8 ppm (t, 2H, N- $\text{CH}_2$ ) ; 6.8 ppm (s, 1H, H éthylénique) ; 7.0 ppm (s, 1H, H éthylénique) ; 7.4 ppm (s, 1H, H éthylénique).

### XI.2.2 Préparation des allylalkylimidazoliums (Allylation des alkylimidazoles)

Dans un ballon bicol de 50 ml muni d'un réfrigérant, 4.9 ml (57 mmol) de bromure d'allyle sont additionnés goutte à goutte sur 0.01 mol d'alkylimidazole. Le mélange réactionnel est porté à reflux et agité pendant six (06) heures.

Le méthylallylimidazolium est obtenu par ce protocole et dans les conditions d'irradiation aux micro-ondes. Dans cette dernière méthode, la réaction est achevée au bout d'une minute au lieu de six heures.

Le produit désiré est lavé par l'éther puis filtré sous vide ou décanté selon que le produit est solide ou liquide.



(2)

R= C<sub>5</sub> ; C<sub>8</sub> ; C<sub>10</sub> ; C<sub>12</sub> et C<sub>16</sub>

Le produit obtenu peut être solide, pâteux ou liquide, et ce en fonction de la taille de la chaîne carbonnée introduite sur le cation.

L'aspect des différents allylimidazolium synthétisés sont présentés dans le tableau IV.3

#### 2a : 1-méthyl-3-allyl-imidazolium bromure

Masse : 203

Aspect : liquide huileux transparent.

Rendement : 99% (dans les conditions d'irradiation aux micro-ondes)

RMN <sup>1</sup>H : 4.1 ppm (t, 3H, N-CH<sub>3</sub>) ; 5.0 ppm (d, 2H, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-N) ; 5.2 ppm (d, 1H, H allyle) ; 5.4 ppm (d, 1H, H allyle) ; 6.0 ppm (s, 1H, H allyle) ; 7.4 ppm (s, H, H imidazolium) ; 7.6 ppm (s, H, H imidazolium) ; 10.2 ppm (s, 1H, H imidazolium).



**2b: 1-pentyl-3-allyl-imidazolium bromure**

Masse : 259

Aspect : liquide jaune foncé

Rendement : 91%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1.2 ppm (m, 4H, chaîne carbonnée) ; 1.9 ppm (m, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ; 4.3 ppm (t, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-C}_7\text{H}_{15}$ ) ; 5.0 ppm (d, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-N}$ ) ; 5.4 ppm (d, 1H, H allyle) ; 5.5 ppm (d, 1H, H allyle) ; 6.0 ppm (s, 1H, H allyle) ; 7.2 ppm (s, H, H imidazolium) ; 7.4 ppm (s, H, H imidazolium) ; 10.4 ppm (s, 1H, H imidazolium).

**2c : 1-octyl-3-allyl-imidazolium bromure**

Masse: 301

Aspect: Liquide visqueux, jaune foncé

Rendement : 90%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1.2 ppm (m, 10H, chaîne carbonnée) ; 1.9 ppm (m, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ; 4.3 ppm (t, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-C}_7\text{H}_{15}$ ) ; 5.0 ppm (d, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-N}$ ) ; 5.4 ppm (d, 1H, H allyle) ; 5.5 ppm (d, 1H, H allyle) ; 6.0 ppm (s, 1H, H allyle) ; 7.2 ppm (s, H, H imidazolium) ; 7.4 ppm (s, H, H imidazolium) ; 10.4 ppm (s, 1H, H imidazolium).

**2d : 1-décyl-3-allyl-imidazolium bromure**

Masse : 329

Aspect : Liquide visqueux, jaune clair

Rendement : 88 %

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1.2 ppm (m, 14H, chaîne carbonnée) ; 1.9 ppm (m, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ; 4.3 ppm (t, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-C}_9\text{H}_{19}$ ) ; 5.0 ppm (d, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-N}$ ) ; 5.3 ppm (d, 1H, H allyle) ; 5.5 ppm (d, 1H, H allyle) ; 6.0 ppm (s, 1H, H allyle) ; 7.3 ppm (s, 2H, 2H imidazolium) ; 10.7 ppm (s, 1H, H imidazolium).

**2e : 1-dodécyl-3-allyl-imidazolium**

Masse : 357

Aspect : liquide très visqueux jaune clair

Rendement : 81 %

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1.2 ppm (m, 18H, chaîne carbonnée) ; 1.9 ppm (m, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ; 4.3 ppm (t, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$ ) ; 5.0 ppm (d, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-N}$ ) ; 5.3 ppm (d, 1H, H

allyle) ; 5.4 ppm (d, 1H, H allyle) ; 7.2 ppm (s, 1H, H allyle) ; 7.4 ppm (s, 2H, 2H imidazolium) ; 10.4ppm (s, 1H, H imidazolium).

### 2f : 1-héxadécyl-3-allyl-imidazolium

Masse: 413

Aspect: solide jaune pale.

Rendement : 80%

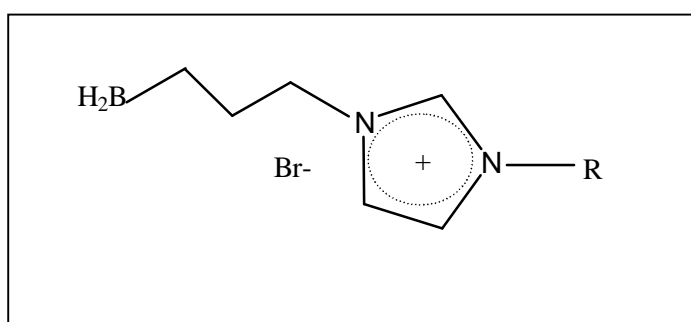
RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1.2 ppm (m, 26H, chaîne carbonnée) ; 1.9 ppm (m, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ;  $-\text{CH}_2$ ) ; 4.3 ppm (t, 2H,  $\text{N-CH}_2\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$ ) ; 5.0 ppm (d, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-N}$ ) ; 5.4 ppm (d, 1H, H allyle) ; 5.5 ppm (d, 1H, H allyle) ; 6.0 ppm (s, 1H, H allyle) ; 7.3 ppm (s, 2H, 2H imidazolium) ; 10.6 ppm (s, 1H, H imidazolium).

## XI.2.3 Préparation des acides boroniques

### XI.2.3.1 Hydroboration

A 10 mmoles de réactifs à hydroborer, dissous dans 50 ml de  $\text{CCl}_4$  maintenu à  $0^\circ\text{C}$  par un bain de glace, sont ajoutés sous argon 1 ml (10 mmoles) du complexe-borane sulfure de méthyl (BMS). La réaction est ensuite agitée à température ambiante pendant trois heures. Le suivi de la réduction se fait par RMN  $^1\text{H}$ .

La structure chimique du produit final est le suivant :

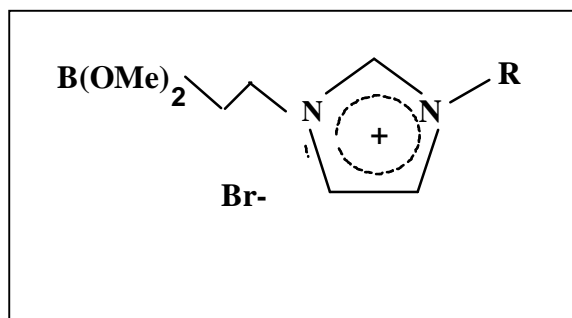


(3)

### XI.2.3.2 Méthanolyse et hydrolyse

5 ml de méthanol sont additionnés à la solution de borane. Le boronate de méthyle ainsi formé est hydrolysé en acide boronique par addition de 5ml d' $\text{HCl}$  (2 N).

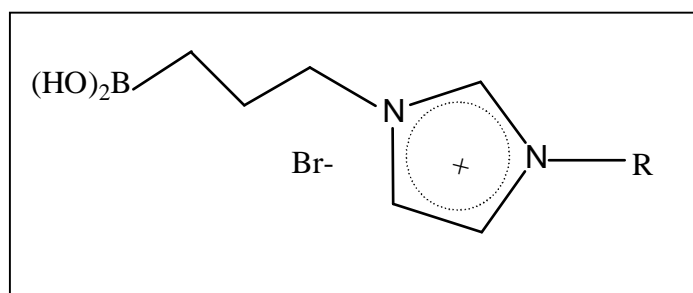
Nous passons par une étape de méthanolyse intermédiaire car nos boranes sont dissous dans  $\text{CCl}_4$  non miscible à la solution aqueuse acide. L'action du méthanol sur les hydrures de bore entraîne la formation du boronate de méthyle. Les bornates de méthyl ainsi obtenus ont la structure chimique suivante:



(4)

Les alkylimidazolium-propylboronates de méthyle ainsi préparés, toujours en solution dans  $\text{CCl}_4$  subissent une hydrolyse acide pour conduire aux acides 3-(3-alkylimidazolium)-propylboroniques correspondants. Les acides boroniques ainsi obtenus sont alors directement isolés par évaporation du solvant sans étape de purification ultérieure.

