

N° Ordre...../FHC/UMBB/2024



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RE-  
CHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES  
Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie



Département Génie des Procédés Chimiques et Pharmaceutiques

## Mémoire de Master

Présenté par

**ZIANE Lamine**

Et

**BOUZID Otmane**

Filière : Génie des Procédés

Option : La technologie de la pétrochimie

---

### Etude préventive de la formation des asphaltènes dans le réservoir.

---

**Devant le jury:**

Benhathat Amel	MAA	UMBB	Président
Beddoud d Karim	MAA	UMBB	Examinateur
SAOUD Abdessalem	Prof	UMBB	Examinateur
KADDOUR Omar	Prof	UMBB	Encadreur

Année Universitaire: 2023/2024

## *Remerciements*

Avant tout, nous aimerions adresser à **M. HAMADA BOUDJEMAA**, Doyen de la faculté des hydrocarbures et de la chimie de l'université M'hamed Bouguara, nos profondes gratitude. En sa qualité d'encadreur de mémoire, il a su mettre à notre disposition les ressources nécessaires.

Je tiens tout particulièrement à remercier le Professeur **KADDOUR Omar**, mon actuel directeur de thèse, pour sa bienveillance et son engagement dans la supervision assidue de ce travail.

Nous adressons également nos sincères gratitude à **M. FAHAM Slimane**, chef service flow assurance au niveau de la division laboratoire, pour son encadrement tout au long de ce travail, ces précieux conseils et son expertise ont été d'une aide inestimable à l'aboutissement de ce modeste travail,

Nous tenons à adresser nos profonds remerciements à l'ensemble des professeurs du département de génie des procédés de l'Université **M'HAMED BOUGUARA** pour tous leurs efforts déployés les longs de notre parcours universitaire et de la qualité d'enseignement dispensé.

Nos remerciements vont également vers le département Etude thermodynamique de la division Laboratoire, qui nous a accordé ce stage. Leurs expériences dans le domaine pétrolier et leurs données précises sur les dépôts organiques nous ont été d'une grande aide.

Merci également aux membres du jury de notre soutenance de mémoire pour avoir accepté de faire partie du jury. Leurs remarques et suggestions ont été précieuses et nous ont permis d'en améliorer la qualité.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire. Que ce soit à travers des discussions enrichissantes, des conseils ou simplement par leur présence, leur contribution a été précieuse.

## Dédicaces

Louange à Dieu seul,

Ce modeste travail est dédié spécialement

A mon cher papa pour son amour inconditionnel et son dévouement.

A ma chère maman, ma raison de vivre, en témoignage de ma reconnaissance pour sa patience, son amour et ses sacrifices.

A ma chère femme Je te dis merci et je te souhaite bonheur, réussite et prospérité. Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements.

A mes chères sœurs Houda, Karima et Asma, et mes chers frères Mohamed Amine, Messaoud et Abd El Bari, dont ma réussite leur est importante. Que Dieu vous garde pour moi.

A vous mes princesses Arwa, Oumnia, Tasnim et Afnane.

A monsieur et Madame Hamada pour tous leurs soutient.

A celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que les self-made-mans et les déterminés finiront toujours par réussir leur vie, sans oublier mon binôme Ziane Lamine pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

A mes amis Karim, Slimane, El Hadi, Kamel, Redoune, Walid, Mohamed Dib.

A mes enseignants et a tout ceux qui m'ont aidé un jour, que Dieu vous paye pour tous vos bienfaits.

Pour finir, à tous ceux que j'aime et qui m'aiment, je dédie ce mémoire.

BOUZID Otmane.

## Dédicaces

Louange à Dieu seul,

Je dédie ce modeste travail

A l'être qui m'est le plus cher sur cette terre, celle qui a

tant donné pour ses enfants : ma Mère

A mon Père a fait de moi l'homme que je suis.

A mes très chère frères Billal Hamza et Abdelhak.

A ma très chère Rania.

A toute ma famille.

A mon cher binôme Bouzid Otmane

A tous les amis( Azzedine, Walid, Absi Khaled, Fares) que j'ai eu la  
chance d'avoir

A tous mes camarades du groupe MAPC19.

A mes enseignants et a tout ceux qui m'ont aidé un jour, que Dieu vous  
paye pour tous vos bienfaits.

ZIANE Lamine.

Remerciements

Dédicaces

Introduction générale

## Table des matières

### Partie théorique.

#### Chapitre I :Généralités sur le pétrole brut et les asphaltènes.

<b>1.</b>	<b>Généralités :</b> .....	<b>15</b>
1.1	Le pétrole et l'industrie pétrolière : .....	15
1.2	L'origine organique du pétrole : .....	15
1.3	Le pétrole brut :.....	15
1.4	Classification des bruts pétroliers : .....	15
1.5	La formation du pétrole : .....	16
1.6	La production du pétrole .....	16
1.7	La composition du pétrole brut : .....	17
1.8	Les bruts asphalténiques .....	19
1.9	Le fractionnement du pétrole (l'extraction des asphaltènes à partir du pétrole brut) :19	
1.9.1	Fractionnement par distillation : .....	20
1.9.2	Le fractionnement SARA : .....	21
1.10	Les asphaltènes : .....	22
1.10.1	Définition : .....	22
1.10.2	Les résines : .....	24
1.10.3	Composition chimique et poids moléculaire des asphaltènes : .....	24
1.10.4	Masse moléculaire : .....	25
1.10.5	-Modèle de Saal & Pfeiffer .....	26
1.10.6	-Modèle de Yen.....	27
1.10.7	-Modèle de Yen-Mullins : .....	30
1.11	Groupe Moléculaire .....	31
1.11.1	Méthodes chimiques .....	31
1.11.2	Méthodes de décomposition thermique .....	31
1.12	Propriétés physico chimiques des asphaltènes .....	32
1.12.1	Propriétés acido-basiques .....	32
1.12.2	Les propriétés de surface .....	33
1.12.3	Propriétés colloïdales des asphaltènes .....	33
1.12.4	Autres propriétés .....	33

#### Chapitre II :Les problèmes liés à l'agrégation et la déposition des asphaltènes.

<b>2.</b>	<b>Les dépôts d'Asphaltènes</b> .....	<b>36</b>
2.1.1	Dépôts dans le Réservoir .....	36
2.1.2	Conditions de formation des asphaltènes .....	37
2.2	Bases théoriques sur la floculation et la déposition des asphaltènes.....	38
2.3	Processus d'agrégation et disposition.....	39
2.3.1	L'agrégation .....	39
2.4	Tensioactifs.....	43
2.4.1	Définition des tensioactifs .....	43
2.4.2	Classification des tensioactifs.....	46

2.4.3	Propriétés physico-chimiques des tensioactifs .....	47
2.4.4	Propriétés physico-chimiques des tensioactifs .....	48
2.5	Les paramètres qui influent sur la déposition des asphaltènes .....	51
2.5.1	Les résines .....	51
2.5.2	Température et pression.....	51
2.6	Lutttes contre les dépôts d`asphaltènes .....	52
2.6.1	Les solutions classiques.....	52
2.6.2	Les solutions chimiques.....	53
2.6.3	Méthode de vibrations .....	56
2.7	L`influence d`injection du gaz miscible á la floculation et la déposition des asphaltènes	56

## **Partie pratique**

### **Chapitre III :Étude flow assurance complète sur l`effluent de fond du puits.**

<b>3.</b>	<b>Partie I : Étude PVT complète .....</b>	<b>60</b>
3.1	Test de validation de l`échantillonnage .....	60
3.2	Essais de séparation (Single Stage) .....	60
3.3	Composition du fluide réservoir.....	60
3.4	Comportement à masse constante (CCE) à la température de réservoir .....	61
3.5	Comportement Différentiel à la température de réservoir .....	61
3.6	Viscosité de l`huile de fond à la température de réservoir.....	61
	<b>Partie II : Étude Flow Assurance</b>	
3.7	Aperçu .....	101
3.7.1	Détermination d`AOP.....	101
3.7.2	Analyse SARA .....	106
3.7.3	Détermination du WAT et la teneur en paraffines dans dead oil.....	111

### **Conclusion générale.**

### **Références bibliographiques**

### **Annexes.**

## Liste des figures :

Figure 1.1 Classification du brut pétrolier selon leur °API.....	13
Figure 1.2 Les différentes fractions du pétrole(SARA). ....	16
Figure 1.3 Fractionnement par distillation. ....	18
Figure 1.4: Fractionnement SARA.....	19
Figure 1.5 :Schéma d`un dépôt solide d`asphaltène.....	20
Figure 1.6:Modèle de la structure de pétrole proposé par Pfeiffer et Saal (1940) des molécules d`asphaltènes dans leur milieu naturel (bitume) : a) asphaltènes peptisés .....	23
Figure 1.7:a) et b) feuillet de particule d`asphaltènes.[22].....	25
Figure 1.8::Une particule asphaltènes[36].....	26
Figure 1.9: Structure des asphaltènes selon le modèle de Yen:(a), microstructure (b), agrégats. ....	26
Figure 1.10::modèle de Mullins-Yen. 1,2,10,11. ....	27
Figure 2.1: dépôts asphaltènes. ....	34
Figure 2.2:l`évolution de la tension superficielle avec la concentration de solution. ....	37
Figure 2.3: Micelle d'asphaltènes sous différentes formes [41]. ....	38
Figure 2.4: .....	43
Figure 2.5 : .....	44
Figure 2.6:Phénomène de floculation des asphaltènes. a : stabilisation stérique des asphaltènes par les résines. ....	45
Figure 3.1:Hoffman K-Plot de l`équilibre (Vapeur-Liquide ) de l'huile de fond, bouteille 9. ....	54
Figure 3.2: Volume relatif. ....	57
Figure 3.3:Comportement à masse constante (CCE) de l`huile de fond du puits ERAMA#1 à la température de réservoir (Trés=115°C), bouteille 9..... <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	
Figure 3.4:Coefficient de compressibilité. ....	58
Figure 3.5:Fonction "Y".....	59
Figure 3.6:Hoffman K-Plot de l`équilibre (Vapeur-Liquide ) de l'huile de fond, bouteille 7 . ....	61
Figure 3.7:Volume relatif.....	64
Figure 3.8:Coefficient de compressibilité. ....	65
Figure 3.9:Fonction "Y".....	66
Figure 3.10:Hoffman K-Plot de l`équilibre (Vapeur-Liquide ) de l'huile de fond, bouteille 5. ....	69
Figure 3.11::Volume relatif.....	71
Figure 3.12::Coefficient de compressibilité. ....	72
Figure 3.13::Fonction "Y".....	73
Figure 3.14:Hoffman K-Plot de l`équilibre (Vapeur-Liquide ) de l'huile de fond, bouteille 8 . ....	75
Figure 3.15:Volume relatif.....	78

Figure 3.16: Coefficient de compressibilité. ....	79
Figure 3.17: Fonction "Y". ....	80
Figure 3.18: Facteur volumétrique d'huile (Bo). ....	83
Figure 3.19: GOR de dissolution (Rs). ....	84
Figure 3.20: Masse volumique d'huile. ....	85
Figure 3.21: Facteur volumétrique des gaz libérés Bg. ....	86
Figure 3.22: Facteur de compressibilité des gaz libérés. ....	87
Figure 3.23: Viscosité de l'huile de fond. ....	89
Figure 3.24 Visualisation des floccs d'asphaltènes en déplétion isotherme, T=Très. <b>Erreur ! Signet non défini.</b>	
Figure 3.25: Visualisation des floccs d'asphaltènes en déplétion isotherme, T=Très. ....	91
Figure 3.26: Visualisation des floccs d'asphaltènes en déplétion isotherme, T=90 °C. ....	92
Figure 3.27: Visualisation des floccs d'asphaltènes en déplétion isotherme, T=60 °C. ....	93
Figure 3.28: Visualisation des floccs d'asphaltènes en déplétion isotherme, T=Très après l'ajout de 10% du gaz d'injection. ....	96
Figure 3.29: Visualisation des floccs d'asphaltènes en déplétion isotherme, T=90 °C après l'ajout de 10% du gaz d'injection. ....	97
Figure 3.30: Indice d'instabilité colloïdale CII . ....	98
Figure 3.31: Diagramme de "de Boer". ....	99

Liste des tableaux :

Tableau 1:Composition élémentaire de quelques asphaltènes de différentes origines [19].	22
Tableau 2:Masses molaires moyennes et leurs méthodes de détermination. ....	22
Tableau 3:Pression d'ouverture des bouteilles.....	52
Tableau 4:Résultats volumétriques de l'essai de séparation de l'huile de fond (single stage), bouteille 9.....	52
Tableau 5:Composition en pourcentage molaire et massique de l'huile flash, gaz flash et l'huile de fond, bouteille 9.....	53
Tableau 6:Propriétés des groupes Cn+ du gaz flash, l'huile flash et l'huile de fond, bouteille 9. ....	55
Tableau 7:Comportement à Masse Constante de l'huile de fond à la température du réservoir (Trés=115°C), bouteille 9.....	56
Tableau 8:Résultats volumétriques de l'essai de séparation de l'huile de fond (single stage), bouteille 7.....	59
Tableau 9: Composition en pourcentage molaire et massique de l'huile flash, gaz flash et l'huile de fond, bouteille 7.....	60
Tableau 10:Propriétés des groupes Cn+ du gaz flash, l'huile flash et l'huile de fond, bouteille 7. ....	62
Tableau 11:Comportement à Masse Constante de l'huile de fond à la température du réservoir (Trés=115°C), bouteille 7.....	63
Tableau 12:: Résultats volumétriques de l'essai de séparation de l'huile de fond (single stage), bouteille 5.....	66
Tableau 13:Composition en pourcentage molaire et massique de l'huile flash, gaz flash et l'huile de fond, bouteille 5.....	68
Tableau 14:Propriétés des groupes Cn+ du gaz flash, l'huile flash et l'huile de fond, bouteille 5. ....	70
Tableau 15:Résultats volumétriques de l'essai de séparation de l'huile de fond (single stage), bouteille 8.....	73
Tableau 16:Composition en pourcentage molaire et massique de l'huile flash, gaz flash et l'huile de fond, bouteille 8.....	74
Tableau 17:Propriétés des groupes Cn+ du gaz flash, l'huile flash et l'huile de fond, bouteille 8. ....	76
Tableau 18:Comportement à Masse Constante de l'huile de fond à la température du réservoir (Trés=115°C), bouteille 8.....	77
Tableau 19:Comportement différentiel de l'huile de fond à la température du réservoir (Trés=115°C), bouteille 9.....	81
Tableau 20:Compositions des gaz libérés pour les différents paliers de DL. ....	82
Tableau 21:Valeurs expérimentales d'AOP pour les différentes valeurs de température. ....	90
Tableau 22:Composition en pourcentage molaire du gaz d'injection. ....	94
Tableau 23:Résultats de l'analyse SARA sur le brut de l'échantillon de fonds.....	95

## NOMENCLATURE ET ABREVIATIONS

<b>°API</b>	:	American Petroleum Institute Gravity
<b>AOP</b>	:	Asphaltene Onset Pressure
<b>BHP</b>	:	Bottom Hole Pressure
<b>B<sub>g</sub></b>	:	Facteur volumétrique de gaz (vol/vol)
<b>B<sub>o</sub></b>	:	Facteur volumétrique d'huile (vol/vol)
<b>cc</b>	:	Centimètres Cubes
<b>CCE</b>	:	Constant Composition Expansion
<b>Cs</b>	:	Conditions standards (15 °C et 14.7 Psia)
<b>d</b>	:	Densité du gaz par rapport à l'air (M = 28.98 d)
<b>DL</b>	:	Differential Liberation
<b>GOR</b>	:	Gas Oil Ratio (vol/vol)
<b>M<sub>w</sub></b>	:	Masse molaire moyenne (g/mole)
<b>P<sub>a</sub></b>	:	Pression atmosphérique (Psi)
<b>P<sub>ci</sub></b>	:	Pression critique (atm)
<b>P<sub>rés</sub></b>	:	Pression de réservoir (Psi)
<b>P<sub>s</sub></b>	:	Pression de saturation (Psi)
<b>P<sub>sép</sub></b>	:	Pression de séparation (Psi)
<b>PSC</b>	:	Pseudo composant
<b>R<sub>s</sub></b>	:	Rapport de solubilité de gaz (vol/vol)
<b>SARA</b>	:	Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes
<b>SDS</b>	:	Solid Detection System
<b>T<sub>rés</sub></b>	:	Température de réservoir (° C)
<b>T<sub>sép</sub></b>	:	Température de séparation (° C)
<b>T<sub>ci</sub></b>	:	Température critique (K)
<b>V</b>	:	Volume (cc)
<b>V<sub>r</sub></b>	:	Volume relatif (vol/vol) : Volume d'une masse d'huile à P & T sur le volume de la même masse à P <sub>s</sub> & T
<b>WAT</b>	:	Wax appearance temperature
<b>Z</b>	:	Facteur de compressibilité du gaz (P & T)
<b>β</b>	:	Coefficient de compressibilité du liquide (Psi <sup>-1</sup> )

**$\rho$**  : Masse volumique (g/cc)  
**PVT** : Pression, Volume, Température.

## ملخص

يواجه استغلال النفط الخام صعوبات مرتبطة بانسداد الأنابيب بسبب رواسب الأسفلتين. لتجنب هذه المشكلة، يسعى المستغلون إلى تحديد الظروف التي تتشكل فيها هذه الانسدادات.