L'acide boronique ainsi formé a la structure suivante :



(5)

$R = \text{C}_5 ; \text{C}_8 ; \text{C}_{10} ; \text{C}_{12}$  et  $\text{C}_{16}$

#### **5a : Acide 3-(3-méthylimidazolium)-propylboroniques.**

Masse : 248

Aspect : Liquide visqueux, transparent.

Rendement : 95%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.6 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\underline{\text{CH}_2}$ ) ; 1.8 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{N}$ ) ; 4.1 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}$ ) ; 4.1 ppm (t, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ) ; (7.0.- 7.2) ppm (s, 2H, 2H imidazolium) ; 9.3 ppm (s, 1H, H imidazolium).

**5b : Acide 3-(3-pentylimidazolium)-propylboroniques.**

Masse : 305

Aspect : Liquide huileux, jaune foncé

Rendement : 93%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.9 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\underline{\text{CH}_2}$ ) ; 1.2 ppm (m, 4H ) ; 1.7 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{N}$ ) ; 4.1 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}$ ) ; 4.1 ppm (t, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ ) ; (7.0.- 7.2) ppm (s, 2H, 2H imidazolium) ; 9.3 ppm (s, 1H, H imidazolium).

**5c : Acide 3-(3-octylimidazolium)-propylboroniques.**

Masse : 347

Aspect : Liquide jaune foncé

Rendement : 91%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\underline{\text{CH}_3}$ ) ; 0.9 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\underline{\text{CH}_2}$ ) ; 1.2 ppm (m, 10H, chaîne carbonnée ) ; 1.9 ppm (m, 2H ,  $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ) ; 1.9 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{N}$ ) ; 4.3 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}$ ) ; 4.3 ppm (t, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_7\text{H}_{15}$ ) ; 7.3 ppm (s, 2H, 2H imidazolium) ; 10 ppm (s, 1H, H imidazolium).

**5d : Acide 3-(3-décylimidazolium)-propylboroniques.**

Masse : 375

Aspect : liquide très visqueux, jaune clair

Rendement : 91%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\underline{\text{CH}_3}$ ) ; 0.9 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\underline{\text{CH}_2}$ ) ; 1.2 ppm (m, 14H, chaîne carbonnée ) ; 1.9 ppm (m, 2H ,  $\text{N}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ) ; 1.9 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{N}$ ) ; 4.3 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{N}$ ) ; 4.3 ppm (t, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_9\text{H}_{19}$ ) ; 7.3 ppm (s, 2H, 2H imidazolium) .

**5e : Acide 3-(3-dodécylimidazolium)-propylboroniques.**

Masse : 403

Aspect : pâte, jaune clair

Rendement : 89%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 0.9 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2$ ) ; 1.2 ppm (m, 18H, chaîne carbonnée ) ; 1.9 ppm (m, 2H ,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ ) ; 1.9 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ ) ; 4.3 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ ) ; 4.3 ppm (t, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ) ; 7.3 ppm (s, 2H, 2H imidazolium) ; 10<sup>2</sup> ppm (s, 1H, H imidazolium).

### **5f : Acide 3-(3-héxadécylimidazolium)-propylboroniques.**

Masse : 459

Aspect : Solide jaune

Rendement : 88%

RMN  $^1\text{H}$  : 0.8 ppm (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 0.9 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2$ ) ; 1.2 ppm (m, 26H, chaîne carbonnée ) ; 1.9 ppm (m, 2H ,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ ) ; 1.9 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ ) ; 4.3 ppm (m, 2H,  $(\text{OH})_2\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$ ) ; 4.3 ppm (t, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ) ; 7.3 ppm (s, 2H, 2H imidazolium) ; 9.8 ppm (s, 1H, H imidazolium).

## **XI.3 Etude des bruts et des asphaltènes utilisés**

Les échantillons de pétrole utilisés dans ce travail sont : un brut Sud Américain et un brut Algérien. Le brut sud Américain est un pétrole qui se trouvait au laboratoire thermodynamique de Metz. Par contre le pétrole brut Algérien a été fourni par la société pétrolière de la région de Hassi-Messaoud (Algérie). Comme ce dernier brut est très léger, il a subi une distillation atmosphérique jusqu'à 270°C afin d'obtenir un résidu avec lequel nous avons réalisé nos essais.

### **XI.3.1 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 la quelle 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 :

- 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 :

$$\% \text{ en poids} = \frac{M_f}{M_i} * 100$$

M<sub>f</sub> : masse des asphaltènes après précipitation

M<sub>i</sub> : Masse de charge initiale.

### **XI.3.2 Détermination du seuil de la floculation**

Le seuil de floculation a été déterminé en utilisant un spectrophotomètre UV-VIS (Analytik Jena Specord 205) à 300 nm. Une cellule en quartz de 2 mm de parcours optique a été utilisée. Les solutions d'asphaltènes dans le toluène (0,25 et 0.5 g / l) ont été titrées avec le n-alcane (nC5, nC6, nC7 et nC12. Le n-alcane est ajouté dans les mêmes conditions aux solutions d'asphaltènes dans le toluène sous agitation Les échantillons des solutions titrées ont été analysés. Le seuil de floculation a été assimilé au minimum de la densité optique observée au cours de titrage de n-alcane.

### **XI.3.3. Etude de la stabilité des asphaltènes avec et sans additifs par DLS**

Les mesures des tailles de particules des asphaltènes ont été déterminées à l'aide d'un dispositif décrit sur la figure XI.1.

Une solution mère d'asphaltènes avait été préparée par dissolution de 0,025g d'asphaltènes dans 100ml de toluène (0,25 g/l). A partir de cette solution mère, nous avons préparé des échantillons en rajoutant différentes quantités de n-heptane.

Deux types d'asphaltènes extraits de deux pétroles bruts en provenance d'Algérie (0.75% d'asphaltènes) et de l'Amérique de Sud (10 % d'asphaltènes) ont été utilisés lors de cette étude.

Lors de ce travail, deux types de mesures ont été déterminés :

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

### **XI.3.4. Etude de la stabilité des asphaltènes avec et sans additifs par microscope**

Des études cinétiques de la floculation des asphaltènes ont été réalisées avec un appareil décrit dans la partie expérimentale.

Pour provoquer l'agrégation, une quantité de n-heptane est ajouté à la solution d'asphaltène dans le toluène à un rapport n-heptane/toluène=2. Trois gouttes de l'échantillon ont été posées entre lames et lamelles pour être observées au microscope optique. Le microscope est équipé d'une Caméra. Les images microscopiques des différents asphaltènes floculés à différents moments ont été traitées et analysées par le logiciel de l'appareil qui fonctionne sous windows XP.

### **XI.3.5. Etude de la stabilité et de la cinétique de la floculation des asphaltènes avec et sans additifs par UV.**

#### **XI.3.5.1. Etude de la stabilité des asphaltènes avec et sans additifs par UV**

Des expériences ont été menées afin d'étudier la stabilité des asphaltènes dans les alcanes en absence et en présence d'additifs (liquides ioniques). La solution d'asphaltènes a été préparée en dissolvant 0.25 g de la poudre d'asphaltènes dans 1000 ml de toluène pur. Par la suite, les alcanes (nC5, nC6, nC7 et nC12) ont été ajoutés à différentes proportions. Ces échantillons ont été légèrement secoués à température ambiante pendant 6-12 h, ensuite filtrés à travers un papier filtre 0.22- $\mu$ m. La concentration d'asphaltènes dans le filtrat est déterminée par l'absorption de la lumière à 300 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible décrit plus haut.

D'autres échantillons ont été préparés en mélangeant les liquides ioniques énumérés dans le tableau X.1 avec la solution d'asphaltène préparée précédemment en variant le rapport (IL/asp), puis le n-heptane pur a été ajouté à un rapport  $r(\text{nC7}/\text{toluène})=2$ .

### **XI.3.5.2 Etude de la cinétique de la floculation des asphaltènes avec et sans additifs par UV**

Dans cette partie, une cinétique de la floculation des asphaltènes a été réalisée sur les mêmes échantillons (avec et sans liquides ioniques). Le n-heptane est ajouté à la solution d'asphaltènes (0.25 g/l) à un rapport  $r(\text{nC7}/\text{toluène})=2$ , Le mélange a été secoué pendant 10 minutes, et l'échantillon a été retiré pour mesurer l'évolution de l'absorbance à différents moments par UV.