يشكل الأسفلتين، وهو جزء كثيف قطبي من النفط الخام، مشاكل الترسب غير المرغوب فيها. في دراستنا قمنا أولاً بإجراء التوصيف التركيبي والثرموديناميكي للعينة السفلية، مع دراسة سلوكها في الحالات الثلاث (الغازية والسائلة والصلبة)، ثم حددنا الدراسة في السلوك الصلب حالتين لتحديد ضغط ترسيب الأسفلتينات عند درجات حرارة مختلفة، في الحالة الأولى استنفاد طبيعي، ثم استنفاد بحقن 10% من الغاز القابل للامتزاج (الغاز من المناطق الطرفية بعد معالجته وتحديد تركيبه المولي والكتلي) في خلية PVT يدخل هذا الجزء من الغاز في تركيبة زيتنا بغرض رؤية تأثيرها على AOP. إن حقن الغاز القابل للامتزاج هو طريقة استرداد ثانوية يستخدمها المنتجون للحفاظ على الضغط والكسح بالإضافة إلى تقليل لزوجة الخام في الممكن. يتم إجراء هذه الدراسة على نطاق مختبري بواسطة غازات مختلفة موجودة في المناطق المحيطة ويمكن أن تختلف أيضًا في النسب المئوية لاستنتاج الغاز الأمثل والكمية المحقونة.

## Résumé

L'exploitation du pétrole brut s'est heurtée à des difficultés liées au bouchage des canalisations par dépôts des asphaltènes. Pour éviter ce problème, les exploitants cherchent à déterminer les conditions auxquelles se forment ces bouchons. Les asphaltènes, une fraction dense et polaire du pétrole brut, posent des problèmes de précipitation

indésirables. Dans notre étude, nous avons d'abord faits une caractérisation compositionnelles et thermodynamiques de l'échantillon du fond, avec une étude de leur comportement dans les trois états (gazeuse, liquide et solide), puis nous avons spécifié à l'étude dans le comportement solide deux cas pour la détermination de la pression de précipitation des asphaltènes à différentes températures, pour le premier cas une déplétion naturelle, ensuite une déplétion avec injection de 10% du gaz miscible (gaz des régions périphérique après le traitement et la détermination de leur composition molaire et massique) dans la cellule PVT cette fraction du gaz elle rentre dans la composition de notre huile pour but de voir leur influence sur l'AOP. L'injection de gaz miscible est une méthode de récupération secondaire utilisé par les producteurs pour le maintien de la pression et le balayage ainsi que réduire la viscosité de brut dans le réservoir. Cette étude est faite à l'échelle de laboratoires par différents gaz situé dans les environs et peut aussi varier dans les pourcentages pour déduire le gaz et la quantité optimales injectés.

## Abstract

The exploitation of crude oil has encountered difficulties linked to the blockage of pipes by deposits of asphaltenes. To avoid this problem, operators seek to determine the conditions under which these plugs form. Asphaltenes, a dense, polar fraction of crude oil, pose undesirable precipitation problems. In our study, we first made a compositional and thermodynamic characterization of the bottom sample, with a study of their behavior in the three states (gaseous, liquid and solid), then we specified the study in the solid behavior two cases for the determination of the precipitation pressure of asphaltenes at different temperatures, for the first case a natural depletion, then a depletion with injection of 10% of the miscible gas (gas from the peripheral regions after the treatment and the determination of their molar and mass composition) in the PVT cell this fraction of the gas enters into the composition of our oil for the purpose of seeing their influence on the AOP. Miscible gas injection is a secondary recovery method used by producers for maintaining pressure and scavenging as well as reducing crude viscosity in the reservoir. This study is carried out on a laboratory scale by different gases located in the surroundings and can also vary in percentages to deduce the optimal gas and quantity injected.

## Introduction générale

L'industrie pétrolière est confrontée depuis quelques années à des problèmes épineux liés à l'exploitation et à la production des pétroles bruts. En effet la formation d'un dépôt de matières organiques cause des problèmes de fonctionnement majeurs lors des processus de production, transport et raffinage du pétrole brut. Cette déposition affecte l'économie de l'industrie pétrolière en causant dans la plupart des cas le colmatage du réservoir pétrolier, la formation d'un dépôt dans les canalisations et la baisse de la qualité du pétrole.

Le dépôt est régi par les composants lourds du pétrole brut qui s'auto-associent, flocculent, précipitent ou même polymérisent à certaines températures et pressions. Parmi les composants lourds du pétrole, les asphaltènes représentent la fraction principale responsable de la floculation et de la précipitation, en raison de leur forte tendance à l'auto-association et agrégation dans le pétrole. Tous ces problèmes peuvent avoir comme conséquence des arrêts et des pertes de production, et probablement des dommages irréparables dans les installations industrielles.

La compréhension des phénomènes qui sont à l'origine de dépôts d'asphaltènes aux abords des puits de production, dans les tubings et dans les installations de surface, pourrait aboutir à la conception de mesures curatives, ou de prévention, et contribuer ainsi à l'amélioration de la productivité des gisements touchés par ce phénomène. Le but est de contribuer à l'éclaircissement des mécanismes d'agrégations moléculaires se produisant dans le pétrole brut. En effet, une bonne connaissance de ces mécanismes est nécessaire pour améliorer les méthodes permettant de prévoir la floculation des asphaltènes avant qu'elle se manifeste. La question est de savoir sous quelles conditions les asphaltènes précipitent et quelle est la quantité précipitée dans un processus opératoire donné.

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>4</sup> (0.3 à 0.5 %), comme dans le cas du champ de HASSI MESSAOUD en ALGERIE.

Ces dernières années, le problème de dépôt d'asphaltènes semble se généraliser presque sur tous les champs pétrolifères Algériens où de nombreux puits ont vu leur potentiel tellement réduit que certains parmi eux ont dû être fermés.

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

**Chapitre I :**  
**Généralités sur le pétrole brut et les asphal-**  
**tènes.**

## 1. Généralités :

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

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

### 1.2 L'origine organique du pétrole :

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

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

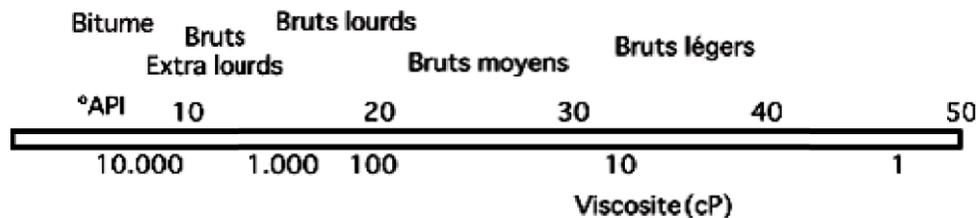
### 1.3 Le pétrole brut :

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

### 1.4 Classification des bruts pétroliers :

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

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d(15^{\circ})} 131,5 \quad (\text{I.1}).$$



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

### 1.5 La formation du pétrole :

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

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

### 1.6 La production du pétrole

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

### 1.7 La composition du pétrole brut :

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

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

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

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

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

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

La précipitation de certains composants lors du refroidissement des produits pétroliers

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

d'agents tensioactifs et de différents corps étrangers dans le produit; de la vitesse de refroidissement du produit pétrolier, du degré d'agitation et de la différence entre la température du produit et celle de la saturation. En général, la température de cristallisation des hydrocarbures croît parallèlement avec leur masse moléculaire et leur point d'ébullition. Dans le présent mémoire, nous nous intéressons principalement à étudier la stabilité du pétrole par rapport à la floculation et la sédimentation des asphaltènes. Le milieu de la dispersion comporte plusieurs familles d'hydrocarbures telles que: les alcanes, les naphthènes et les aromatiques.

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

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

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

### 1.8 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, naphthéno-aromatiques et composés thiophéniques). Ce sont des composés qui sont physiquement et chimiquement très différents des paraffines et des naphthènes. 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 naphthènes et se distinguent par une teneur en soufre plus élevée, de l'ordre de 1% et qui peut atteindre 9% dans certains bruts.

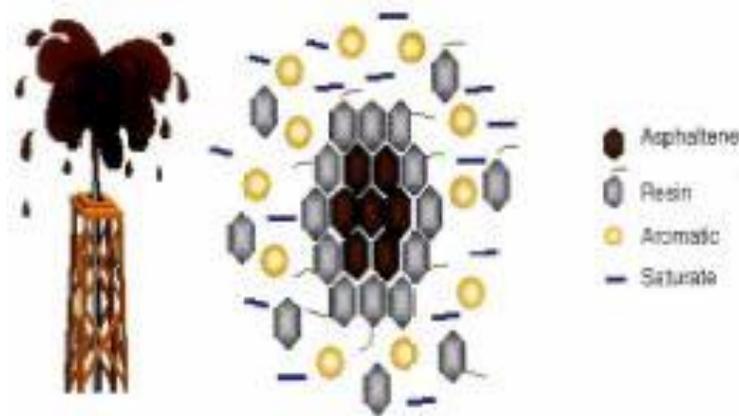


Figure 1.2 Les différentes fractions du pétrole (SARA).

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

La connaissance exacte de l'ensemble des constituants d'un produit pétrolier est illusoire, ne serait-ce que parce qu'il est impossible expérimentalement de les séparer tous. La composition d'un produit pétrolier n'est approchée qu'à travers la définition de fractions génériques regroupant des molécules qui possèdent des propriétés définies. Les composés du

pétrole sont d'habitude regroupés en fractions selon leurs températures d'ébullition. Ainsi, la fraction C<sub>11</sub> (undécane) correspond à tous les composés du pétrole brut dont la température d'ébullition se situe entre la température d'ébullition de n-undécane et n-dodécane. Les fractions de pétrole brut correspondant à cette définition peuvent être séparées par distillation ou par fractionnement chromatographique[8,9]. Les séparations peuvent être également soit par adsorption sélective ou par dérivations chimiques, soit par une série d'extractions en utilisant les solvants de différentes polarité[10]. Ci-dessous nous présentons trois principales méthodes de fractionnement de pétroles bruts: par différence de volatilité (distillation), par la méthode SARA et la méthode ABAN (acides, basiques amphotères et neutres).

### **1.9.1 Fractionnement par distillation :**

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

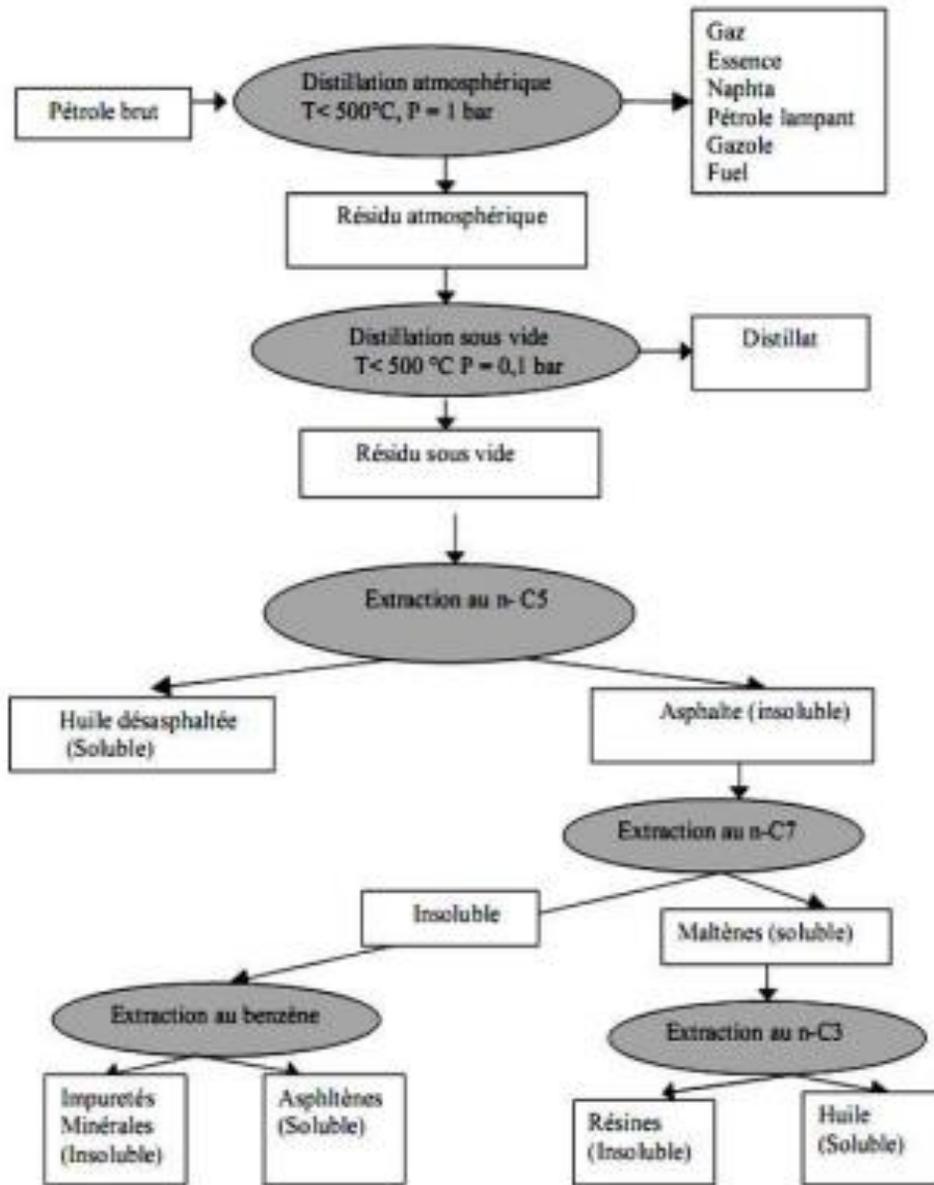


Figure 1.3 :Fractionnement par distillation.

### 1.9.2 Le fractionnement SARA :

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

Dans une première étape, on ajoute au pétrole brut un excès d'alcane léger, typiquement du pentane ou de l'heptane. La fraction soluble contient les maltènes, alors que les produits insolubles sont appelés asphaltènes<sup>3</sup>. Le mode opératoire utilisé lors de la séparation ainsi que le choix des solvants est déterminé par des normes dont dépendent la quantité et la nature chimique de la fraction obtenue. L'analyse SARA suit plusieurs étapes comme présentée par la figure I.3 [10].

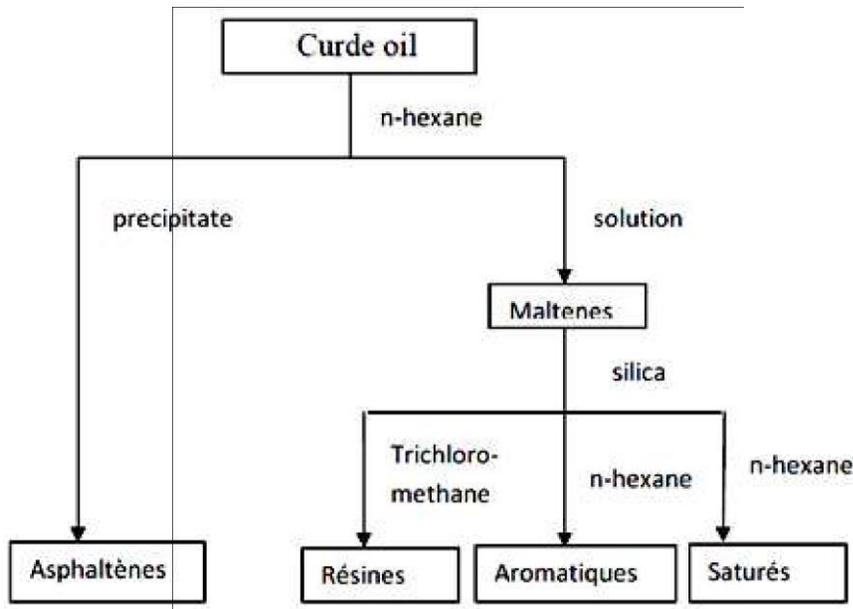


Figure 1.4:Fractionnement SARA.

## 1.10 Les asphaltènes :

### 1.10.1 Définition :

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 « Pétrolènes » 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-1 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-1 (pyridine, toluène...)[6].

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[11].

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

Ils sont définis comme étant des hydrocarbures à base aromatique de structure amorphe. Ils sont présents dans le pétrole brut sous forme de particules colloïdales dispersées. La partie centrale des micelles d'asphaltènes consiste en un composant de grande masse moléculaire. Ce dernier est entouré et peptisé par des résines neutres de masse plus petite et des hydrocarbures paraffiniques de petite masse moléculaire et hydrophile aux aromatiques et aux résines [12].



**Figure 1.5 :Schéma d`un dépôt solide d`asphaltene.**

#### **Obtention ou extraction des asphaltènes :**

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

-**Norme française AFNOR T60-150** : (équivalente à la norme britannique IP 143-57 et à la norme allemande DIN 51-595) : Ce sont les constituants insolubles dans le n-heptane à sa température d'ébullition, mais solubles dans le toluène chaud.

-**Norme américaine ASTM D 893-69** : C'est la fraction insoluble dans le n-pentane et soluble dans le benzène. La quantité d'asphaltènes ainsi extraite est supérieure à celle issue de l'application de la norme française du fait que selon cette dernière, une partie des résines est classée dans la fraction asphalténique de la norme américaine.

### 1.10.2 Les résines :

Les résines sont des substances solubles dans des solvants tels que le pentane ou l'heptane mais insolubles dans le propane. La molécule est constituée d'un noyau polycyclique condensé, composé de cycles aromatiques et cyclaniques et d'hétérocycles sulfurés ou azotés.

Les résines sont considérées comme homologues des asphaltènes, avec un poids moléculaire inférieur et une structure moins condensée. Les résines sont solubles dans les alcanes qui font précipiter les asphaltènes, mais sont insolubles dans l'acétate d'éthyle [13]. De nombreux auteurs pensent que les résines peuvent solvater les asphaltènes et stabiliser leurs suspensions en solution [14]. Murzakov et al.[15] ont étudié la stabilité micellaire de mélanges (asphaltènes/benzène) et ont constaté que l'ajout de résines (2-8 % en poids) diminue la quantité d'asphaltènes précipitée par le n-heptane. Lian et al.[16] ont étudié la floculation au n-pentane à partir du mélange (asphaltène/toluène) et leurs résultats ont confirmé la conclusion

de Murzakov. Cependant, Goual et Firoozabadi [17] ont constaté que l'addition de résines peut augmenter la quantité d'asphaltènes précipités. Enfin, Andersen et al. [18] ont démontré que l'ajout de résines à une solution d'asphaltènes participe à la formation d'agrégats asphalténiques.

### 1.10.3 Composition chimique et poids moléculaire des asphaltènes :

Les méthodes d'analyse principales appliquées pour déterminer la composition élémentaire d'une fraction lourde du pétrole ont été décrites par Barbelet et al. (1979). Speight and Moschopedis (1981), indiquent que la composition élémentaire du **Carbone** et **Hydrogène** des asphaltènes de différentes origines géographiques reste constante (% carbone =  $82\% \pm 3\%$ , % hydrogène =  $8.1\% \pm 0.7\%$ )<sup>22</sup>. 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 1:Composition élémentaire de quelques asphaltènes de différentes origines [19].

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

#### 1.10.4 Masse moléculaire :

Les études destinés á déterminer la masse moléculaire des asphaltènes non floculés conduisent á des résultats très variables selon les méthodes utilisées. Cette variation dépend du degré d'association intermoléculaire des unités entre elles ou avec le milieu environnant.

Le tableau suivant donne les valeurs des masses molaires moyennes trouvées par différentes méthodes [20].

Tableau 2:Masses molaires moyennes et leurs méthodes de détermination.

Méthodes analytiques utilisés	Masses molaires moyennes		
<b>Cryoscopie</b>	600	á	6000
<b>Viscosimétrie</b>	700	á	4000
<b>Tonométrie</b>	1000	á	8000
<b>Ebullioscopie</b>	2500	á	4000
<b>Diffusion de la lumière</b>	1000	á	4000
<b>DXPA</b>	6000	á	10000
<b>DNPA</b>	50000	á	70000
<b>Ultrafiltration</b>	80000	á	140000
<b>Ultracentrifugation</b>	300000		

### Structure des asphaltènes :

Deux modèles sont avancés dans la littérature pour décrire la structure d'asphaltène le modèle de Pfeiffer et de Yen :

#### 1.10.5 -Modèle de Saal & Pfeiffer

Pfeiffer et Saal proposent de représenter les asphaltènes peptisés 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 de résines diminue, les forces attractives deviennent prépondérantes, ce qui entraîne une association des micelles entre elles et confère au milieu une structure de type gel.[21]

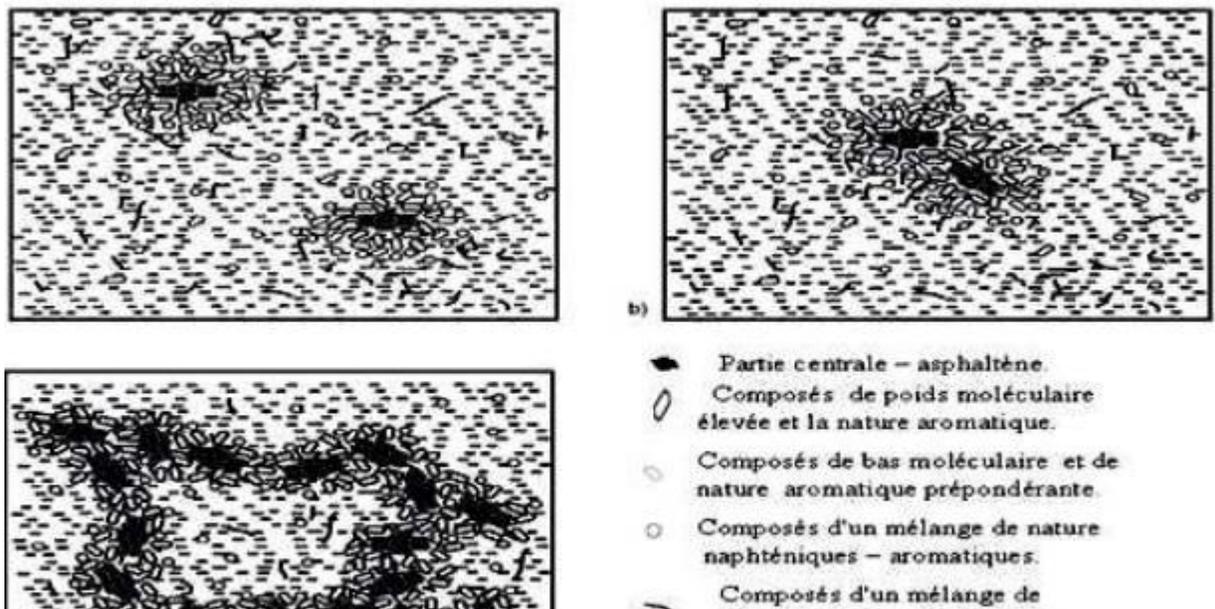
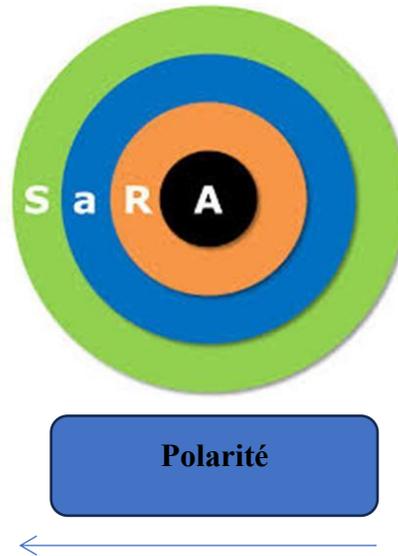


Figure 1.6:Modèle de la structure de pétrole proposé par Pfeiffer et Saal (1940) des molécules d'asphaltènes dans leur milieu naturel (bitume) : a) asphaltènes peptisés



les molécules d'asphaltènes se trouvent au centre de la structure du fluide pétrolier, les autres constituants SARA s'arrangent en couche autour des asphaltènes par ordre de polarité décroissante dans l'ordre suivant :

#### 1.10.6 -Modèle de Yen

En 1967, un modèle tracer la structure des asphaltènes a proposé par Yen<sup>35</sup>. Cette dernière peut être imaginée à deux échelonnements ; **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.

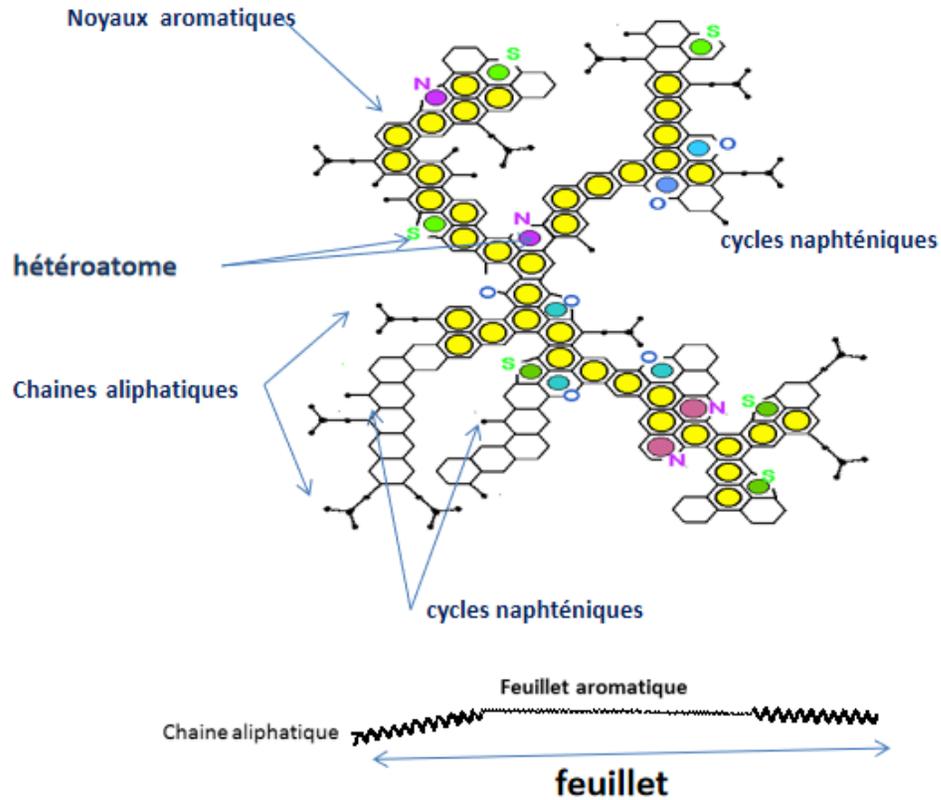
Les moyens d'analyse des asphaltènes dans leur milieu naturel (pétrole brut ou produits de raffinage) sont peu disponibles, pour cette raison, la plupart des analyses ont été menées sur des asphaltènes préalablement précipités. Pour cette raison, Yen en 1972 a proposé un modèle qui décrit la structure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

##### 1.10.6.1 Microstructure :

L'élément de base de la microstructure (motif élémentaire ou molécule) des asphaltènes est un feuillet constitué de cycles aromatiques condensés portant des chaînes aliphatiques, des cycles naphthéniques ou encore des hétéroatomes. Le nombre moyen de cycles varie de 4, dans les systèmes les plus simples, à 20 dans les systèmes les plus complexes

Les chaînes aliphatiques attachées aux cycles aromatiques sont constituées en moyenne de 4 à 6 atomes de carbone. La masse molaire est de l'ordre de 500 à 1000g /mol et sa taille est de l'ordre du nanomètre comme schématisé sur la figure suivante :

a)



b)

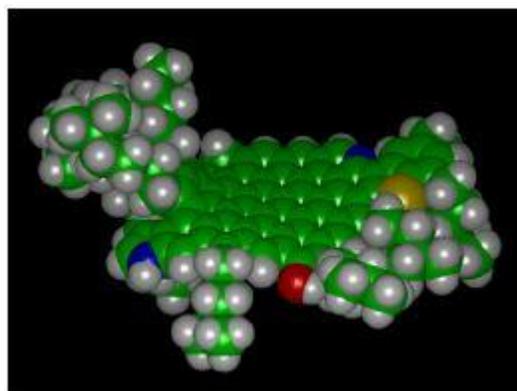


Figure 1.7:a) et b) feuillet de particule d'asphaltènes.[22]

1.10.6.2 Macrostructure

L'empilement de quelques feuillets constitue une particule élémentaire qui par auto-association conduit à la formation de micelles. L'analyse par diffraction des rayons X a permis de déterminer la distance interfeuille ainsi que la hauteur totale d'une particule et d'en déduire que chacune contient de 3 à 5 feuillets et que sa taille est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres.