## CONCLUSION GENERALE

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

La formation de dépôt asphalténique constitue l'un des problèmes les plus fréquents liés à la production de pétrole brut. L'endommagement des réservoirs, la réduction de la productivité des puits de pétrole, et le colmatage des tubes et des installations de production sont quelques-unes de ses conséquences. Ces problèmes de déposition se produisent non seulement pendant l'exploitation des huiles lourdes avec un contenu élevé en asphaltènes [Huile Sud Américaine avec (10%) d'asphaltènes], mais aussi dans le cas d'huiles pauvres en asphaltènes<sup>2</sup> [Huile Algérienne avec (0.75 %) d'asphaltènes], comme celle du champ de HASSI MESSAOUD en ALGERIE. En effet, les problèmes graves ont été rencontrés dans la zone 1 située dans la partie occidentale du champ où plusieurs puits ont été totalement fermés à cause des problèmes de colmatage par les dépôts solides d'asphaltène.

L'objectif de cette étude était de proposer des méthodes de prévention de la floculation et de la déposition des asphaltènes du pétrole. Pour cela deux types d'asphaltènes extraits de deux bruts de nature différente ont été caractérisés et étudiés pour montrer l'influence de l'origine des asphaltènes sur les risques de la floculation. Nous avons travaillé sur le choix d'une méthode de stabilisation d'asphaltènes particulièrement adaptée au pétrole Algérien. Nous avons opté pour la méthode chimique qui consiste au retardement de la floculation par des additifs capables de stopper l'agrégation des asphaltènes. Les additifs étudiés étaient des liquides ioniques avec une fonction acide de Lewis introduite dans la structure de la molécule.

Des liquides ioniques dérivés du cation imidazolium portant une fonction acide boronique ont été synthétisés puis testés comme dispersants d'asphaltènes. Il faut souligner que aussi bien la méthode de synthèse que les composés synthétisés sont nouveaux. Trois autres liquides ioniques commerciaux ont été également testés pour étudier l'effet de la nature du cation, de l'anion et de la longueur de chaîne carbonnée liée au cation.

Nous avons démontré que les liquides ioniques substitués avec un groupement acide boronique sur la chaîne latérale influence de façon exceptionnelle la formation des agrégats dans la solution. Ces liquides ioniques sont des additifs efficaces pour les deux raisons suivantes. Tout d'abord, ils sont bien solubles dans le pétrole brut, ensuite, ils montrent une forte capacité à former des liaisons hydrogène et des complexes de transfert de charge. Cette dernière propriété

peut être contrôlée par le choix approprié du cation, de l'anion et des groupes fonctionnels polaires présents dans les chaînes latérales.

Nous avons comparé l'efficacité des liquides ioniques dont le cation porte une fonction acide boronique (acide de Lewis) avec les mêmes liquides ioniques où un groupement allyle remplace le groupement acide boronique. En effet les deux fonctions ont un caractère chimique différent. L'acide boronique porte sur l'atome de bore une lacune électronique, ce qui lui confère un caractère acide Lewis. A l'inverse, le groupement allyle est riche en électrons.

Les asphaltènes ont un caractère acido-basique. La comparaison de l'efficacité de ces deux familles de composés a permis la conclusion que le caractère basique des asphaltènes étant plus prononcé, donc, un additif porteur d'une fonction acide de Lewis augmente son efficacité. Dans cette étude, nous avons montré que l'inhibition des asphaltènes par les liquides ioniques dépend de la nature du cation, de la nature de l'anion, des groupements présents sur le cation et de la longueur de la chaîne latérale. Les expériences par spectroscopie infrarouge ont démontré que l'acide boronique participe à la formation de complexes avec les asphaltènes et permet la stabilisation des asphaltènes dans l'huile. Lorsque [ILC16] était présent dans l'huile la taille des agrégats présents dans la solution était de l'ordre de 20 nm. Aucun autre dispersant étudié ne permet d'obtenir une telle petite taille des agrégats.

Nous pouvons donc conclure que les asphaltènes à partir de pétrole brut peuvent être stabilisés par des liquides ioniques solubles dans l'huile. Deux facteurs sont importants pour stabiliser les asphaltènes par les liquides ioniques, l'adsorption des liquides ioniques aux surfaces d'asphaltènes et la création d'une couche alkyl stable stérique autour des molécules d'asphaltènes.

L'influence de la structure chimique des liquides ioniques sur l'interaction asphaltène-liquide ionique peut être résumée comme suit :

**(1) Effet des groupements présents sur la chaîne latérale du cation**

L'augmentation de la polarité (ou, plus précisément, de l'acidité), dans la présente étude, renforce l'attraction du liquide ionique aux asphaltènes grâce à l'interaction acide-base; Par conséquent, l'efficacité du liquide ionique sur la stabilisation des asphaltènes est augmentée.

**(2) Effet de la longueur de la chaîne carbonée du liquide ionique**

L'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du liquide ionique peut améliorer son efficacité en créant une couche autour des asphaltènes. Les liquides ioniques à courtes chaînes ne peuvent pas péptiser les molécules d'asphaltènes. Donc, la chaîne alkyle assure une protection stérique des asphaltènes.

### (3) Effet de la nature de l'anion

La nature de l'anion joue un rôle très important dans les propriétés dispersives du liquide ionique. Le liquide ionique à base de cation imidazolium avec un chlore  $\text{Cl}^-$  en contre ion est plus efficace que celui avec le brome  $\text{Br}^-$ . Cela est dû à la polarité du liquide ionique et du fait que le chlore est plus nucléophile que le brome. Il s'avère que l'augmentation dans la capacité d'inhibition de la précipitation des asphaltènes est en corrélation avec la diminution de la taille d'anion et l'augmentation de la densité de charge efficace d'anion. Pour les liquides ioniques basés sur le même cation  $[\text{BMIM}]^+$ , l'efficacité augmente de  $[\text{BMIM}][\text{Cl}] > [\text{BMIM}][\text{Br}]$ . Cette augmentation de capacité d'inhibition corrèle avec l'augmentation de la taille de l'anion  $[\text{Br}]^- > [\text{Cl}]^-$  et l'augmentation de la densité de charge anionique efficace. Par conséquent, nous pouvons déduire que  $[\text{Cl}]^-$  a une meilleure source d'électrons donc sa capacité de subir des interactions acide-base est considérablement favorisée, de sorte qu'elle puisse efficacement casser des associations intermoléculaires des asphaltènes en cassant les interactions liaison - hydrogène ou de donneur-accepteur d'électron en se liant plus tard aux asphaltènes.

### (4) Effet de la concentration de l'additif (liquide ionique)

Il est clair que le taux de dissolution d'asphaltènes en général croît avec une augmentation de la concentration du liquide ionique. Généralement l'augmentation de la concentration du liquide ionique influe sur la croissance des agrégats formés suite à l'ajout d'un flocculant. Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration du liquide ionique améliore la dissolution des asphaltènes précipités dans les fluides et de ce fait, la croissance des agrégats d'asphaltènes est ralentie. La taille des agrégats est de plus en plus faible que la concentration du liquide ionique augmente; la précipitation d'asphaltènes se produit parce que la quantité d'additif qui est adsorbée n'est pas assez élevée pour couvrir totalement la surface des asphaltènes.

Il est à noter que l'inhibition de la floculation des asphaltènes en présence d'additifs à base de liquides ioniques diffère d'un brut à un autre. Les concentrations minimales du liquide ionique pour l'inhibition complète d'asphaltènes diminuent successivement du brut Algérien au brut du Sud Américain. En général, le taux  $(\text{IL}/\text{asp})=2$  est suffisant pour assurer une péptisation satisfaisante des asphaltènes.

Ainsi, le mécanisme de la stabilisation des asphaltènes par les liquides ioniques peut être résumé de la façon suivante :

- Une liaison hydrogène entre le groupement acide boronique et les électrons  $\pi$  des asphaltènes permet d'ancrer les molécules d'additif.
- Les liaisons d'hydrogène entre les molécules de liquide ionique conduisent à la formation d'une couche de liquides ioniques à la surface d'un agrégat asphalténique.
- Les chaînes alkyles assurent la protection stérique.

Les résultats de notre étude ouvrent la voie vers la synthèse des additifs permettant de prévenir la floculation de façon efficace.