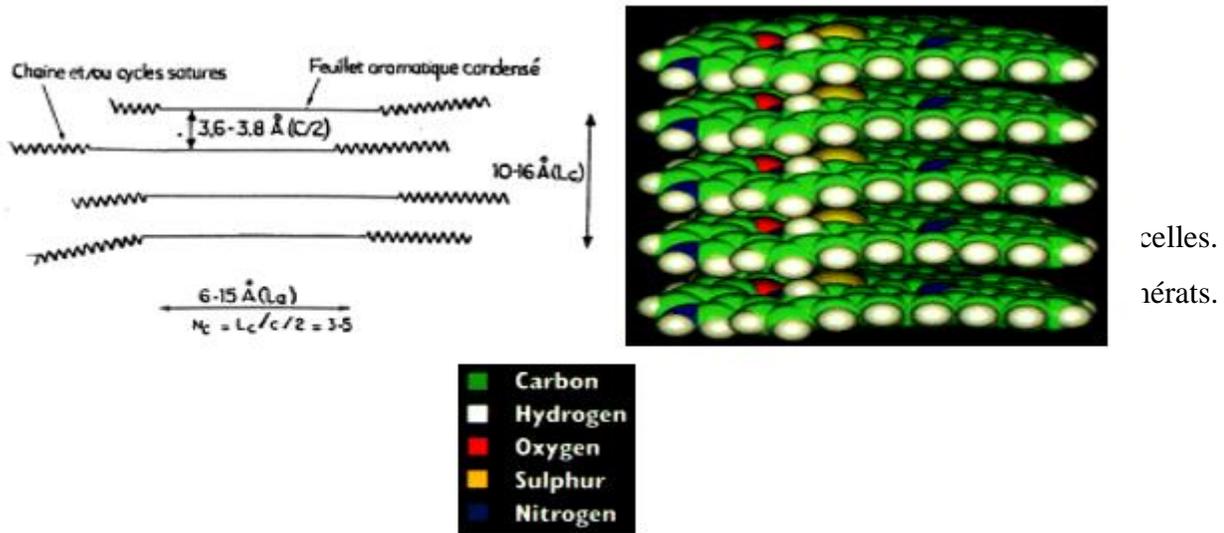


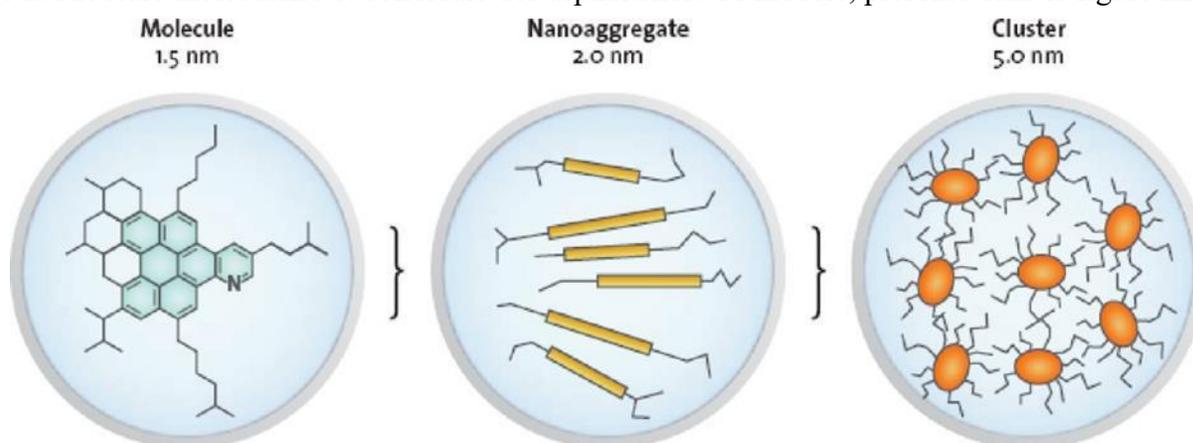
Figure 1.9:Une particule asphaltènes[36].



Figure 1.8: Structure des asphaltènes selon le modèle de Yen:(a), microstructure (b), agrégats.

### 1.10.7 -Modèle de Yen-Mullins :

Les recherches approfondies et prolongées ont examiné les structures moléculaires et colloïdales des asphaltènes. Les premières études ont abouti à une proposition détaillant les types de fragments chimiques correspondants, connue sous le nom de "modèle Yen". Cependant, à l'époque de cette proposition précoce, des incertitudes majeures persistaient concernant les asphaltènes, telles que leur poids moléculaire, leur architecture moléculaire, les types d'agrégats, les nombres d'agrégats, la concentration de formation, et surtout la relation entre les espèces en laboratoire et celles prévalant dans les pétroles bruts, notamment en sous-sol. Ces dernières années, une convergence significative de divers flux de données a permis de proposer un modèle beaucoup plus spécifique de la structure moléculaire et colloïdale des asphaltènes. Ce modèle, présenté dans la figure III.7,



**Figure 1.10:modèle de Mullins-Yen. 1,2,10,11.**

est connu sous le nom de "modèle Yen modifié" et également appelé le "modèle Yen-Modèle Mullins".

«Le modèle Yen-Mullins montre les structures moléculaires et colloïdales dominantes des asphaltènes dans les solvants de laboratoire et les pétroles bruts. Le poids moléculaire d'asphaltène le plus probable est d'environ 750 g/mol, et l'architecture moléculaire en "îlots" domine avec un système d'anneaux aromatiques par molécule. À concentration suffisante, les molécules d'asphaltène forment des nanoagrégats avec de petits nombres d'agrégation (<10) et avec un empilement désordonné d'aromatiques. À des concentrations plus élevées, les nanoagrégats forment des amas, encore une fois avec de petits nombres d'agrégation (<10).».

Les caractéristiques de base du modèle Yen-Mullins sont visibles dans la Figure 1. Les poids moléculaires des asphaltènes sont d'environ 750 Da, avec la plupart de la population se situant entre 500 et 1000 Da. Comme décrit précédemment, toutes les méthodes spectrales de masse et toutes les mesures de diffusion donnent maintenant des résultats similaires sur ce sujet. Avec cette question essentiellement résolue, le domaine pourrait progresser. Le nombre d'anneaux

fusionnés dans les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) des asphaltènes a été abordé par imagerie moléculaire directe et analyse d'absorption optique et d'émission couplée à des calculs orbitaux moléculaires.

La spectroscopie Raman a également obtenu des résultats similaires sur la taille des HAP des asphaltènes. Ces études ont indiqué que le nombre le plus probable d'anneaux fusionnés est de sept. Les études de Raman aux rayons X montrent que le type de carbone aromatique qui domine dans les asphaltènes est le carbone "sextet" plus stable et non la double liaison isolée. La stabilité chimique est une caractéristique peu surprenante des asphaltènes. Cependant, les études de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont indiqué que des HAP sensiblement plus petits dominaient les asphaltènes ; par conséquent, une incertitude existe ici et mérite une investigation plus approfondie [24].

### 1.11 Groupe Moléculaire

Plusieurs études ont été faites à l'institut français du pétrole (IFP) sur la structure des asphaltènes par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton ( $H^1$ ) et du carbone ( $C^{13}$ ) [25,26].

La Résonance Magnétique Nucléaire du  $C^{13}$  peut être utilisée pour caractériser les groupes moléculaires  $CH_3$ ,  $CH_2$ , et  $CH$  appartenant aux chaînes aliphatiques et groupes moléculaires  $CH$ ,  $CH$  substitué,  $C$  condensé appartenant aux anneaux aromatiques. Grâce à ces groupes, il est possible de produire une image de la structure des asphaltènes et estimer les quantités thermodynamiques des fractions en utilisant les corrélations basées sur le concept de la contribution du groupe [26,28]. D'autres méthodes ont été faites pour caractériser la structure des asphaltènes par :

#### 1.11.1 Méthodes chimiques

**Méthodes de diffusion telle que la diffraction du rayon X<sup>52</sup>.**

#### 1.11.2 Méthodes de décomposition thermique

**Image des asphaltènes en solution :**

L'hypothèse de la structure de type micellaire qui a été proposée pour la première fois par Pfeiffer et Saal en 1940, ils ont suggéré que les asphaltènes forment le centre d'une micelle péptisée par les maltènes. Par l'utilisation de plusieurs techniques expérimentales. Yen en 1981, a proposé une image plus précise des asphaltènes en solution, dans ce cas, les asphaltènes se combinent pour former les particules élémentaires qui combinent à leur tour pour former une micelle. Ce modèle a été confirmé dans plusieurs publications: Sheu et Storm (1995); Espinat et al. (1998), Savvidis

et al. (2001). La structure colloïdale est l'une des images souvent utilisées pour représenter les asphaltènes dans les solutions colloïdales, elles sont définies comme étant des particules de taille entre la balance moléculaire et le micron, dispersées dans un solvant par un mouvement brownien. Les colloïdes peuvent être représentés par des entités statistiques avec plusieurs paramètres macroscopiques. Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour caractériser le comportement colloïdal des solutions d'asphaltènes.

## **1.12 Propriétés physico chimiques des asphaltènes**

### **1.12.1 Propriétés acido-basiques**

Les asphaltènes sont des composés qui comportant des hétéroatomes en périphérie, ils ont des fonctions acido-basiques 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, 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 :

- 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 suivant l'origine des asphaltènes. La présence de ces diverses fonctions polaires et réactives explique la tendance des asphaltènes à l'association par liaison hydrogène.

Speight 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.

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. Ainsi, la solubilisation d'asphaltènes dépend de nombre de sites donneurs et accepteurs d'électrons présents.

### 1.12.2 Les propriétés de surface

Les asphaltènes ont une valeur d'énergie de surface élevée car ce sont les composés les plus polaires du pétrole brut. E. Papirer 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).

### 1.12.3 Propriétés colloïdales des asphaltènes

Les asphaltènes dans le pétrole brut forment un système colloïdal considéré par certains auteurs 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.

### 1.12.4 Autres propriétés

#### **Polarité**

les asphaltènes sont des substances à forte polarité ce qui explique leur tendance prononcée à s'associer, tendance due à l'existence de centres polaires formés par des hétéroatomes et aussi par des systèmes conjugués (électrons et fragments aromatiques).

#### **Réactivité**

Les asphaltènes sont chimiquement actifs, ils entrent aisément en réaction d'oxydation, de sulfonation d'halogénéation, et de nitration.

#### **Dégradation thermique**

En dessous de 350 °C ne semble pas subir des décompositions appréciables ils passent par un état plastique entre 250°C et 400°C un dégagement de H<sub>2</sub>S est observé, au-dessus de 400°C le craquage thermique commence à se manifester et la courbe de distribution moléculaire passe à des valeurs inférieures. Au-dessus de 415°C une diminution

importante de taille est mise en évidence par les techniques de chromatographie.

## **Chapitre II :**

**Les problèmes liés à l'agrégation et la déposition des asphaltènes.**

## •Introduction :

Les dépôts d'asphaltènes est un problème courant lors la production dans les champs pétroliers et quand fait le traitement de pétrole. Ils sont la cause diminuer le taux de production d'une manière très sérieuse. Ces dépôts se localisent dans le tubing, dans les crépines, au niveau des perforations et dans la formation.

Les asphaltènes sont l'une des fractions lourds et plus polaires du l'huile de réservoir, connu comme la fraction soluble dans les solvants aromatiques tel que le **Toluène, Xylène**, mais insolubles dans les solvants paraffiniques légers, tel que **n-pentane, n-heptane**.

## 2. Les dépôts d' Asphaltènes

Contrairement aux paraffines et aux hydrates, ces composés de couleur sombre ne se dissolvent pas dans le brut. Ils tendent aussi à encrasser et à boucher les conduites. La définition du mot asphaltène reste controversée. Il s'agirait de molécules ayant une très importante masse molaire (atteignant le million !), retrouvées dans certains types de brut.

Ce sont les dépôts solides dont on connaît le moins le comportement et la cinétique de formation. Ces molécules se déposent également dans le réservoir poreux et font chuter son rendement.

Les méthodes chimiques pour les traiter sont très coûteuses. On procède généralement à l'injection de solvants tels que le benzène ou le toluène, ou même à l'utilisation d'acides.

. On remarque que les dépôts d'asphaltènes peuvent avoir lieu dans un domaine de pression et de température assez large, et difficilement prévisible. Cette partie sera développée au cours des présentations futurs ;

### 2.1.1 Dépôts dans le Réservoir

Dans le réservoir les d'asphaltènes peuvent floculer et se déposé dans le réservoir lors de la récupération assistée.

La production du pétrole par injection de gaz et d'eau peut modifier le débit et le comportement des phases des fluide du réservoir ,ainsi que les propriétés des roches.



Figure 2.1: dépôts asphaltènes.

### Dépôt des asphaltènes dans une roche réservoir

Ces modifications peuvent conduire à la précipitation des asphaltènes au niveau de la formation et causer la réduction de la porosité et la perméabilité du réservoir ainsi que le taux de récupération du pétrole.

Dans le réservoir l'utilisation de tensioactif est l'une des méthodes utile pour le traitement de la précipitation des asphaltènes dans et de l'augmentation du facteur de récupération lors de la récupération secondaire.

Cette méthode est très économique car utilisée dosés à de très faibles concentrations (jusqu'à quelques centaines de parties par million en volume), contrairement aux solvants qui nécessitent généralement des concentrations beaucoup plus élevées.

Il a été constaté que ces dépôts provoque une réduction de la récupération du pétrole de l'ordre de 13% lors du processus d'injection d'eau et de 18% pour le WAG. L'emploi d'un tensioactif a presque permis de compenser les pertes en production 8.97 pour l'injection en eau ,et 11.96 pour le WAG.

### 2.1.2 Conditions de formation des asphaltènes

Le pétrole dans son état naturel, dans les conditions normales de réservoir, les asphaltènes dans la phase huileuse sont en équilibre thermodynamique. Les résines fournissent un bouclier de protection autour des asphaltènes pour les empêcher de former des agrégats et de précipiter.

#### 2.1.2.1 Les causes se produisant naturellement

-l'effet du « streaming potentiel » potentiel, électrocinétique générée par l'écoulement du brut à travers la roche mère.

-l'effet de la chute de température à la surface de la formation, en raison de l'expansion des fluides à leur entrée dans le puits de forage.

#### 2.1.2.2 Les causes induites sont dues aux pratiques liées à la production en particulier

-A la contamination par les fluides de forage.

- Au changement de la composition de l'huile qui est régi par :

- les conditions thermodynamiques, baisse de la P et T ;
- Les effets des hydrocarbures aliphatiques ;
- Les actions des ions métalliques ;
- l'injection de CO<sub>2</sub>, gaz naturel, et d'eau récupération assistée du pétrole.
- les opérations d'acidification.

## 2.2 Bases théoriques sur la floculation et la déposition des asphaltènes

En termes de définition, les asphaltènes sont constitués de composés aromatiques avec des liaisons  $\pi$ . Ils sont soumis à des interactions acide-base et s'auto-associent grâce à des liaisons hydrogène [28]. Ceux-ci forment des particules volumineuses non dissoutes qui, plus tard, s'agglomèrent et se précipitent, créant ainsi les dépôts négatifs. Selon Ho et Briggs, Andersen et Birdi ont décrit le mécanisme et le comportement des asphaltènes dans le pétrole brut.

L'industrie pétrolière est confrontée à un véritable défi en raison du dépôt d'asphaltènes.

Les asphaltènes jouent un rôle crucial dans l'industrie du pétrole brut en raison de leur capacité à floculer lors de l'exploitation du réservoir en raison de l'évolution des conditions thermodynamiques (pression, température, composition) ou climatiques. Le dépôt peut considérablement altérer les caractéristiques de stabilité et de la stabilité.

Il est probable que la déposition débute par des précipitations d'asphaltènes causées par Les diluants (pour diminuer la viscosité) ou les variations de température et de pression entre le réservoir et le puits de forage, ainsi que les installations de production, peuvent être utilisés. Après avoir précipité les asphaltènes, les particules du précipité ont tendance à se floculer. Il est probable que la taille des flocons d'asphaltènes joue un rôle crucial dans les dépôts, car les flocons d'asphaltènes de petite taille peuvent être dissous dans le fluide pétrole. En utilisant les flocons les plus volumineux ont une plus grande probabilité de s'installer, de s'adhérer à la surface du solide et de créer des dépôts irréversibles qui ne peuvent pas être facilement éliminés par des solvants[29].

Toutefois, la majorité des études se sont concentrées sur les précipitations d'asphaltènes, et il existe peu de recherches sur la floculation d'asphaltènes.

Au cours des années précédentes, des études ont été menées sur la caractérisation et l'analyse de la précipitation, de la floculation et de la déposition des asphaltènes, et plusieurs méthodes ont été suggérées pour identifier les points de début de la précipitation [29,30].

On a observé des flocons d'asphaltènes de tailles allant d'un à plusieurs centaines de microns dans les dispersions d'asphaltènes diluées dans les mélanges de n-heptane et de toluène. Les flocons d'asphaltènes avaient un diamètre moyen de 0,4  $\mu\text{m}$  à l'étape initiale de floculation, puis de 12  $\mu\text{m}$  après 30 h[91-94].

La structure des flocons d'asphaltène est flexible, et de nombreux chercheurs ont essayé de calculer une dimension fractale pour les asphaltènes floculés [31].

La production pétrolière, le transport et le raffinage peuvent entraîner la précipitation et la déposition d'asphaltènes. Les dépôts d'asphaltènes provoquent le blocage des canalisations de

transport, la diminution de la capacité du réservoir et un dysfonctionnement de l'équipement de raffinage. Les instables asphaltènes se flocculent, se précipitent et se déposent sur l'espace poreux de l'huile de formation, ce qui empêche l'écoulement du pétrole brut dans les puits situés à proximité de la région. Ainsi, de nombreux puits pétroliers dans la région de Hassi-Messaoud en Algérie sont fermés en raison de ce problème [32,33].

## 2.3 Processus d'agrégation et disposition

### 2.3.1 L'agrégation

L'agrégation des asphaltènes est plus susceptible d'être influencée par des interactions entre les liaisons  $\pi$  des substances aromatiques et les hétéroatomes polaires, comme l'ont montré des études récentes [34,35]. Toutefois, la formation d'asphaltènes est provoquée par des forces faibles (notamment de Van der Waals) [36].

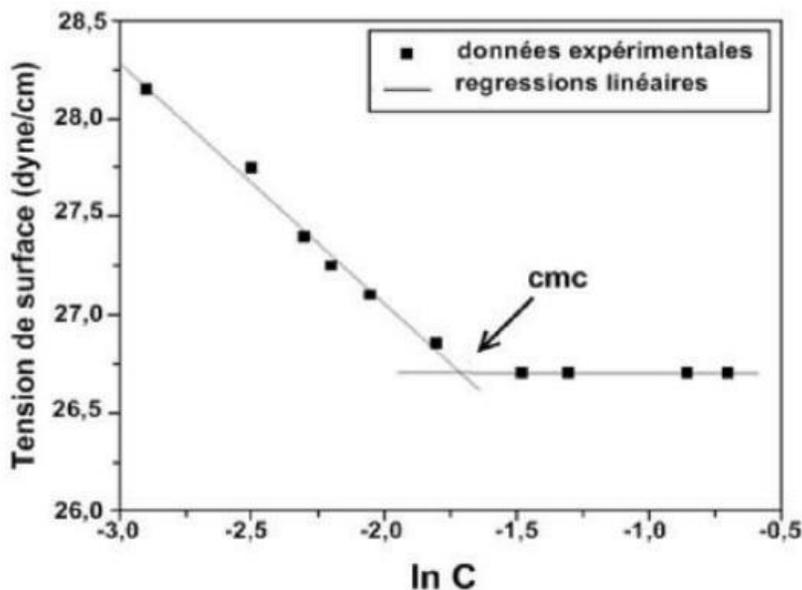
En général, les principales causes de l'agrégation des asphaltènes sont les interactions électrostatiques entre les charges moléculaires, les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène entre les interactions stériques repoussantes et les composants polaires [37]. Il est bien établi que des interactions intermoléculaires entraînent l'agrégation des asphaltènes, mais il existe encore des controverses concernant les chaînes alkyles, l'orientation des hétéroatomes et les éléments aromatiques présents dans la molécule. Le phénomène d'agrégation se manifeste sous deux formes différentes :

#### 2.3.1.1 La micellisation

La proposition de Yen de décrire l'agrégation des asphaltènes en utilisant l'association des feuillettes en micelles est largement acceptée. Plusieurs recherches ont été menées sur la mesure de la concentration micellaire critique (CMC) des asphaltènes dans différentes régions. Les solvants organiques sont mentionnés dans les études<sup>89,90</sup>. En général, les CMC sont obtenues en utilisant des mesures de tension superficielle ou interfaciale<sup>89,91</sup> ou en utilisant une microcalorimétrie<sup>21,90</sup>. La majorité des concentrations de la CMC ont été observées entre 0,1 et 10 g/l, mais Rogel et al.<sup>92</sup> ont mentionné des valeurs allant jusqu'à 30 g/l. Ce concept de micellisation des asphaltènes n'est cependant pas totalement admis. Selon Yarranton et ses collègues<sup>(93)</sup>, l'OPV a permis de déterminer que 2 à 6 molécules sont associées à des concentrations allant de 10 à 20 g/l d'asphaltènes d'Athabasca dans le toluène. Cependant, ils n'ont pas observé de micellisation à travers des mesures de tension superficielle. Les analyses tensiométriques ont été réalisées avec des asphaltènes heptaniques qui ne contenaient pas suffisamment de résines pour former les micelles, ce qui a expliqué ce résultat. L'auto-association des asphaltènes diffère, dans tous les cas, de la micellisation traditionnelle des agents tensioactifs<sup>94</sup> en raison de la non homogénéité des molécules d'asphaltène et, par conséquent, des micelles. D'autres travaux ont cherché à démontrer le processus d'association des asphaltènes à l'échelle

moléculaire. Dans leur étude de 1995, Acevedo et ses collègues ont constaté une concentration minimale de diffusivité thermo-optique à 50 mg/l d'asphaltènes vénézuéliens, ce qui a été attribué à l'association moléculaire. Les masses moléculaires des asphaltènes de Venezuela ont été mesurées par Groenzin et Mullins<sup>46</sup> en utilisant des expériences de dépolarisation de fluorescence. Ils ont découvert des valeurs allant de 500 à 1000 g/mole. Ils ont suggéré que la formation de dimères se produit à une concentration de 60 mg/l dans le toluène.

Selon Evdokimov et ses collègues, l'association des asphaltènes d'un pétrole de Tatarstan (Russie) peut être réalisée de manière progressive, en commençant par des dimères à des concentrations inférieures à 1 ou 2 g/l. Des nano-clusters moléculaires d'asphaltène (comme des tétramères ou des paires de dimères) ont été proposés à une teneur d'environ 100 mg/l. Selon d'autres études (97,98), l'association à faible concentration (1-60 mg/l) et la découverte d'une CMC apparente à forte concentration (0,1-10 g/l) sont considérées comme deux mécanismes de transition différents. Deux étapes distinctes d'agrégation ont été observées par Priyanto et ses collègues dans le 1-méthyl-naphtalène, avec des concentrations d'asphaltènes allant de 0,1 à 10g/l. Le phénomène d'association moléculaire a été associé au premier point de transition à faible concentration, tandis que le second correspondrait à l'agrégation des micelles formant des coacervats et est appelé le point de coacervation des micelles (pcm). La spectroscopie de fluorescence a été utilisée par Pietraru et Cramb<sup>98</sup> pour observer des déplacements spectraux à des concentrations supérieures (0,2-1,5 g/l) que celles observées par Groenzin et Mullins<sup>46</sup>. Ce déplacement a été lié à la concentration d'agrégation critique (CAC), ce qui signifie qu'il y a un changement dans le mécanisme d'agrégation des espèces asphalténiques, c'est-à-dire que des petites entités sont associées aux structures plus grandes au-dessus.



**Figure 2.2:** L'évolution de la tension superficielle avec la concentration de solution.

Il convient cependant de souligner que les valeurs de CAC rapportées par Pietraru et Cramb sont comparables aux valeurs de pcm mesurées par Priyanto et ses collègues.

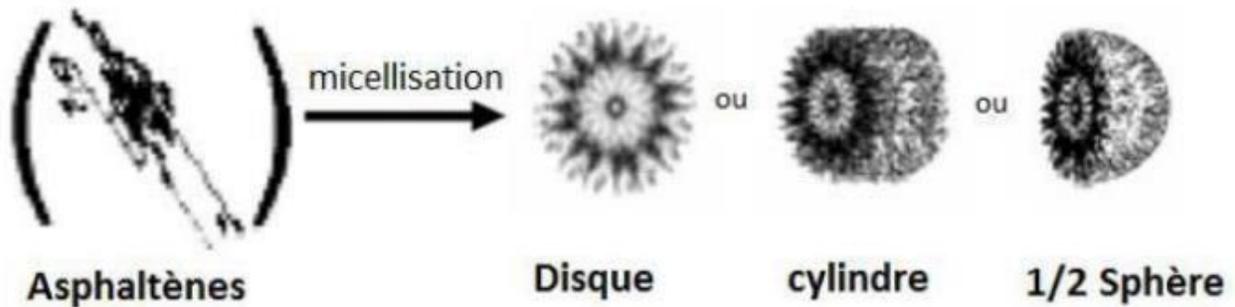


Figure 2.3: Micelle d'asphaltènes sous différentes formes [41].

### 2.3.1.2 Flocculation

Comme indiqué sur la figure 2.4, la flocculation se produit si les particules ou les micelles d'asphaltènes s'assemblent pour former des gros flocons, ces derniers sont les composants initiaux déclenchant l'opération de précipitation extrême et provoquent une augmentation significative de la viscosité. La compréhension de la structure des molécules avec leur regroupement dans les agrégats reste encore incompris. Lorsqu'un composant flocculant, également connu sous le nom de mauvais solvant, est ajouté au milieu, le processus de flocculation peut commencer. La précipitation est donc un caractère primordial pour définir la stabilité d'un pétrole brut vis-à-vis la flocculation. Ce facteur dépend essentiellement de la composition chimique du solvant de pression ainsi que de température [124].

La surveillance du seuil de flocculation est l'une des préventions fondamentales de l'industrie pétrolière [125]. Le terme « colloïdale » développées par Leontaritis implique que les résines sont des stabilisateurs stériques des solutions asphalténiques.

Une expérience établit que les résines sont peu importantes bien qu'ils peuvent stabiliser le pétrole brut [124]. En effet, les résines et les asphaltènes ont des sites d'interactions similaires au périmètre des molécules. Elles jouent un rôle identique à celui des asphaltènes dans la formation des agrégats asphalténiques. Les paramètres de solubilité avec la masse molaire, qui sont très faibles pour les résines, distinguent ces deux familles de molécules.

Selon les modèles thermodynamiques, les asphaltènes sont un corps pur exempt de solvant dans leur phase asphalténique. Ils décrivent la flocculation des asphaltènes comme une transition de phase de liquide à solide ou de liquide à liquide. Ces modèles suggèrent que les asphaltènes

peuvent être considérés soit comme une distribution de composants factices de différentes tailles mais ayant des structures chimiques similaires [89]. La théorie de la thermodynamique continue est la source de cette interprétation. Selon Prasnitz et Wu la transformation lente des asphaltènes floculés est responsable de la formation d'agrégats larges et compacts, difficiles à traiter. Behar a suggéré que la floculation soit représentée comme une séparation du mélange des liquides. Cette méthode considère la floculation comme un passage thermodynamique qui entraîne la création d'une nouvelle phase liquide riche en asphaltènes qui contenant d'autres composants bruts.

D'ailleurs, la précipitation et la floculation sont dévisagées autant que deux étapes distinctes complètement réversibles, selon un modèle proposé par Porte et al. . Dans la première étape, les agrégats créés à partir de sites d'interactions spécifiques comme des ponts d'hydrogènes localisés à l'extérieur du corps poly aromatique des molécules d'asphaltènes qui soient bidimensionnels. Ce processus de floculation réversible peut conduire à la création de structures fermées de taille fine, connues sous le nom de vésicules. La fusion de ces vésicules se produit lors de la précipitation des asphaltènes. Les vésicules restent dispersées si le solvant est de bonne qualité. La constante diélectrique du milieu diminue progressivement lorsque des composés aliphatiques légers sont ajoutés, ce qui réduit la capacité de solubilisation du solvant. Les vésicules sont alors attirées les uns par les autres, ce qui les pousse. Les précipités d'asphaltènes sont constitués de plusieurs couches de feuilles aromatiques de forme bidimensionnelle. En conséquence, les sites à l'extérieur des molécules dans le précipité ont le même état de liaison que ceux des vésicules qui étaient initialement dispersées. Bien que ces sites fournissent la force nécessaire à l'agrégation, ils ne jouent aucun rôle spécifique dans le processus de précipitation [44]. L'exactitude de ces modèles est évaluée en fonction de leur capacité à prédire le seuil de floculation des asphaltènes dans différentes conditions [45].

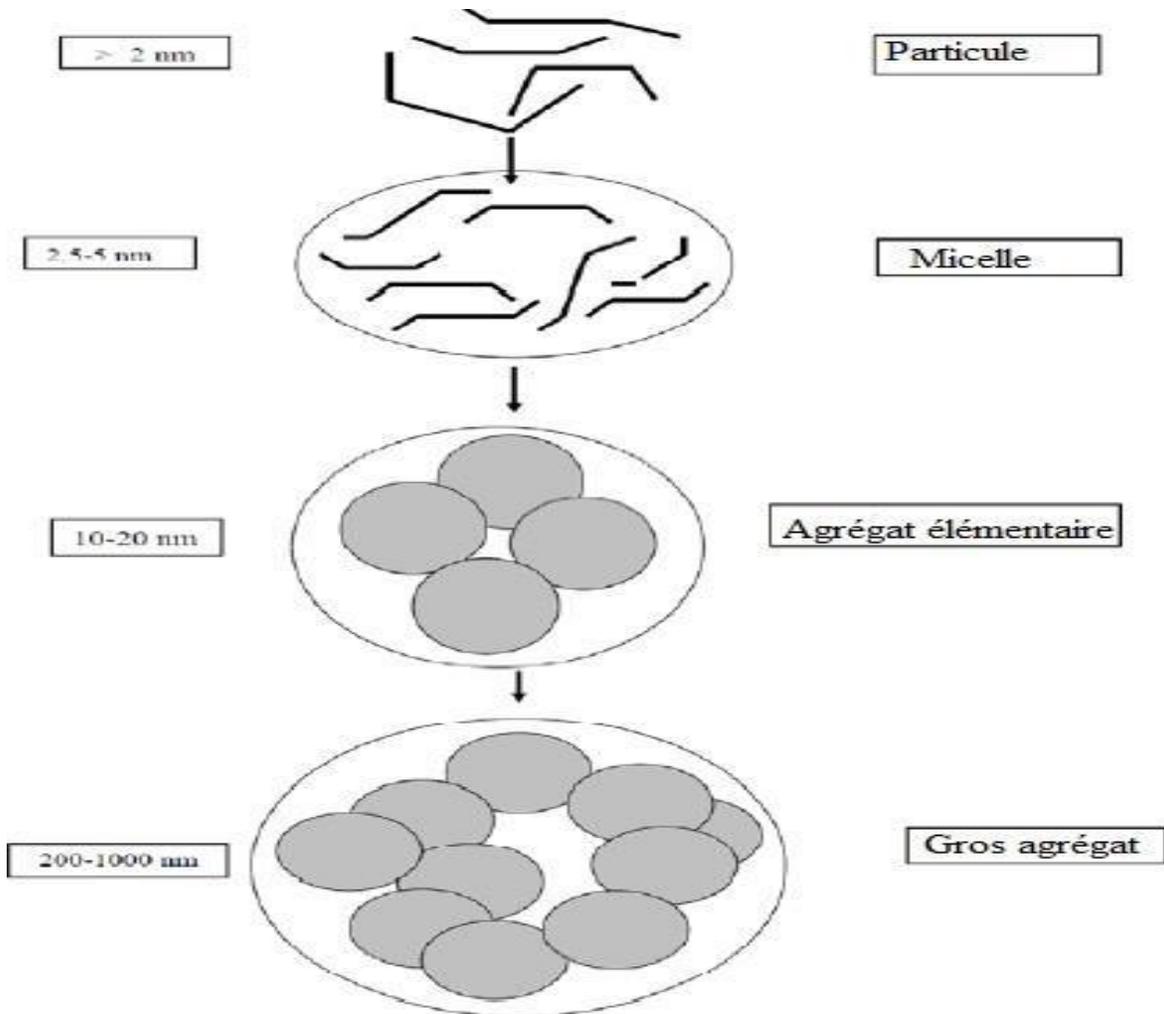


Figure 2.4 :Les étapes de la floculation des asphaltènes [46,47].

## 2.4 Tensioactifs

### 2.4.1 Définition des tensioactifs

Lorsqu'elles sont dissoutes dans un solvant, un certain nombre de substances ou de molécules ont tendance à s'accumuler à l'aire(l'interface) de deux phases. Comme elles destinent fréquemment la tension superficielle de l'adsorbat, ces molécules sont nommées « tensioactives ». Les tensioactifs se définissent comme des substances amphiphiles qui ont une partie apolaire (lipophile) et une partie polaire (hydrophile) avec la présence des hétéroatomes (O, P, S ou N). Elles se trouvent entre les deux phases liquides, où elles peuvent répondre à leur affinité multiple. Les surfactants ou les agents de surface sont des molécules amphiphiles avec une structure moléculaire spécifique (voir figure 2.5) : une partie hydrophile (polaire) liée à une autre hydrophobe (non polaire).