Nos résultats peuvent servir de base pour la recherche future qui tiendra compte non seulement de l'efficacité du processus de péptisation mais également des aspects économiques. En effet, l'élaboration des additifs borés est onéreuse à l'heure actuelle.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Herzogp, « Macrostructure des asphaltènes de pétrole brut en milieu naturel et en solution ». E. Technip(1999), Paris, france.
- [2] B. Benayada, Z. Rahmani, Applied Energy 64 (1999) 379 - 385
- [3] O. León, E. Contreras, E. Rogel, G. Dambakli, J. Espidel, and S. Acevedo, *Fuels* **2001**, *15*, 1028-1032
- [4] Olga León, Estrella Rogel, Argelia Urbina, Angel Andujar, and Andrés Lucas, Langmuir **1999**, *15*, 7653 - 7657
- [5] Lamia Goual and Abbas Firoozabadi., AIChE journal, **2004**, Vol 50, N°2, P.470 - 479
- [6] Horst Laucaux, Iradj Rahimian, Thorsten Butz, Fuel Processing Technology 67 (2000)
- [7] Estrella Rogel and Olga León, *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 1077-1086
- [8] M. A. Aquino-Olivos, E. Buenrostro-Gonzalez, S. I. Andersen, and C. Lira-Galeana., *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 236-240
- [9] Gonzalez G, Guilherme B. M. Neves, Sandra M. Saraiva, Elezabete F. Lucas, and Marcia dos Anjos de Sousa. *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 879-886;
- [10] Daniel Merino-Garcia and Simon I. Andersen. Langmuir **2004**, *20*, 1473 – 1480.
- [11] Antônio Carlos da Silva Ramos , Lilian Haraguchi , Fabio R. Notrispe ,Watson Loh b, Rahoma S. Mohamed a, Journal of Petroleum Science and Engineering 32(2001) 201- 216
- [12] Chia-Lu Chang and H. Scott Fogler', Langmuir **1994**, *10*, 1749-1757
- [13] Pornruedee Permsukarome, Chialu Chang, and H. Scott Fogler, Ind. Eng. Chem. Res, **1997**, *36*, 3960-3967
- [14] Yu-Feng Hu and Tian-Min Guo, Langmuir **2005**, *21*, 8168-8174
- [15] Szewczyk V « Modélisation thermodynamique compositionnelle de la floculation des bruts asphalténiques » Technip, Paris (1997).
- [16] Mullins, O.C., Sceu, E.Y., Hammani, A., Marshall, A.G., « Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. 2007, XXI, P.669,
- [17] Stankiewikz A.B., M.D., Flannery, N.A. Fuex, G. Broze, J.L., Couch, S.T. Dubey, S.D. dans “Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics. 2007, XXI”
- [18] Asomaning S, et A.P. Watkinson, In: AIChE Spring National Meeting **1998**. Preprint.
- [19] Loeber, L.; Muller. G.; Morel, J.; Sutton O. Fuel **1998**. 77. 1443.
- [20] Carbognani. I.; Orea. M.; Fonseca. M. *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 351
- [21] O. León, E. Rogel, J. Espidel, and G. Torres, *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 6-10
- [22] Tissot B.P. and Welte D.H “Petroleum formation and occurrence” Spingler-verlay (1984)

- [23] Béhar F., Vandebroucke. Ev. Inst. Fr. Pét, (1986), 41, 2, 173-188.
- [24] Valerie Czewczyk., « Modélisation thermodynamique compositionnelle de la floculation des bruts asphalténiques », Thèse, INPL, Nancy (1997).
- [25] Butz, T., Oelert. H.H., Fuel 1995 74, 1671-1676.
- [26] Leontaritis, K.J., Kawanaka, S., Mansouri, G.A., Preprints from ACS Symposium on Advances in Oil Field Chemistry, Toronto, Canada. June 1988;
- [27] José A. Calles, Javier Dufour, Javier Marugán, José Luis Peña, Raúl Giménez-Aguirre and Daniel Merino-García, Energy & Fuels 2008, 22(2),763-769.
- [28] Mitchell. D.L, Speight. J.G, Fuel (1973), 52, 149-152.
- [29] Corbett. L.W, Petrossi.U, Ind. and Eng. Chem., (1978), 17(4) , 342-346.
- [30] Long. R. B, A. C. S, Div. Petrol. Chem., (1979), 195, 17-27.
- [31] Reynolds. J.G, fuel sc. Tech., 5(5), (1987), 593-620.
- [32] Hotier. G, thèse de doctorat E. N. S. P. M (1982).
- [33] Speight. J. G.R.B, Trowbridge. T. D, Fuel, (1984), 63, 612-620
- [34] Pfeiffer. J. P, Saal. R. N. J, J. Phys. Chem., (1944), 44, 139.
- [35] Dickie J. P, Yen T. F Anal. Chem., (1967), 39, 1847.
- [36] Groenzin H, Mulins OC, Energy & Fuels 2000, 14, 677
- [37] Yen T.F amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints, (1972), 17, 102.
- [38] DN. Madge, W. N. Garner., Minerals Engineering 20 (2007).387-394;
- [39]. Yen T.F Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints,(1979), 24, 901.
- [40] Estrella Rogel, Langmuir 2002, 18, 1928-1937
- [41] Yen T. F Amer. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Preprints,(1990), 35, 314.
- [42] Y. Bouhadda, D. Bormann, E. Sheu, D. Bendedouch, A. Krallafa, M. Daaou, Fuel 2007, 86(12,13) 1855-1864
- [43] M. D. Lobato, J. M. Pedrosa, A. R. Hortal, Bruno Martinez-Haya, R. Lebron-Aguilar, S. Lago, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 298 (2007) 72 - 79.
- [44] F. Trejo, J. Ancheyta, G. Centeno, G. Marroquim. Science direct. Catalysis today 109 (2005) 178-184.
- [45] Speight J.G, Alberta Res. Conc. Inf. Ser., (1978), 81, 32
- [46] Blazek, Sebor. G, Fuel, vol 73, (1994) n°5, 695.
- [47] Moschepediss. S. E, Speight. J. G. (1976), Fuel, 55, 187.
- [48] Lang. C. L, Fogler. H. C (1994), Langmuir, 10, 1758-1766.
- [49] Suryanarayana. I, Rao. K. V, Duttachaudhy. S. R, Subrahmanyam.B, saikia. B. K (1990), Fuel, vol 69, 1546.

- [50] Lian. H, Lin. J.R, Yen. T. F (1994), Fuel, vol 73, n°3, 423.
- [51] Faure. A , Thèse de doctorat (1994), E. N. S. P. M.
- [52] Siffert. B, Kuszinski. J, Papirer. E (1990), J. colloid interface sci., vol 135, n°1.
- [53] Kuszinski. J , Thèse d'état (1985), université de haute Alsace.
- [54] Speight.J. G , A. C. S, Div. Pet. Chem., (1986), 31 (4), 818-825.
- [55] Siffert. B, Kuszinski. J, Papirer. E (1990), J. colloid interface sci., vol I 35, n°1.
- [56] Ronaldo G. dos Santos, Rahoma S., Mohamed, Antonio C. Bannwart, Watson Loh, Journal of petroleum science and Engineering 51 (2006) 9-16.
- [57] Reichert C., Fuhr B.J., Klein L.L Journal of canadian Petroleum technology,(1986),25, 33.
- [58] Sheu. E. Y, de TAR. M.M, storm. D.A (1994), Fuel, vol 73, n°1 ; 45.
- [59] Maruska. H. P, Rao. B. M. L, Fuel svi and techn., (1987), 5 (2), 119-168.
- [60] Papirer. E, Kuczinski., J, Siffert. B (1985), Fuel, 64, 283-285.
- [61] Papirer. E, Kuczinski., J, Siffert. B (1987), chromatographia, 23 (6), 401-406
- [62] Papirer. E, Kuczinski., J, Siffert. B (1987), Fuel, 66, 1691-1693.
- [63] Antônio Carlos da Silva Ramos, Lilian Haraguchi , Fabio R. Notrispe , Watson Loh, Rahoma S. Mohamed a, Journal of Petroleum Science and Engineering 32(2001) 201-216
- [64] Hilda Parra-Barraza, Daniel Hernandez-Montiel, Jaime Lizardi, Javier Hernandez, Ronaldo Herrera Urbina, Miguel A. Valdezd, Fuel 82(2003) 869-874
- [65] Long R.B., Bungler D.W., Linc. Adv.Chem.Ser. (1981), 17, 195.
- [66] Rogel, E. Leon, O., Torres, G. Espidel, J., « Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements », Fuel, (2000), 79, 1389-1394.
- [67] Andersen. S.I. Speight. J. G « observations on the critical micelle concentration of asphaltenes », Energy and Fuels, (1993), 72, 1343-1344.
- [68] Rogacheva O.V., Gimaev R. N ., Gubazdulin V.Z (1979), Neft. I Gaz. Trad IFP. N°4,41-45.
- [69] Pfeiffer J. Ph, and Saal R.N. J « asphaltic bitumen as colloid system » J.Pys. Colloid Chem., (1940), 44 .
- [70] Sheu, E. Y.; Storm, D. A.; De Tar, M. M. J. Non-Cryst. Solids 1991, 131-133, 341- 347.
- [71] Espinat, D.; Ravey, J. C. Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, LA, Mar 2-5, 1993; Paper SPE 25187.
- [72] Rogacheva, O. V.; Gimaev, R. N.; Gudaidullin, V. Z.; Danil'yan, T. D. *Colloid J. USSR* 1980, 42, 490.