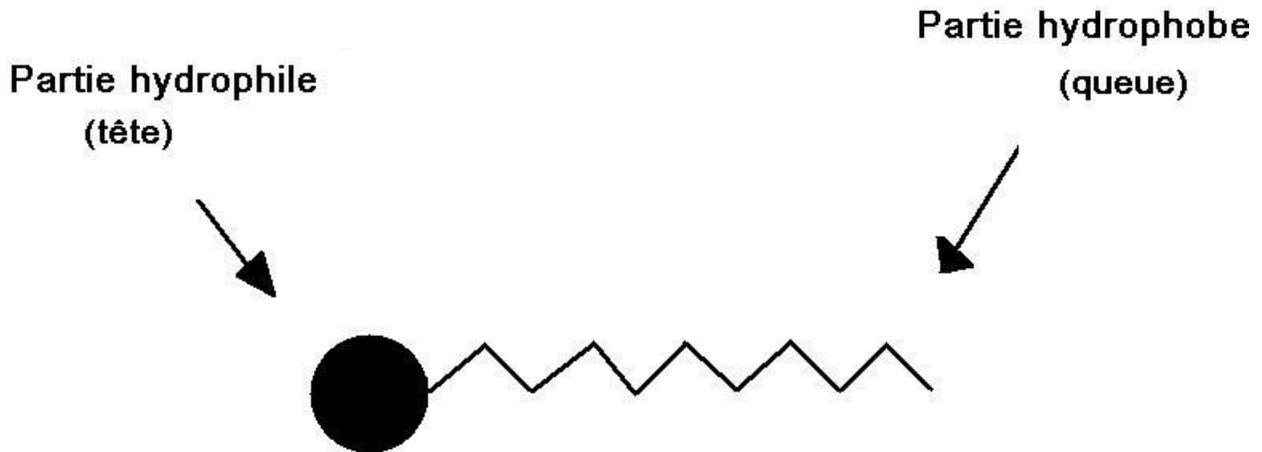
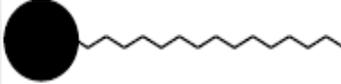
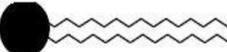
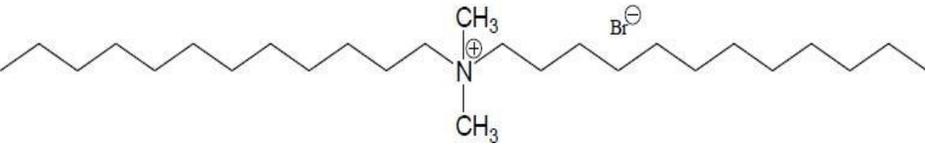
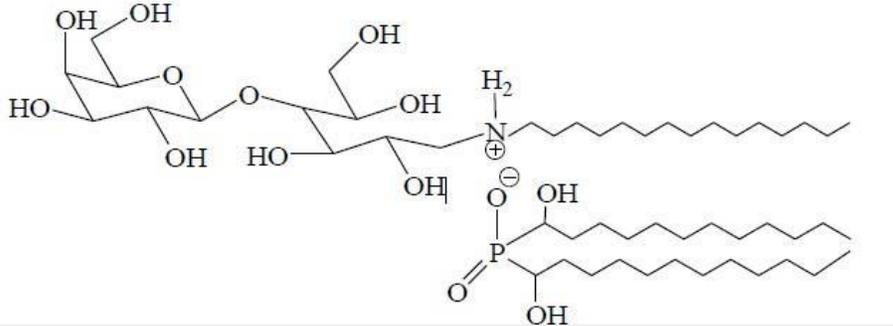
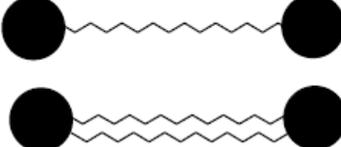
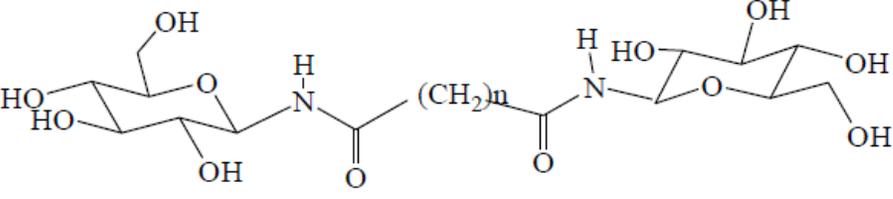


Figure 2.5: Schématisation d'une molécule

Les molécules tensioactives ont la capacité de s'adsorber sur diverses surfaces ou interfaces, telles que l'air-eau ou l'huile-eau, modifiant ainsi leurs propriétés, ce qui les rend uniques. La tête (partie hydrophile) de ces molécules est composée d'un groupement polaire ou ionique, tandis que la queue (partie hydrophobe) est généralement constituée d'une chaîne hydrocarbonée de 8 à 20 atomes de carbone [48]. Ces substances sont solubles à la fois dans l'huile et dans l'eau.

L'auto-association de ces molécules amphiphiles a conduit à leur utilisation dans divers domaines, notamment l'extraction pétrolière, la libération contrôlée de médicaments et l'industrie textile pour des applications telles que la teinture, l'adoucissage et l'apprêtage. La relation entre les propriétés physiques et la structure chimique des tensioactifs est le sujet de nombreuses études. La capacité synthétique de ces molécules, telle que la longueur de la chaîne alkyl et du groupe hydrophile, permet un contrôle précis de leurs propriétés [49]. Les structures des tensioactifs peuvent présenter une grande variété en fonction de la nature des têtes polaires (voir Tableau 3 ci-dessous). Les tensioactifs monocaténaires, bicaténaires et tricaténaires possèdent respectivement une, deux ou trois chaînes carbonées en tant que têtes polaires. À l'inverse, les bolaformes sont composées de deux têtes polaires reliées par un ou deux segments hydrophobes. Enfin, les tensioactifs gémini se composent de deux têtes polaires, chacune portant une chaîne alkyle, reliées par un segment appelé espaceur, qui peut être hydrophile ou hydrophobe [50].

Tableau 3: Différentes Structures chimiques des tensioactifs.

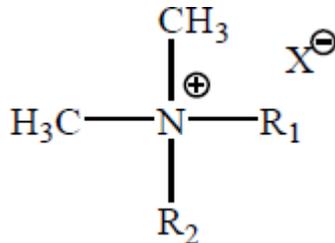
Structure chimique	types de tensioactif
 <p>(SDS) Dodécylsulfate de Sodium <math>C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+</math></p> 	moncaténaire
 <p>(DDAB) bromure de didodécyl diméthyl ammonium</p> 	bicaténaire
 <p>N-hexadécylammonium-1-déoxylactitol bis-(<math>\alpha</math>-hydroxydodécyl)phosphinate</p> 	tricaténaire
 	baloformes

## 2.4.2 Classification des tensioactifs

### 2.4.2.1 Cationiques

Les tensioactifs cationiques se dissocient en un cation organique et un contre-ion anionique, généralement un halogénure, dans des milieux aqueux. La majorité de ces substances, y compris les amines grasses et les ammoniums quaternaires, sont des dérivés azotés. En raison de leur toxicité, leur utilisation est souvent limitée à des utilisations spécifiques nécessitant leurs propriétés bactéricides ou leur capacité à se lier efficacement à des substrats biologiques ou inertes portant une charge négative.

On trouve plusieurs familles de surfactants cationiques dibranchés dans la catégorie des bicaténaires qui sont principalement des dérivés d'amines comme les sels de pyridinium, les sels ammonium ou les sels d'imidazolium [52]. Les sels d'ammonium quaternaire de type  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{CH}_2(\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{X}^-$ , où  $\text{X}^-$  est le contre-ion, sont les plus représentatifs. Ces bicaténaires sont principalement utilisés pour leur adsorption sur diverses surfaces chargées négativement, telles que les métaux, les plastiques et les membranes cellulaires. En conséquence, ils sont utilisés dans le domaine de la détergence ou cosmétique, pour les



applications d'agents antistatiques, ainsi que dans la biologie (bioréacteurs, biomembranes,...). De plus, Les tensioactifs bicaténaires dotés de deux chaînes symétriques présentent une très faible concentration micellaire critique allant de  $6 \times 10^{-5}$  à  $10^{-10}$  mole/l, ainsi qu'une solubilité extrêmement réduite. Cette caractéristique est due à leur grande hydrophobicité liée aux deux chaînes aliphatiques. Ces derniers possèdent des chaînes de longueur comprises entre 12 et 18 atomes de carbone.

$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{alkyl, aryl}$

### 2.4.2.2 Anioniques

En milieu aqueux, les tensioactifs anioniques se dissocient pour produire des ions qui ont une charge négative. Pour les détergents synthétiques qui sont classés au catégorie des tensioactifs anionique, on peut citer : les savons comme les sels de sodium d'acides gras, les agents moussants, tels que le laurylsulfate ainsi que les alkylbenzenesulfonates, [51, 52]

### 2.4.2.3 Zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques ; appelés aussi les amphotères ; sont produits lorsque les deux caractères anionique et cationique sont combinés dans une même molécule. Le caractère dominant est généralement déterminé par le pH, qui favorise l'une ou l'autre des dissociations



possibles : les cations pour un pH acide ou les anioniques pour le pH basique ; on prend par exemple les bêtaines, les phospholipides, les aminoacides ...[188].

#### 2.4.2.4 Non- ioniques

Plus récemment, Cette classe d'amphiphiles est devenue indispensable dans les domaines industrielles ou domestiques. La partie hydrophile des différentes familles de tensioactifs non ioniques est généralement constituée d'une chaîne oxyéthylénée (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-). Les dipôles situés près des atomes d'oxygène sont responsables de la solubilité dans l'eau de ces groupements. Ces tensioactifs sont obtenus à partir d'oxyde d'éthylène qui réagit par réaction de polycondensation avec un composé à hydrogène pour donner 90% de ces surfactants[53].

#### 2.4.2.5 Fluorés

Ces catégories ont une variété de propriétés exceptionnelles, notamment la réduction de la tension superficielle des milieux aqueux jusqu'à 15dyne/cm (alors que les produits hydrocarbonés la réduisent à environ 25dyne/cm) et la formation d'agrégats micellaires à des concentrations très faibles. L'hydrophobie du groupement CF<sub>2</sub> est 1,7 fois supérieure à celle du groupement CH<sub>2</sub>. L'atome de fluor possède les affinités électroniques, le potentiel d'oxydation, l'énergie d'ionisation et l'électronégativité les plus élevés. En outre, le rayon de 0,72Å de l'atome de fluor lui permet de s'intégrer sans difficulté dans la chaîne carbonée, tout en empêchant tous les types d'atomes de pénétrer ou d'attaquer les atomes de carbone [54]. L'avantage des tensioactifs fluorés à chaîne linéaire est qu'ils permettent plus facilement la formation d'agrégats sous forme de vésicules ou de bicouches [191]. De plus, l'augmentation du degré de substitution au fluor entraînera une diminution du cmc. Le CMC de deux surfactants, F-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, est de 2 mM, tandis que le CMC du second, H-(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>, est de 8 mM.

#### 2.4.3 Propriétés physico-chimiques des tensioactifs

Dans divers domaines de la chimie, les surfactants sont actuellement très importants dans le domaine de la recherche et les sciences appliquées [55] en tant que remplacement des solvants organiques courants. Les propriétés physicochimiques de ces nouveaux solvants sont très intrigantes. L'ensemble de ces propriétés dépend essentiellement du milieu acide ou basique, du cation et ces groupements, de l'anion, de l'hydrophile/hydrophobe et de la miscibilité dans l'eau [56]. Les méthodes de synthèse continuent d'augmenter à plus de 500, cela présenté dans la recherche de Marsh et al [57]. Il a été proposé que les anions et les cations ont des applications très spécifiques [58].

La nature ionique de ces produits chimiques les distingue des liquides moléculaires en raison de leur méthode de complexation exceptionnelle, et des caractéristiques extrêmement appréciées ainsi que les propriétés physiques ; comme:

#### 2.4.4 Propriétés physico-chimiques des tensioactifs

Dans divers domaines de la chimie, les surfactants sont actuellement très importants dans le domaine de la recherche et les sciences appliquées [55] en tant que remplacement des solvants organiques courants. Les propriétés physicochimiques de ces nouveaux solvants sont très intrigantes. L'ensemble de ces propriétés dépend essentiellement du milieu acide ou basique, du cation et ces groupements, de l'anion, de l'hydrophile/hydrophobe et de la miscibilité dans l'eau [56]. Les méthodes de synthèse continuent d'augmenter à plus de 500, cela présenté dans la recherche de Marsh et al [57]. Il a été proposé que les anions et les cations ont des applications très spécifiques [58].

La nature ionique de ces produits chimiques les distingue des liquides moléculaires en raison de leur méthode de complexation exceptionnelle, et des caractéristiques extrêmement appréciées ainsi que les propriétés physiques ; comme:

- une solubilité remarquable [59],

- une excellente stabilité thermique [60] qui dépasse 200°C,

- une conductivité ionique élevée [61],

- peu de pressions de vapeur [59].

- une large gamme de températures à l'état liquide [60,61],

- non inflammables et une capacité de solvatation élevée pour les composés polaires et apolaires [62]

On peut déduire de ces diverses caractéristiques que la génération des procédés industriels utilisant les tensioactifs dépend principalement de leurs paramètres thermophysiques (leur viscosité, leurs propriétés thermiques, densité et propriétés de surface).

##### 2.4.4.1 Densité

La nature de l'anion et du cation identifie la densité de tensioactif. La majorité des tensioactifs ont une densité comprise entre 1,20 et 1,50 à 25°C. L'agrandissement de la chaîne alkyle du cation augmente la densité pour un anion fixé, 205-208, et l'augmentation de la densité pour un cation spécifique suit l'ordre suivant [213-217] : **Cl- < CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>- < BF<sub>4</sub>- < CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>- < CF<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>- < C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>- < NTf<sub>2</sub>-**

Ces effets dépendent de l'accumulation du cation et de l'anion.

##### 2.4.4.2 Viscosité

La viscosité élevée des tensioactifs soit un inconvénient. Les viscosités les plus faibles sont [C<sub>2</sub>mim][NTf<sub>2</sub>] ( $\eta=25$  cP à T=25°C), tandis que les fortes viscosités ont été rendues à 25°C, à 800 cP pour [C<sub>9</sub>mim][PF<sub>6</sub>] et à 1110 cP pour [C<sub>4</sub>mim][I] [63,64].

Si la chaîne latérale sur le cation augmente, la viscosité augmente avec un anion constant. Un surfactant formé par le contre ion BF<sub>4</sub>- a une viscosité légèrement inférieure à celle contenant PF<sub>6</sub>- pour le même cation [65,66].

La viscosité émanée par le dialkylimidazolium accroit dans le sens suivant pour un cation fixe, [220-223]: **NTf<sub>2</sub>- < CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>- < CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>- < CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>- < CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>- < PF<sub>6</sub>- < Cl**

Généralement, les tensioactifs ont une viscosité élevée. Puisque les lenteurs causées par cette viscosité sont inévitablement (comme l'homogénéisation, les points d'équilibres, la dissolution, ...etc), il est essentiel de tenir compte de ce paramètre lors des processus.

### 2.4.4.3 Propriétés de surface

En génie chimique, il est important de savoir la tension superficielle pendant diverses opérations de transfert de masse, telles que la distillation, l'adsorption, l'extraction, l'absorption ...etc. [67]. Ces caractéristiques sont essentielles car elles ont un impact direct sur le processus de transfert de masse dans les systèmes impliquant des interactions entre le gaz et le liquide ou entre le liquide et le liquide..

Les expériences conduites par Joao A.P. Coutinho [ 68] ont démontré que la tension superficielle des surfactants est influencée par la nature des fonctions et les substituants qui s'existent sur le cation et l'anion, leur taille, ainsi que par la température et la quantité de eau présente.

Pour les cations imidazolium, lorsque la longueur de la chaîne alkyle du cation augmente, cela entraîne une réduction de la tension superficielle. Par ailleurs, si la taille de l'anion soit grande, tension superficielle décroît selon l'ordre  $[BF_4] > [PF_6] > [CF_3SO_3] > [Tf_2N]$ . Ce constat s'accorde avec la théorie avancée par Deetlefs et al [229], qui met en évidence que plus la taille et le caractère diffusif de la charge négative augmentent dans un anion, plus il y a présence d'électrons délocalisés. Par conséquent, cette accroissement engendre une diminution dans sa capacité à établir des liaisons hydrogène.

#### a. Le moussage

L'amélioration du moussage aide l'entraînement d'un gaz dans un liquide. Donc, l'agrandissement de la surface est composé par cette adsorption compense grace à la formation des bulles [69].

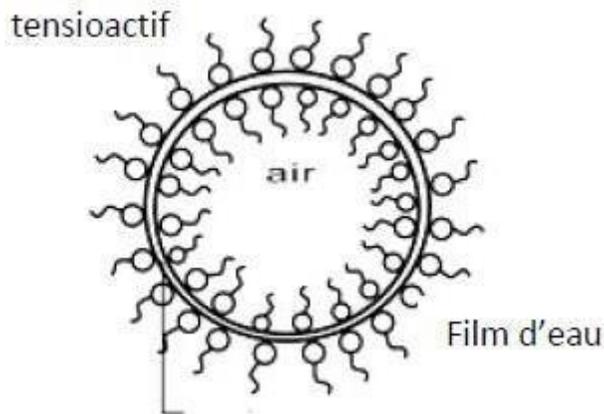


Figure2.6: Bulle de la mousse.

#### b. Le mouillage

Le tensioactif, lorsqu'il est utilisé, a pour effet de réduire la tension interfaciale qui existe entre un liquide et un solide. Grâce à cette action, il permet au produit de s'étendre plus facilement et d'augmenter son introduction dans les pores des substances. S'il y a un tensioactif, la tension superficielle diminue considérablement, ce qui emporte une diminution de la cohésion du liquide. Ainsi, celui-ci peut aisément se répandre sur une plus grande surface et assurer une meilleure adhérence.

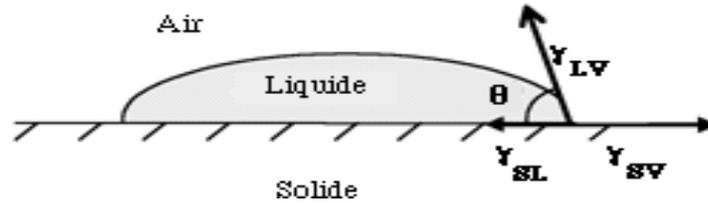


Figure 2.7: Phénomène de mouillage.

### c. Pouvoir émulsionnant

La tension interfaciale est réduite en grande partie par ce pouvoir. Il facilite la dispersion et la suspension d'un liquide dans un autre liquide immiscible [70].

### d. Adsorption aux interfaces

Les tensioactifs migrent souvent vers les interfaces, d'une façon spécifique les interfaces air liquide, ce qui descend la tension superficielle des liquides. Les tensioactifs facilitent divers processus industriels en améliorant la qualité des produits finaux, engendrant ainsi un effet aux implications pratiques multiples, connu sous le nom de techno-fonctionnalité. La dispersion et le mouillage sont les deux phénomènes qui contribuent à cette diminution de la tension de surface [71].

### e. Auto agrégation ou micellisation

La capacité d'association des tensioactifs, qui s'amplifie selon une concentration spécifique, constitue une autre caractéristique incontournable de ces derniers [72]. La micelle représente un système polymérique résultant de l'agrégation des molécules tensioactives en solution et dont l'énergie libre est inférieure à celle des molécules isolées. Le phénomène de solubilisation, dont la manifestation dépend de l'équilibre entre les composants hydrophobes et hydrophiles (HLB), témoigne donc directement de cette propriété intrinsèque qu'est la micellisation des tensioactifs [73].

#### 2.4.4.4 Conséquences des dépôts d'asphaltènes

- Au niveau des puits : Les dépôts d'asphaltènes sur les tubings conduisent :
  - à une baisse de la production,
  - Des interventions répétées de nettoyages chimiques avec des coûts élevés des solvants.
  - Des interventions répétées de nettoyages mécaniques avec des risques importants lors des opérations de Wire-Line.

- **Au niveau des stations de traitement (Séparateurs et les capacités de stockages)**

-Créent des émulsions stables entraînant eau et sel dans l'huile ; ce qui a pour conséquence un dysfonctionnement des organes de régulation de séparateur H/E.

-Un encrassement des capacités des stations de traitement nécessitant des nettoyages coûteux, et des difficultés de destruction des dépôts.

- **Au niveau de la formation :**

-En cas de précipitation au niveau de la formation, les dépôts d'asphaltènes provoquent le blocage de milieu poreux ; ce qui a pour conséquence le bouchage partielle ou totale de la formation et conduit à la mort de puits.

## **2.5 Les paramètres qui influent sur la déposition des asphaltènes**

### **2.5.1 Les résines**

Les résines jouent un rôle dans la précipitation d'asphaltène et sont associées à la capacité de la dissolution du dépôt d'asphaltène à se réverser [48]. Selon les recherches de Mansoori, Park et Leontaritis, les résines ont un rôle remarquable dans la stabilisation des asphaltènes et se trouvent à l'interface entre les micelles de l'asphaltène et du pétrole brut. Selon d'autres chercheurs, la précipitation d'asphaltène est réversible et la présence de résine n'est pas une condition indispensable pour stabiliser les micelles d'asphaltène. Les résultats expérimentaux de l'osmométrie de pression de vapeur (OPV) et les études de diffusion de RX fondent ces dernières conclusions, qui suggèrent que les asphaltènes se combinent spontanément dans des solvants organiques pour former des micelles

### **2.5.2 Température et pression**

Une étude [49,50,51] a étudié l'impact de la température et de la pression sur les précipitations d'asphaltènes. Selon Speight, la distribution des asphaltènes augmente avec la température, tandis qu'Anderson a constaté l'effet contraire. L'augmentation de la température lors de la précipitation de propane peut entraîner une augmentation de la quantité de propane précipitée, tandis que la diminution de la quantité d'asphaltène précipitée peut entraîner une diminution de la quantité d'asphaltène précipitée pour les composés avec un nombre d'atomes de carbone supérieur à cinq [52]. La répartition de la température et des molécules du solvant ainsi que la variation des

paramètres de solubilité peuvent influencer les fractions précipitées à différentes températures [53,54].

La solubilité des asphaltènes est proportionnelle à leur solubilité.

La pression dans le pétrole brut est inversement liée à la solubilité des asphaltènes [55]. On a utilisé les variations de l'efficacité des solvants dispersants en fonction de la pression pour expliquer de manière qualitative ces derniers [56,57]. Si la composition de l'huile reste inchangée, une pression accrue a un effet sur la densité du liquide.

Ainsi, l'augmentation de la pression à une température constante et avec une composition en huile constante améliore la solubilité des asphaltènes.

## **2.6 Lutttes contre les dépôts d'asphaltènes**

Les asphaltènes peuvent former des dépôts irréversibles qui ne sont pas facilement enlevés par des simples lavages. Pour remédier à ce problème qui provoque une perte économique très importante dans le domaine pétrolier, plusieurs méthodes de lutte contre les dépôts sont mises en œuvre.

### **2.6.1 Les solutions classiques**

**a-Méthodes mécaniques** (enlèvement périodique des dépôts ont été utilisées pour nettoyer les dépôts d'asphaltènes dans les puits de pétrole, réservoir, et pipelines).

#### **b- Modification de la complétion du puits.**

##### **b.1-Revêtement du tube**

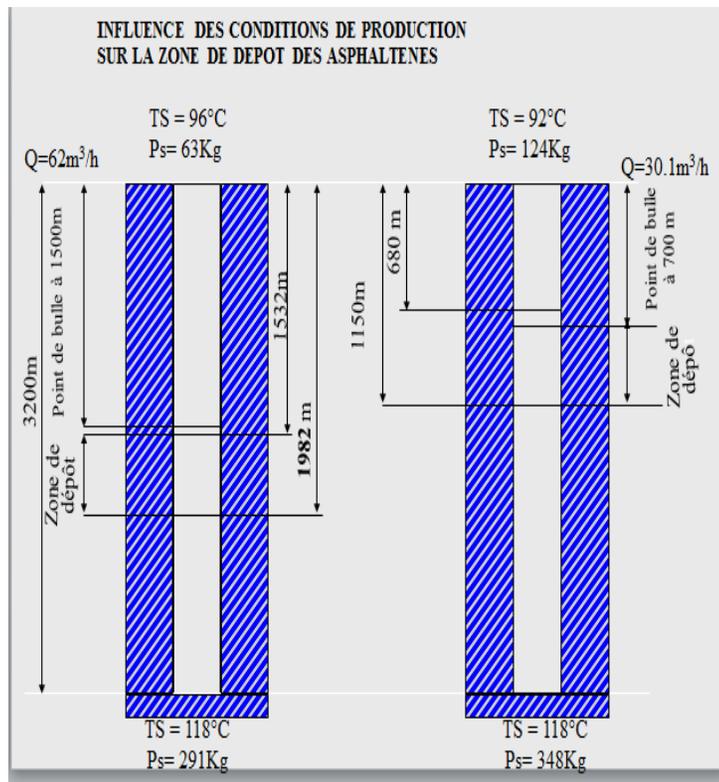
Serait le revêtement des tubes par de la matière plastique sur laquelle les dépôts sont peu adhérents. en pratique peu ou presque pas utilisée

##### **c-Utilisation des vibrations**

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

Pour éviter les dépôts d'asphaltène on procède au lavage chimique la méthode consiste principalement à l'injection de solvants aromatiques tels que (le benzène, toluène et le xylène) le reformat et de dispersant par pompage sous pression depuis la surface, soit par opération de squeeze sur une profondeur de 1 à 2m à l'intérieur du réservoir en utilisant le coiled tubing.

### 2.6.2 Les solutions chimiques



**Figure 2.4: Influence des conditions de production  
Sur la zone de dépôt des asphaltenes.**

2.6.2.1 Méthodes chimiques

(Ajout de solvants et d'inhibiteurs pour retarder ou inhiber la floculation).

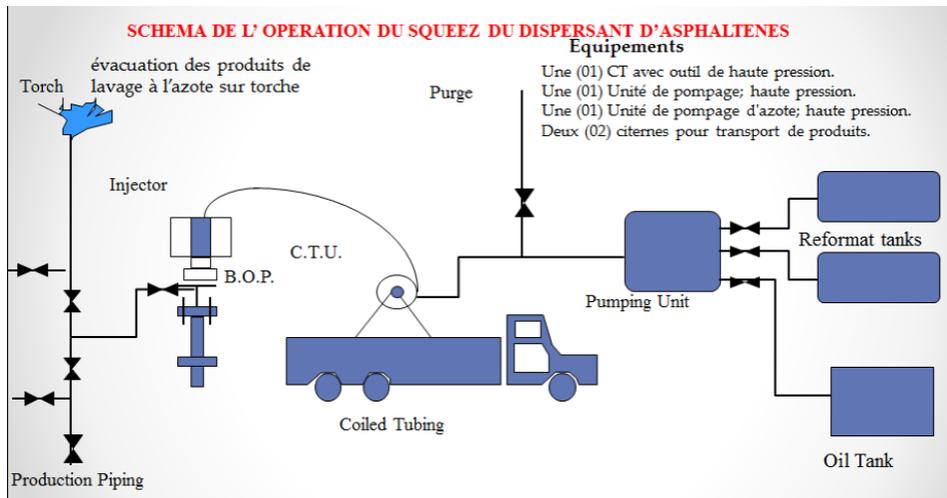
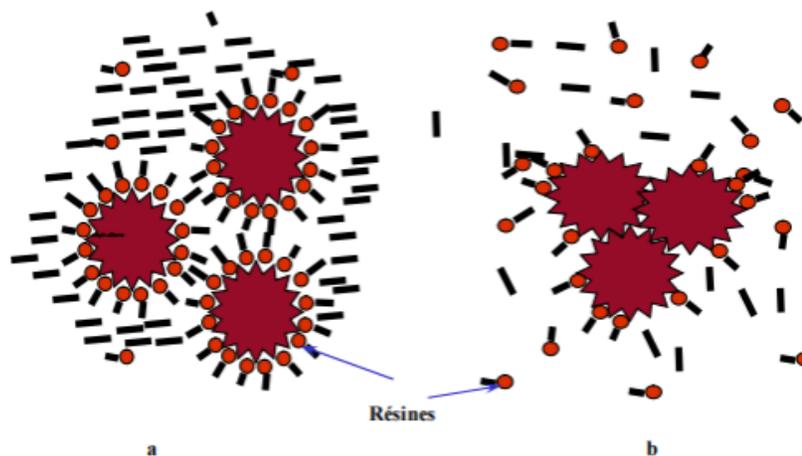


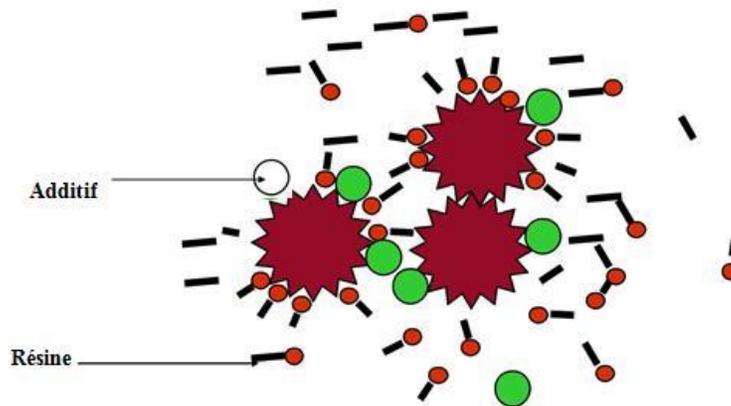
Figure 2.5 : Schéma de l'opération du squeeze.

**a-La première méthode par** (l'utilisation des solvants chimique) s'avère être très onéreuse et nécessite l'utilisation de grandes quantités de solvants.

**b-Dans la deuxième méthode** (utilisation d'un dispersant d'asphaltène), la phase colloïdale de dispersion peut être stabilisée par un traitement chimique par l'addition d'agents dispersants, qui gênent l'agrégation des particules et donc, la floculation et la formation des dépôts est retardée ou inhibée.

Ces agents péptisants s'attachent à des micelles d'asphaltènes et forment une couche de stabilisation stérique autour des asphaltènes qui les protège de la floculation.





(c) : Stabilisation stérique des asphaltènes par des additifs.

**Figure 2.6: Phénomène de floculation des asphaltènes. a : stabilisation stérique des asphaltènes par les résines.**

### 2.6.2.2 Au niveau du tubing

Pour éviter les problèmes de dépôts d'asphaltènes on procède à :

**a)-La Modification de la Complétion :** dans le cas où la déposition se produit dans le tubing, on procède à une modification de la complétion du puits pour réduire les dépôts d'asphaltènes.

**b) Au grattage mécanique :** Cette méthode consiste à racler périodiquement les parois internes des tubes de production par l'opération de Wireline et à l'aide d'un gratteur.

-Ce procédé présentait deux inconvénients majeurs :

- Le puits restait fermé plusieurs jours à cause de la fréquence des interventions ce qui se traduisait par une perte de production.

-Les risques de rupture de câble, pouvaient conduire à des repêchages délicats.

### c) Lavage chimique aspect préventif

Ce traitement consiste à l'injection continue d'une solution de différents dispersants dans les puits reconnus pour avoir des problèmes de dépôt. Ceci est réalisé en faisant circuler la solution vers le bas avec un tube concentrique, et la remonter à la surface par l'espace annulaire. Cela permettra d'éviter ou de minimiser l'agglomération et la formation des dépôts asphaltènes. Ou par le squeezing des solutions de différents solvants comme le reformat, Cette opération a pour but de dissoudre les dépôts organiques dans la formation (près du puits de forage).

### d)- 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 :

-La résistance à la température du milieu.

- Présence d'une affinité pour les asphaltènes.

### 2.6.3 Méthode de vibrations

Dans ce cas, l'utilisation des ultrasons a été suggérée par certains auteurs, qui ont préconisé 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 parfois difficiles et coûteuses.