- [73] Thiyagarajan, P.; Hunt, J. E.; Winans, R. E.; Anderson, K. B.; Miller, J. T. *Energy Fuels* **1995**, *9*, 829.
- [74] Speight, J. G.; Wernick, D. L.; Gould, K. A.; Overfield, R. E.; Rao, B. M. L.; Savage, D. *W. Rev. Inst. Fr. Pet.* **1985**, *40*, 51.
- [75] Szewczyk, V.; Behar, F.; Behar, E.; Scarsella, M. *Rev. Inst. Fr.Pet.* **1996**, *51*, 575.
- [76] Barré L.; Espinat, D.; Rosenberg, E.; Scarsella, M. *Rev. Inst. Fr.Pet.* **1997**, *52*, 161.
- [77] yarranton, H. W.; Alboudwarej, H.; Jakher, R. *Ind. Eng. Chem.Res.* **2000**, *39*, 2916.
- [78] Sirota, E. B. *Pet. Sci. Technol.* **1998**, *16*, 415.
- [79] Andersen, S. I., Birdi, K.S., « aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry ». *Energy and Fuels*, (**2000**), *14*, 38-42.
- [80] Andersen, S. I., Del Rio, J.M., Khvostichenko, D., Shakir, Sand Lira-Galema, C., « Interaction and solubilization of water by petroleum asphaltenes in inorganic solution, » *Langmuir*, (**2001**), *17*, 307-313.
- [81] Ho, B.; Briggs, D. E. *Colloids Surf.* **1982**, *4*, 285.
- [82] Andersen, S. I.; Birdi, K. S. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 497.
- [83] Mousavi-Dehghani, S.A., Riazi, M.R., Vafaie-Sefti, M., Mansoori G.A., *J. Pet. Sci. Eng* **2004**. 145-156
- [84] Riazi, M.R., Distribution model for properties of hydrocarbon-plus fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**. **1989** 1731 – 1735.
- [85] Kawanaka, S., Leontaritis K.J., Park, S.J., Mansoori G.A., Thermodynamic and Colloidal models for asphaltene flocculation. American Society, Symposium Series 396. *Oil Field Chemistry Enhanced and production simulation*. Washinton, **1989** DC, pp. 442-458.
- [86] Pan, IL., Firoozabadi, A., Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation inhibition. *AIChE J.*, February **46** (2), **2000** ., 416-426.
- [87] Wu, J., Prausnitz, J.M., Firoozabadi, A., Molecular-thermodynamic framework for asphaltene-oil equilibria *AIChE J.*, **44** (5), **1998**., 1188-1199 .
- [88] Rassamdana, H.B., Dabir, B., Nematy, M., Farhani, M., Sahimi, M., Asphaltene flocculation and deposition: I. The onset of precipitation. *AIChE. J.* **42** (1), **1996**. 10-22.
- [89] Branco, V.A.M., Mnsoori, G.A., De Almeida Xavier, L.C., Park, H., Manafi, H., Asphaltene flocculation and collapse from petroleum fluids. *J. Pet. Sci. Eng* **32**. **2001**. 217-230
- [90] Kim, S.T., Boudh-Hir, M.E., Mansoori G.A., The role of asphaltene in wettability reversal. *Proc. Annu. Conv., Soc. Pet. Eng.* (paper SPE 20700) **1990**.



- [91] Anisimov, M. A.; Yudin, I. K.; Nikitin, V.; Nikolaenko, G.; Chernoustan, Asphaltene Aggregation in Hydrocarbon Solutions Studied by Photon Correlation Spectroscopy. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9576.
- [92] Yudin, I. K.; Nikolaenko, G. L.; Gorodetskii, E. E.; Kosov, V. I.; Melikyan, V. R.; Markhashov, E. L.; Frot, D.; Briolant, Y. Mechanisms of Asphaltene Aggregation in Toluene/Heptane Mixtures. *J. Pet. Sci. Eng.* **1998**, *20*, 297.
- [93] Neves, G. B. M.; Sousa, M. D.; Travalloni-Louvisse, A. M.; Lucas, E. F.; Gonzalez, G. Characterization of Asphaltene Particles by Light Scattering and Electrophoresis. *Pet. Sci. Technol.* **2001**, *19* (1 & 2), 35.
- [94] Burya, Y. G.; Yudin, I. K.; Dechabo, V. A.; Kosov, V. I.; Anisimov, M. A. Light-scattering Study of Petroleum Asphaltene Aggregation. *Appl. Opt.* **2001**, *40* (24), 4028.
- [95] Khashayar Rastegari, William Y. Svrcek, and Harvey W. Yarranton, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 6861-6870
- [96] Carl E. Haskett, Michel Tartera, "A practical solution to the problem of asphaltene deposits HASSI MESSAOUD Field, ALGERIA, *Journal of Petroleum Technology* (1965) 387-391
- [97] Mitchell, D. L.; Speight, J. G. *Fuel* **1973**, *52*, 149.
- [98] Murzakov, R.M., Sabanenkov, and Z.I. and Syunyaev, Z. I. *Khim. Tekhnol. Topl. Masel*, *10*, 40, **1981**.
- [99] Lian, H. R. Lin and T. F. Yen, *Fuel*, *73* (3) , 423 (**1994**)
- [100] Hammani A., K. A. Ferworm, J. A. Nighswander, S. Overa, and E. Stange. *Pet. Sci. Technol.* *16* (3-4), 227, (**1998**)
- [101] Carnahan, N. F., J. L. Salager, R. Anton, and A. Davila, *Energy & Fuels* **1999**, *15*(2), 309
- [102] Carnahan N.F., *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 309-314
- [103] Jianxin Wang and Jill S. Buckley, *Energy & Fuels* **2003**, *17*, 1445-1451
- [104] Rahoma S. Mohamed and Antonio C. S. Ramos., *Energy & Fuels* **1999**, *13*, 323-327;
- [105] Fotland, P., Anfinsen, H., Fadnes, F. H., *Fluid Phase Equilib*, **1993**, *82*, 157-164
- [106] Hong E, Paul Watkinson, *Fuel* *83* (**2004**), 1881-1887.
- [107] M. A. Fahim, T. A. Al-Sahhaf, and A. S. Elkilani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 749 - 2756.
- [108] Mohamed, R. S., Loh, W., Ramos, A. C., *Energy & Fuels*, **1999** *13* (2) 323-327
- [109] Hussam H. Ibrahim, Raphael O. Idem, *Fuel* *84* (**2005**) 311-314.
- [110] Christian Stachowiak, Jean-Romain Viguie, Jean-Pierre E. Grolier., and Marek Rogalski, *Langmuir* **2005**, *21*, 4824 – 4829.

- [111] Kevin A. Ferworn, William Y. Svrcek, and Anil K. Mehrotra', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 955-959
- [112] Ho, B., Briggs, D.E., *Colloids Surf.*, **1982**, A 4, 285
- [113] Andersen, S. I., Birdi, K. S., *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, 142, 497-502
- [114] Nikhil B. Joshi, Oliver C. Mullins, Abul Jamaluddin, Jefferson Creek, and Jim Mc Fadden, *Energy & Fuels* **2001**, 15, 979-986;
- [115] Neilson, B. B.; Svrcek, W. Y.; Mehrotra, A. K. Effects of Temperature and Pressure on Asphaltene Particle Size Distributions in Crude Oils Diluted with *n*-Pentane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 1324.
- [116] Behare. (April 26-May1, **1998**). Compositionnal model for predicting asphaltenes flocculation. Eight international Conference on properties and phase equilibria for product and process design. Noorwijkerhout, pays-bas.
- [117] Hotier G. Robin M. « Action de divers diluants sur les produits pétroliers lourds : mesure, interprétation et prévision de la flocculation des asphaltènes » ( *Révue I.F.P.* ), (**1983**), vol 38.
- [118] Reichert C., Fuhr B. J., Klein L. L *Journal of canadian Petroleum technology*, (**1986**), 25, 33.
- [119] Macmillan D.J., Tackett J.R J.E., Jeseo M.A Monger-Mc Clure T.G. *Inst. Symposium on oilfield chemistry*, Sam antonio, feb 14<sup>th</sup> **1995**.
- [120] Waxman M.H., DEEDS C.T. Closman P.J. 55 th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, Texas, Sep.21-24, SPE , (**1980**), Paper n° 9510.
- [121] Ferwon K.A., Svrek W., Mehrottra A.K. *Ind. Eng.chem.res.*, **1999**, 32, 955.
- [122] Escobedo J. et Mansoori G.A. *Society of petroleum Productionand Engineering*, (**1995**), 10, 115.
- [123] Fotland P., Afindsen H. Fadnesh. *Fluid phase equilibria*, (1993), 82, 157.
- [124] Clarke P. F., Pruden B. B *Fuel sci. Technol. Int.*, (**1994**), 14, 117.
- [125] Bello, O.; Fasesan, S.; Teodoriu, C.; Reinicke, K. *Pet. Sci. Technol.* **2006**, 24 (2), 195–206.
- [126] Voloshin A. I.; Ragulin, V. V.; Telin, A. G. Addition of Solvents. In *Proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*; SPE (Society of Petroleum Engineers): Richardson, TX, **2005**; SPE Paper 93128
- [127] Kim, S.T., Boudh-Hir, M.E., Mansoori, G.A., The role of asphaltene in wettability reversal. *Proc. Annu. Conv., Soc. Pet. Eng.* (paper SPE 20700); **1990**;

- [128] Acevedo, S., Ranaudo, M.A., Escobar, G., Gutierrez, L., Ortega, P., Fuel 74(1995), 595-598.
- [129] Dubey, S.T., Waxman, M.H., SPE Reserv. Eng. J. (1995) 389-395
- [130] Waxman, M.H., Deeds, C.T., Closmann, P.J., SPE paper 9510, Soc.Petrol. Eng. Dallas. TX (1980)
- [131] Esmailzadeh, F.; Mowla, D.; Asemani M. In Proceedings of the 2006 SPE Annual technical Meeting; SPE (Society of Petroleum Engineers): Richardson, TX, 2006; SPE Paper 102049.
- [132] U. of Michigan, C.L. Chang, H.S., Fogler, SPE 25185 (1993) 339.
- [133] G. Gonzalèz, A. Middea, Colloids Surf. 52 (1991) 207.
- [134] R.B. de Boer, K. Leerlooyer, M.R.P. Eigner, A.R.D. van Bergen, S.P.E 24987 (1995) 55.
- [135] Chia-Lu Chang and H. Scott Fogler, Langmuir 1994,10, 1749-1757
- [136] Hussam H. Ibrahim and Raphael O. Idem, Energy & Fuels 2004, 18, 1038-1048
- [137] Hussam H. Ibrahim and Raphael O. Idem, Energy & Fuels 2004, 18, 743-754
- [138] Mohamed, R. S.; Loh, W.; Ramos, A. C. S.; Delgado, C. C.; Almeida, V. R. Reversibility and inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils. Pet. Sci. Technol. 1999, 17 (7 and 8), 877–896.
- [139] Leontaritis, K.J., Mansouri, G.A., SPE Int. Symposium. Oilfield. Chem.; Paper SPE 16258; Society of Petroleum Engineers, INC.; Richardson. TX, 1987.,
- [140] S. Sugden, H. Wilkins, J. Chem. Soc. (1929) , 1291-1298
- [141] F.H., Hurley, T.P., Wier, jr., J. Electrochem.Soc. 1951, 98, 207-202
- [142] C.G. Swain, A., Ohno, .K., Am. Chem. Soc. 1967, 89, 2648-2649.
- [143] J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug, J.S. Wilkes, J. Org. Chem. 1986. 51. 480-483.
- [144] S.E. Fry, N.J. Pienta, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 6399-6400
- [145] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Husey, Inorg. Chem. 21(1982)1263
- [146] C. J. Adams, M.J. Earle, G. Roberts, K.R. Seddon, Chem. Commun. (1998 )2097
- [147] J.K.D. Surette, L.Green, R.D. Singer, Chem. Commun. (1996) 2753
- [148] A. Stark, B.L.Mclean, R.D. Singer, J. Chem. Soc. Dalton Trans (1999) 63;
- [149] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. 1715-1716
- [150] J.S. Wilkes, M. J. Zaworotko, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992. 965-967
- [151] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, Clean Products and processes 1999, 1, 223-226;
- [152] H. Mizuuchi., V. Jaitely., Murdan., A.T. Florence. “Room temperature ionic liquids and their mixtures: potential pharmaceutical solvents”. European Journal of Pharmaceutical Sciences 2008. (1-27)

- [153] J.S. Moulthrop, R.P. Swatloski, G. Moyna, R.D. Rogers, *Chem. Comm.* 12 (2005) 1557.
- [154] H.M. Luo, S. Dai, P.V. Bonnesen, A.C. Buchanan, J.D. Holbrey, N.J. Bridges, R.D. Rogers, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3078.
- [155] J.H. Li, Y.F. Shen, Y.J. Zhang, Y. Liu, *Chem. Comm.* 3 (2005) 360.
- [156] Z.Y. Li, H.T. Liu, Y. Liu, P. He, J.H. Li, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 17512.
- [157] Y. Liu, M.J. Wang, Z.Y. Li, J. Li, Z.Y. Li, H.T. Liu, J.H. Li, *Langmuir.* 21 (2005) 1618.
- [158] Earle, M.J., Seddon, K.R., Ionic liquids, Green solvents for the future. *Pure App. Chem.* 72(2000), 1391
- [159] Sheldon, K.R., "Green solvents for sustainable organic synthesis: state of art. *Green Chem.* 7(2005), 267- 278.
- [160] Sheldon, K.R., *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1997. 68. 351-356
- [161] Welton, T., *Rev. Chem.* 1999, 99, 2071-2083
- [162] Bin Qi., Xiurong Yang., *Materials Letters* 62 (2008) 980-893;
- [163] Peter Wasserscheid and Wilhelm Keim., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000. 39. 2772-3789.
- [164] Sheldon, R *Chem Commun.* 2001. 2399-2407.
- [165] Di Wei, Ari Ivaska, *Analytica Chimica Acta* 607 (2008) 126-135
- [166] C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, J. Malter. *Chem.* 8(1998). 2627.
- [167] A.E. Bradley, C. Hardacre, J.D. Holbrey, S. Johnston, S.E.J. Mcmath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.* 14(2002) 629.
- [168] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, *Tetrahedron letters* 43(2002) 4657;
- [169] A.J. Carmichael, C. Hardacre, , J.D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen, K.R. Seddon, *Mol. Phys.* 99 (2001) 795.
- [170] K.M., Lee, C.K., Lee, I.J.B., Lin, *Chem. Commun.* (1997) 899
- [171] Ling Huang, Maolin Zhai, Jing Peng, Ling Xu, Jiuqiang Li, Genshuan Wei, *Carbohydrate Polymers* 71 (2008) 690-693
- [172] Haisheng Chen , Yurong He , Jianwei Zhu , Hajar Alias , Yulong Ding , Paul Nancarrow , Christopher Hardacre , David Rooney , Chunqing Tan . *International Journal of Heat and Fluid Flow* 29 (2008) 149-155
- [173] Wenjuan Wang, Lili Shao, Wenping Cheng, Jianguo Yang , Mingyuan He, *Catalysis Communcations* 9 (2008) 337-341
- [174] Wen-Sheng Dong , Meng-Yuan Li, Chunling Liu , Fengqiang Lin, Zhaotie Liu, *Journal of Colloid and interface Science* 319 (2008) 115-122

- [175] Xiao-Yu Li, Jing Zhou, Miao Yu, Jian-Ji Wang, Yuan Chao Pei, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 72 (2009) 552-556.
- [176] Bukuo Ni, Qianying, Allan D. Headley, *Tetrahedron Letters* 49 (2008) 1249-1252
- [177] P.R. Vasudeva Rao, K.A. Venkatesan, T.G. Srinivasan, *Progress in Nuclear-Energy* xx (2007), 1-7
- [178] Dong Fang, Jian Cheng, Kai Gong, Qun-Rong Shi, Xin-Li Zhou, Zu-Liang Liu; *Journal of Fluorine Chemistry* 129 (2008) 108-111.
- [179] Kandasamy Elango, Renganathan Srirambalaji and Ganapathi Anantharaman, *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 9059-9062.
- [180] D.F. Evans, A. Yamouchi, G.F. Wei, V.A. Bloomfield, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 3537
- [181] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J.Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4164
- [182] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley VCH editions, (2003)
- [183] R.S. Varma, V.V. Namboodiri, *Chem. Commun.* (2001) 643;
- [184] P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, *Inorg. Chem.* 35 (1995) 1168
- [185] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J.A. Andersen, *Chem. Commun.* (1998) 2341;
- [186] F.H. Hurley, T.P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 203.
- [187] G. Robinson, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 323.
- [188] B. Gilbert, Y. Chavin, H. Olivier, F. DiMarco-Vantiggelem, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 3867
- [189] Y Chauvin, H. Olivier, *Chem tech* 25 (1995) 26.
- [190] G.W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1994) 8716
- [191] J.S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Commun.* 1994. 299
- [192] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, Wareing, *Green Chemistry* 3(2001) 33.
- [193] W. Qin, H. Wei, S.F.Y.Li, *Analyst* 127 (2002) 490.
- [194] V. Gallo., P. Mastrorilli, C.F. Nobile, G. Romanazzi, G.P. Suranna, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* (2002) 4339
- [195] K.R. Seddon, A. Stark, A-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275.
- [196] J.G Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatowski, A.E. Visser, R.D. Rogers, *Chem. Commun* (1998) 1765.
- [197] Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M., Willauer, H.D., Broker, G.A., Rogers, R.D., *Green Chem.* 3 (2001), 156-164.
- [198] Marsh, K.N., Boxall, J.A., Lichtenthaler, R.. *Room temperature ionic liquids and their*

- mixtures - a review. *Fluid Phase Equilib.* 219 (2004), 93-98.
- [199] Marsh, K.N., Deev, A., Wu, A.C.T., Tran, E., Klamt, A., Room temperature ionic liquids as replacements for conventional solvents – a review. *Korean J. Chem. Eng.* 19, (2002) 357-362.
- [200] M.C. Buzzeo, C. Hardacre, R.G. Compton, *Anal. Chem.* 76 (2004) 4583.
- [201] Maaïke C. Kroon, Wim Buijs, Cor J. Peters, Geert-Jan Witkamp, *Thermochimica Acta* 465 (2007) 40-47
- [202] Ranke, J, Stolte, S., Stormann, R., Arning, J., Jastorff, B., *Chem. Rev.* 107 (2007) 2183-2206
- [203] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Science* 302 (2003) 792
- [204] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* 18 (2005) 275
- [205] A.S. Larsen, J.D. Honbery, F.S. Tham, C.A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 7264
- [206] L.C. Branco, J.N. Rosa, J.J. Moura Ramos, C.A.M. Afonso, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3671
- [207] S.V. Dzuba, R.A. Bartsch, *Chem. Phys. Chem.* 3 (2002) 161.
- [208] A.A. Fannin, jr., D.A. Floreani, L.A. King, J.S. Landers, B.J. Piersma, D.J. Stech, R.L. Vaughn, J.S. Wilkes, J.I. Williams, *J. Phys. Chem.* 1984, 88, 2614-2621
- [209] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem, B* 105 (2001) 4603
- [210] J. Fuller, R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3881
- [211] S. Chun, S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, M. Adams, *Anal. Chem.* 73 (2001) 3737
- [212] P.A. Suarez, S. Einloft, J.E.L. Dullius, R.F. DE Sousa, J. Dupont, *J. Chim. Phys.* 95 (1998) 1626.
- [213] A.B. Meewen, H.L. Ngo, K. Lecompte, J.L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1684.
- [214] H.L. Ngo, K. Lecompte, L. Hargens, A.B. McEwen, *Thermochim. Acta* 357/358 (2000) 97
- [215] Mara G. Freire, Pedro J. Carvalho, Ana M. Fernandes, Isabel M. Marrucho, António J. Queimada, João A.P. Coutinho, *Journal of Colloid and Interface Science* 314 (2007) 621-630.
- [216] Welton, T., Ionic liquids in catalysis. *Coordination Chemistry Review* 248 (2004), 2459–2477.
- [217] Di Wei, Ari Ivaska, *Analytica Chimica Acta* 607 (2008) 126-135
- [218] A. SurcaVuk, V. Jovanovski, A. Pollet-Villard, I. Jerman, B. Orel, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 126-135

- [219] M. Jayakumar, K.A. Venkatesan T.G. Srinivasan, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2794-2801
- [220] Y.S. Fung, R.Q. Zhou, *J. Power Sources* 81/82 (1999) 891.
- [221] Hikari Sakaebe, Hajime Matsumoto, Kuniaki Tatsumi, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 1048-1054.
- [222] J.Caja, T.D.J. Dunstan, D.M. Ryan, V. Katovic, *Proc. Electrochem. Soc.* 99/41 (2000) 150
- [223] J.Sun, M. Forsyth, D.R. Macfarlane, *J. Phys. Chem.* 18 (1998) 8858.
- [224] Jastorff, B., Störmann, R., Ranke, J., Mölter, K., Stock, F., Oberheitmann, B., Hoffman, W., Hoffmann, J., Nüchter, M., Ondruschka, B., Filser, J., How hazardous are ionic liquids? Structure–activity relationships and biological testing as important elements for sustainability evaluation. *Green Chem.* 5 (2003) , 136–142.
- [225] Ranke, J., Mölter, K., Stock, F., Bottin-Weber, U., Poczobutt, J., Hoffmann, J., Ondruschka, B., Filser, J., Jastorff, B., Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 58 (2004). 396–404.
- [226] Pretti, C., Chiappe, C., Pieraccini, D., Gregori, M., Abramo, F., Monni, G., Intorre, L., Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*). *Green Chem.* 8, (2006) 238–240.
- [227] R.D. Rogers, K.R. Seddon, S. Volkov (Eds.), *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2002.
- [228] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal.*A182–183 (2002) 419–437.
- [229] Y Chauvin, l ; Mussmann , H. Olivier, *Angew. Chem Int. Ed. Engl* 34(1995) 2698.
- [230] P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dulus , S. Einloft, R.F. De.Souza, J.Dupont, *Polyhedron*, 15 (1996) 1217
- [231] P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dulus , S. Einloft, R.F. De.Souza, J.Dupont, *Inorg.Chim, Acta* 255 (1997) 207
- [232] A.L. Monteiro, F.K. Zinn, R.F. De Souza, J. Dupont, *Tetrahedron : Assymetry* 8 (1997) 177 .
- [233] Ann E. Visser, Richard P. Swatloski; W. Matthew Reichert; Rebecca Mayton, Sean Sheff; Andrzej Wierzbicki, James H. Davis and D. Rogers. *Chemistry Commun.* (2001) 135-136.
- [234] Rantwijk, F., Lau, R.M., Sheldon, R.A.,. Biocatalytic transformations in ionic liquids. *Trends Biotechnology.* 21 (2003), 131–138.

- [235] Pandey, S., Analytical application of room-temperature ionic liquids: a review of recent efforts. *Anal. Chem. Acta* 556 (2006), 38–45.
- [236] J.G. Huddleston, H.D. Willauer, R.P. Swatloski, A.E. Visser, R.D. Rogers, *Chem. Commun.* 16 (1998) 1765–1766.
- [237] L.A. Blanchard, J.F. Brennecke, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 287–292.
- [238] V.W. Barber, C.L.G. Philips, G.F. Tusa, A. Verdin, *J. Chem. Soc* (1959) 18
- [239] F. Pacholec, H.T. Butler, C.F. Poole, *Anal. Chem.* 54 (1982) 1938
- [240] F. Pacholec, C.F. Poole, *Chromatographia* 17 (1983) 370
- [241] C.F. Poole, H.T. Butler, M.E. Coddens, S.C. Dhanesar, F. Pacholec, *Chromatogr* 289 (1984) 299
- [242] K.G. Furton, C.F. Poole, *Anal. Chem* 59 (1987) 1170
- [243] R.M. Pomaville, C.F. Poole, *Anal. Chem* 60 (1988) 1103
- [244] S.K. Poole, C.F. Poole, *Analyst. Chem* 120 (1995) 289
- [245] Ye, C., Liu, W., Chen, Y., Yu, L., *Chemistry Commun.* (2001) 2244–2245.
- [246] Wang, H., Lu, Q., Ye, C., Liu, W., Cui, Z., *Wear*, (2004), 44–48
- [247] P.R. Vasudeva Rao, K.A. Vankatesan, T.G. Srinivasan, *Progress in Nuclear Energy* xx (2007) 1–7
- [248] Fabrice Mutelet, Jean-Noël Jaubert, Marek Rogalski, Malika Boukherissa, and Amadou Dicko, *J. Chem. Eng. Data* 2006, 51, 1274–1279.
- [249] Corey E. J., Barnes-Seeman D., Lee T.W. *Tetrahedron Letters*, 1997, 38 n°25, 4351
- [250] Corey B.J., Rohde J.J. *Tetrahedron Letters*, 1997, 38 n°1, 34
- [251] A. Diko A., Liu J-F., Wang G-Q., Masamune S. *Tetrahedron Letters*, 1997, 38, n.18, 3261
- [252] Niatteson D.S., Majumdar D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 7590
- [253] Matteson D.S. *Studies in Natural Products Chemistry*, 1992, 11, 409
- [254] Hatanaka H., Nakagawa Y. *J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.*, 1994, 28, 1061
- [255] Barth R.F., Soloway A.H., Fairchild R.C., Brugger R.M. *Cancer*, 1992, 70, 2995
- [256] Wood W.C. *Environ Health Perspect.*, 1994 102 n°7, 5
- [257] Brown H.C. *Organic Syntheses via Boranes*. Ed. John Wiley & Sons 1975.
- [258] Seyfert D. *Prog. Inorg. Chem.*, III, F. A. Cotton, Ed., Wiley Interscience, New York, 1962, 210.
- [259] Streitwieser A., Verbit J. L., Bittman R. *J. Org. Chem.*, 1967, 32 1530.
- [260] Pasto D.J., Kang S.Z., *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, 90, 3797
- [261] Nagase S., Ray N.K., Morokuma K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 4536



- [262] Lutz M. Ruwisch, Peter Durichen, Ralf Riedel \* Polyhedron 19 (2000) 323–330
- [263] imon J. Coles a, Paul Faulds b, Michael B. Hursthouse a, David G. Kelly b, Georgia C. Ranger b, Andrew J. Toner b, Neil M. Walker b Journal of Organometallic Chemistry 586 (1999) 234–240
- [264] Osyula V. B. Kanth and Herbert C. Brown Tetrahedron Letters 41 (2000) 9361–9364
- [265] Bernd Wrackmeyer , Amin Badshah, Elias Molla , Abdul Mottalib Journal of Organometallic Chemistry 584 (1999) 98–102
- [266] Herbert C. Brown, Dhanabalan Murali<sup>1</sup>, Bakthan Singaram , Journal of Organometallic Chemistry 581 (1999) 116–121
- [267] Dhanabalan Murali, Bakthan Singaram and Herbert C. Brown < Tetrahedron: *Asymmetry* 11 (2000) 4831–4834
- [268] Charles M. Garner, Shirley Chiang, Matthew Nething and Robert Monestel Tetrahedron Letters 43 (2002) 8339–8342
- [269] Daniel J. Parks and Warren E. Piers Tetrahedron 54 (1998) 15469-15488
- [270] Bernd Wrackmeyer , Heidi E. Maisel , Wolfgang Milius, Moazzam H. Bhatti, Saqib Ali , Journal of Organometallic Chemistry 669 (2003) 72-78
- [271] Bernd Wrackmeyer, Oleg L. Tok, Rhett Kempe Inorganica Chimica Acta 358 (2005) 4183-4190
- [272] Philip N. Collier, Andrew D Campbell. Ian Patel and Richard J.K. Taylor Tetrahedron 58 (2002) 6117 - 6125
- [273] Bernhard Witulski, Nicole Buschmann and Uwe BergstraËer Tetrahedron 56 (2000) 8473-8480
- [274] Yoshiaki Takaya, Masamichi Ogasawara, and Tamio Hayashi, Tetrahedron Letters 39 (1998) 8479-8482
- [275] Seung Uk Son, Hye-Young Jang, Jin Wook Han, In Su Lee and Young Keun Chung Tetrahedron: *Asymmetry* 10 (1999) 347–354
- [276] SALMORIA Gean V., DALLOGLIO Evandro, ZUCCO Cesar, Aromatic nucleophilic substitutions under microwave. Tetrahedron letters 39 (1998) 2471-2474.
- [277] RANER Kevin D., STRAUSS Christoph R., J. Org. Chem. 1992, 57, 6231-6234.
- [278] Pollington STEPHEN D. et al, Addition catalytique des halocomposés aux alcènes assistée par micro-ondes. Journal de Chimie organique 1991.
- [279] Pollington STEPHEN D. et al, « The influence of Microwaves on the Rate of Reaction of propanol with ethanoic acid ». J. Org. Chem. 1991, 56, 1313-1314.

- [280] LAPORTE Christian, BAULES Pierre, LAPORTERIE André, DESMURS Jean-Roger, DUBAC Jaxques. « Acylation d'aromatiques sous irradiation micro-ondes en présence de graphite ». C.R. Acad. Sci. Paris, t.1, Série II c, P.141-150, **1998**.
- [281] LESKOVSKI Sasa, SMIDOVNIK Andrej and KOLOINI Tine. Kinetics of transfert «hydrogenation of soybean oil in Microwave and thermal Field ». J. Org. Chem, **1994**, 59, 7433-7436.
- [282] CUNDY Collin S., « Microwave techniques in the synthesis and modification of zeolite catalysts ». A review. Collect. Czech. Commun (vol.6) **1998**.
- [283] Sunil GADHWAL, Manu PRAKAKASH Dutta, « A selective and efficient catalyst for the synthesis of amides under microwave irradiations », Indian Journal of Chemistry Vol 37B, August **1998**, P.725-727.
- [284] AGHAPOOR K., HERAVI M M, « Synthesis of benzylimidazoles in a solvent-free under microwave activation ». Indian Journal of Chemistry. Vol 37B, January **1998**, P.84.
- [285] GARRIGUES Patricia, GARRIGUES B., « Réactions de retro-Diels-Alder sous irradiation micro-onde ». C.R. Acad. Sci. Paris, t.1, Série IIc, P.545-550, **1998**. Synthèse organique et organométallique.
- [286] Allabashi J. C., Tweedie V. L. J.Org. Chem., **1961**, 26, 3676.
- [287] Buck J.S, Ferry Org. Synthesis, **1943**, 2, 290.
- [288] Dicko A., Montury M., Baboulène M. Tetrahedron Letters, **1987**, 28, n°48, 6041
- [289] Polivska Z., Ferles M. Coll. Czech. Chem. Comm., **1969**, 34, 3039
- [290] Polivska Z., Ferles M. Coll. Czech. Chem. Comm., **1970**, 35, 1131
- [291] Polivska Z., Ferles M. Coll. Czech. Chem. Comm., **1970**, 35, 1147
- [292] Green T.W. Protective Groups in Organic Synthesis (Eds: John Wiley & Sons)
- [293] Hart R. Bull. Soc. Chim. Belg., **1957**, 66, 229
- [294] Butler D.N., Soloway A.H. Chem. Com., **1965**, 15, 333
- [294] Butler D.N., Soloway A.H. J.Am. Chem. Soc., **1966**,88, 484
- [296] Brown H.C., Vara Prasad J.V., Gupta A.K. J.Org. Chem., **1986**, 51, 4296
- [297]
- [298] Liu, Y.C.; Sheu, E.Y.; Chen, S.H.; Storm, D.A., Fuel (**1995**), 74, 9, 1352-1356
- [299] Cametti, C.; Cadastefano, P.; Tartaglia, P.; J. Colloid Interface Sci. (**1989**) 131, 2, 409-422
- [300] Wojciech Marczak, Driss Dafri, Ali Modaressi, Honggang Zhou, and Marek, Rogalski, *Energy & Fuels* **2007**, *21*, 1256-1262
- [301] Porte G., Zhou H., Lazzeri V., Langmuir, (**2003**), 19, 40-47.

- [302] Nazmul. Hung, G. Rahmani, Tadeusz Dabros, and Jacob H. Masliyah, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 75-84.
- [303] Acevedo, S.; Escobar, O.; Echevarria, L.; Gutierrez, L.; Mendez, B. *Energy Fuels* **2004**, *2*, 305.
- [304] Oh, K.; Ring, T. A.; Deo, M. D. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *271*, 212-219.
- [305] Sharma, A.; Groenzin, H.; Tomita, A.; Mullins, O. *Energy Fuels* **2002**, *16*, 490-496.
- [306] Hung, J.; Castillo, J.; Goncalves, S; Reyes, A. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 698-703.
- [307] Leontaritis, K. J.; Mansoori, G. A. *J. Pet. Sci. Eng.* **1988**, *1*, 229-239.