## 2.7 L'influence d'injection du gaz miscible à la floculation et la déposition des asphaltènes

Pendant les programmes de récupération secondaire et tertiaire du pétrole, il y a également une précipitation d'asphaltènes, ce qui entraîne fréquemment des problèmes de dépôts d'asphaltènes (Moore et al. 1965). L'inondation miscible des réservoirs de pétrole par le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>), le gaz naturel et d'autres fluides d'injection est un exemple d'un tel programme de rétablissement. Selon la Figure I.9, l'incorporation d'un solvant miscible dans un réservoir entraîne généralement des changements dans les conditions thermodynamiques et les caractéristiques de la roche reservoir.

Cependant, la précipitation d'asphaltènes ne se résume pas uniquement aux réservoirs de pétrole. On peut trouver des dépôts sur les puits, les tubings, les canalisations (pipes) ou dans l'un des équipements de la raffinerie qui traitent le pétrole brut. Les asphaltènes sont généralement constitués de particules colloïdales dispersées dans le matériau brut (par peptisation par les résines adsorbées) et présentent des caractéristiques associées aux suspensions colloïdales.

La taille caractéristique des molécules primaires d'asphaltènes (ou micelles) est d'environ 2-5nm. Selon Sachanen (1945), les micelles d'asphaltènes présentent une lyophobie envers les hydrocarbures paraffiniques de faible poids moléculaire, tandis que celles-ci sont lyophiliques envers les hydrocarbures aromatiques et les résines. Les asphaltènes sont capables d'absorber facilement les hydrocarbures aromatiques et les résines. Les asphaltènes, après avoir absorbé les hydrocarbures aromatiques et les résines du pétrole brut, sont très répartis dans le pétrole brut. Les résines et les hydrocarbures aromatiques jouent tous les deux un rôle de péptisants pour les micelles d'asphaltènes, en empêchant la floculation entre les molécules.

Avec leurs groupes polaires, ces résines s'adhèrent à des micelles d'asphaltènes et étendent leurs groupes aliphatiques vers l'extérieur afin de créer une couche de stabilisation stérique autour des asphaltènes en les maintenant en solution. (Voir illustration 4(a)).

Toutefois, toute action chimique, électrique ou mécanique (comme l'incorporation d'hydrocarbures paraffiniques de faible poids moléculaire) qui entraîne la dépeptisation de ces particules conduira à la floculation et à la présence d'asphaltènes. Ces molécules ont la capacité de flocculer ou de se combiner afin de créer des particules plus grandes (plus de 1  $\mu\text{m}$ ) (Figure I.10b).

De cette façon, la composition chimique du matériau brut peut influencer. On sait aussi que les asphaltènes sont précipités colloïdalement dans les produits pétroliers par les hydrocarbures paraffiniques de bas poids moléculaire. Les composés plus légers précipitent des produits visqueux, tandis que les asphaltènes purs sont solides (poudre sèche). En présence d'un excès d'hydrocarbures à bas point d'ébullition, il s'avère que les résines naturelles présentes dans le fluide de pétrole utilisées comme agents péptisants sont partiellement ou complètement dissoutes. En conséquence, les asphaltènes se dépeptisent, se coagulent et se précipitent [58]. La présence d'alcanes de faible poids moléculaire dans l'huile de pétrole provoque la formation d'asphaltènes avec des résines, des composés aromatiques et des naphthènes à poids moléculaire élevé.

## **Partie pratique**

### **Chapitre III :**

# **Étude flow assurance complète sur l'effluent de fond du puits.**

**PRINCIPAUX RESULTATS**

- **DONNÉES CARACTÉRISTIQUES**

- Type d'échantillonnage :	Fond
- Type de fluide :	Huile
- Température de fond :	115 °C
- Pression de fond :	5980 Psig
- Pression de saturation :	3484 Psig

- **COMPORTEMENT DIFFERENTIEL**

A la Pression de saturation :

- $R_s$ :	380.262 vol/vol
- $B_o$ :	2.397 vol/vol
- Masse volumique :	0.580 g/cc
- Viscosité :	0.152 cP

- **ESSAI DE SÉPARATION (SINGLE STAGE)**

De (3484 Psig, 115 °C) à (14.7 Psia, 15 °C)

- $GOR_{flash}$ :	295.02 vol/vol
- Masse volumique de l'huile de stockage :	0.8118 g/cc
- $B_o flash$ :	2.030 vol/vol

- **ETUDE FLOW ASSURANCE**

- AOP :	
- Analyse SARA :	4500 Psi à la $T_{rés}$
✓ Saturés:	
✓ Aromatiques:	75.02
✓ Résines:	16.22
✓ Asphaltènes:	8.69
	0.07

### 3. Partie I : Étude PVT complète

#### 3.1 Test de validation de l'échantillonnage

L'étude PVT complète a été réalisée sur une huile de fond dans un équipement à hautes performances. L'équipement se compose d'une cellule PVT avec une grande fenêtre à l'extrémité avec piston motorisé. Toutes les parties sous pression sont chauffées ou refroidies suivant les tests à effectuer. Cet équipement est doté d'un synoptique qui permet d'afficher les paramètres, d'effectuer les commandes de déplacement du piston et de démarrage de l'agitation avec réglage de la vitesse, et de tracer graphiquement des paramètres PVT.

La présente partie comporte les essais de PVT de routine, notamment, l'essais de séparation (single stage), étude à masse constante (CCE) et étude du comportement différentiel (DL) à la température de réservoir. En outre, les compositions des phases liquides et vapeurs ont été déterminées à partir des analyses chromatographiques.

Nous avons réceptionné dix (10) bouteilles contenant le fluide de fond. Un test de contrôle de validité des échantillons a été effectué dès la réception des bouteilles ; les pressions d'ouverture de ces dernières sont mentionnées dans le **Tableau 3**.

Les échantillons sélectionnés ont été chauffés à la température de réservoir avant d'effectuer d'autres essais pour éviter les problèmes de dépôts et assurer l'uniformité. Par ailleurs, les échantillons ont été continuellement agités pendant une période de 24 à 48 heures. Cela garantit que toutes les impuretés/suspensions, si elles existent, soient dispersées dans l'échantillon, dans un souci d'homogénéisation.

#### 3.2 Essais de séparation (Single Stage)

Le fluide de fond a subi une séparation flash des conditions ( $P_{\text{sat}}$ , 115 °C) aux (14.7 Psia, 15 °C). Une fois l'équilibre liquide/vapeur soit atteint parfaitement (pas d'entraînement de liquide), une quantification des volumes et de masse gaz-liquide est effectuée. Les paramètres volumétriques issus de ce test sont rapportés dans les **Tableaux 4, 7, 12 et 15** pour les effluents des bouteilles N° 9, 7, 5 et 8, respectivement.

#### 3.3 Composition du fluide réservoir

Chaque liquide sous pression est analysé à l'aide d'une combinaison de séparation flash et d'analyses chromatographiques en phase gazeuse. Les compositions détaillées des parties liquides et gaz obtenues à partir de cette séparation ont été déterminées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse. Les deux analyses compositionnelles sont

Ensuite recombinaison mathématiquement au rapport GOR de séparation pour déterminer la composition du fluide réservoir. Les compositions en pourcentage molaire et massique de l'huile flash, gaz flash et l'huile de fond sont illustrées dans les **Tableaux 5, 8, 13 et 16** pour les bouteilles N°9, 7, 5 et 8, respectivement. Le control qualité (quality check) de l'équilibre liquide-vapeur a été confirmé par la méthode de Hoffman (**Figures 3.1, 3.5, 3.9 et 3.13** pour les effluents des bouteilles N° 9, 7, 5 et 8, respectivement). En outre, les propriétés des groupes  $C_n+$  ont été calculées et présentées dans les **Tableaux 6, 9, 14 et 17** pour les bouteilles N° 9, 7, 5 et 8, respectivement.

### 3.4 Comportement à masse constante (CCE) à la température de réservoir

Une partie de l'échantillon (fluide réservoir) a été chargée dans la cellule PVT à haute pression et puis maintenue à la température du réservoir. Une expansion à masse constante a été effectuée pendant laquelle la pression de saturation est déterminée. Les données de pression-volume pour les fluides monophasique et biphasique ont été également déterminées. La densité du fluide monophasique a été déterminée par peser tout en considérant un volume spécifique du fluide de la cellule PVT et sa masse associée. Les données de densité pour les autres pressions ont été calculées à l'aide des données volumétriques. Ce test a permis de déterminer les paramètres suivants : la pression de saturation (**Tableaux 7, 10, 15 et 18** pour les effluents des bouteilles N° 9, 7, 5 et 1013362, respectivement), le volume relatif (**Tableaux 7, 10, 15 et 18** et **Figures 3.2, 3.6, 3.10 et 3.14** pour les effluents des bouteilles N° 9, 7, 5 et 8, respectivement), la masse volumique (**Tableaux 7, 10, 15 et 18** pour les effluents des bouteilles N° 9, 7, 5 et 8, respectivement), le coefficient de compressibilité (**Tableaux 7, 10, 15 et 19** et **Figures 3.3, 3.7, 3.11 et 3.15** pour les effluents des bouteilles N° 9, 7, 5 et 8, respectivement) et la fonction 'Y' (**Tableaux 7, 20, 15 et 18** et **Figures 3.4, 3.8, I.12 et 3.16** pour les effluents des bouteilles N° 9, 7, 5 et 8, respectivement).

### 3.5 Comportement Différentiel à la température de réservoir

L'effluent de fond de la bouteille N°9 a été considéré pour ce test. L'essai DL a été effectué dans la cellule PVT à haute pression, à la température du réservoir. A plusieurs niveaux de pression, sous la pression de saturation observée, l'échantillon a été en

Équilibre. Le gaz libéré a été ensuite déplacé de la cellule et le volume, la compressibilité et la composition ont été déterminés. L'étape finale a été réalisée en faisant flasher le fluide à la pression ambiante et à la température du réservoir. Le liquide résiduel et le gaz associé, maintenus à la température du réservoir, sont collectés et leurs densités ont été déterminées. Ce test a permis d'obtenir les paramètres suivants : le facteur volumétrique d'huile  $B_o$  (**Tableau 19** et **Figure 3.17**), la masse volumique d'huile (**Tableau 19** et **Figure 3.19**), le GOR de dissolution  $R_s$  (**Tableau I.18** et **Figure I.18**), le facteur volumétrique de gaz  $B_g$  (**Tableau 19** et **Figure 3.20**) et le facteur de compressibilité  $Z$  (**Tableau 19** et **Figure 3.21**). Les compositions des gaz libérés ont été déterminées par analyse chromatographique. Les résultats de ces compositions sont listés dans le **Tableau 20**.

### 3.6 Viscosité de l'huile de fond à la température de réservoir

La viscosité a été mesurée par un viscosimètre HPHT à la température du réservoir. Les mesures de viscosité ont été effectuées sur une large gamme de pressions au-dessus de la pression du réservoir jusqu'à la pression atmosphérique. Un étalon de viscosité a été appliqué avant ces essais pour confirmer que les coefficients d'étalonnage stockés dans le viscosimètre restent valides. Les résultats de mesure sont rapportés dans le **Tableau 21** et illustrés graphiquement dans la **Figure 3.22**.

**Tableau 3: Pression d'ouverture des bouteilles.**

Numéro de bouteilles	Température ambiante (°C)	Pression d'ouverture (Psig)
(1)	23	7300
(2)	22	7480
(3)	22	7080
(4)	21	7050
(5)	21	7400
(6)	22	7420
(7)	23	7442
(8)	21	7960
(9)	22	6500
(10)	Le filetage de la bouteille a été trouvé foiré	

**Tableau 4: Résultats volumétriques de l'essai de séparation de l'huile de fond (single stage), bouteille 9.**

Pression de séparation (Psig)	Température (°C)	Masse volumique (g/cc)	GOR (vol/vol)	Facteur volumétrique de l'huile $B_o$ (vol/vol)
3484	115	0.580	-	-
0	15	0.8118*	295.02	2.030

**Notes :**

1.  $B_o$  : Facteur volumétrique de l'huile

$$B_o = \frac{\text{Volume Huile (P \& T)}}{\text{Volume Huile (Condition stockage)}} \text{ (vol/vol)}$$

2. GOR : Gas Oil Ratio

$$GOR = \frac{\text{Volume Gaz (Cs)}}{\text{Volume Huile (Condition stockage)}} \text{ (vol/vol)}$$

Cs : Conditions Standards = 15°C & 0 Psig

\* Densité de l'huile de stockage (obtenue de la séparation flash), déterminée avec un densimétrie DMA électronique à Pa et 15°C.

**Tableau 5:Composition en pourcentage molaire et massique de l'huile flash, gaz flash et l'huile de fond, bouteille 9.**

Composant	M <sub>w</sub> g/mol	Masse volumique g/cc *	Gaz		Huile		Huile de fond	
			wt %	Mole %	wt %	Mole %	wt %	Mole %
N <sub>2</sub>	28.014		2.073	2.129	0	0	0.636	1.556
CO <sub>2</sub>	44.01		0.785	0.513	0	0	0.241	0.375
C1	16.043		30.350	54.432	0	0	9.307	39.775
C2	30.07		21.034	20.126	0.030	0.176	6.471	14.754
C3	44.097		16.663	10.872	0.160	0.641	5.220	8.117
i-C4	58.124		2.788	1.380	0.080	0.243	0.910	1.074
n-C4	58.124		9.367	4.637	0.470	1.428	3.198	3.773
i-C5	72.151	0.616	2.881	1.149	0.440	1.077	1.189	1.130
n-C5	72.151	0.622	4.780	1.906	1.000	2.448	2.159	2.052
C6	86.178	0.664	4.331	1.446	2.691	5.512	3.194	2.541
C7	96	0.738	3.143	0.942	5.152	9.474	4.536	3.239
C8	107	0.765	1.331	0.358	6.752	11.141	5.090	3.262
C9	121	0.781	0.366	0.087	6.322	9.224	4.496	2.547
C10	134	0.792	0.088	0.019	6.462	8.514	4.508	2.306
C11	147	0.796	0.020	0.004	5.542	6.656	3.849	1.795
C12	161	0.81	0	0	5.152	5.649	3.572	1.521
C13	175	0.825	0	0	4.911	4.955	3.405	1.334
C14	190	0.836	0	0	4.311	4.006	2.989	1.079
C15	206	0.842	0	0	4.231	3.626	2.934	0.976
C16	222	0.849	0	0	3.821	3.039	2.649	0.818
C17	237	0.845	0	0	3.401	2.533	2.358	0.682
C18	251	0.848	0	0	3.231	2.273	2.240	0.612
C19	263	0.858	0	0	3.081	2.068	2.136	0.557
C20	275	0.863	0	0	2.691	1.727	1.866	0.465
C21	291	0.868	0	0	2.571	1.560	1.782	0.420
C22	305	0.873	0	0	2.381	1.378	1.651	0.371
C23	318	0.877	0	0	2.121	1.177	1.470	0.317
C24	331	0.881	0	0	2.011	1.072	1.394	0.289
C25	345	0.885	0	0	1.911	0.978	1.325	0.263
C26	359	0.889	0	0	1.630	0.802	1.131	0.216
C27	374	0.893	0	0	1.600	0.756	1.110	0.203
C28	388	0.897	0	0	1.500	0.683	1.040	0.184
C29	402	0.9	0	0	1.380	0.606	0.957	0.163
C30	416	0.903	0	0	1.330	0.565	0.922	0.152
C31	430	0.907	0	0	1.210	0.497	0.839	0.134
C32	444	0.91	0	0	1.160	0.461	0.805	0.124
C33	458	0.913	0	0	1.080	0.413	0.742	0.111
C34	472	0.916	0	0	1.070	0.404	0.749	0.109
C35	486	0.919	0	0	1.020	0.371	0.707	0.100
C36+	575.50	0.932	0	0	6.094	1.867	4.223	0.504
Total			100	100	100	100	100	100
M <sub>w</sub> calculé								68.559

\* Masses volumiques des composants, obtenues par simulation en utilisant la corrélation de Katz and Firoozabadi, Journal of Petroleum.

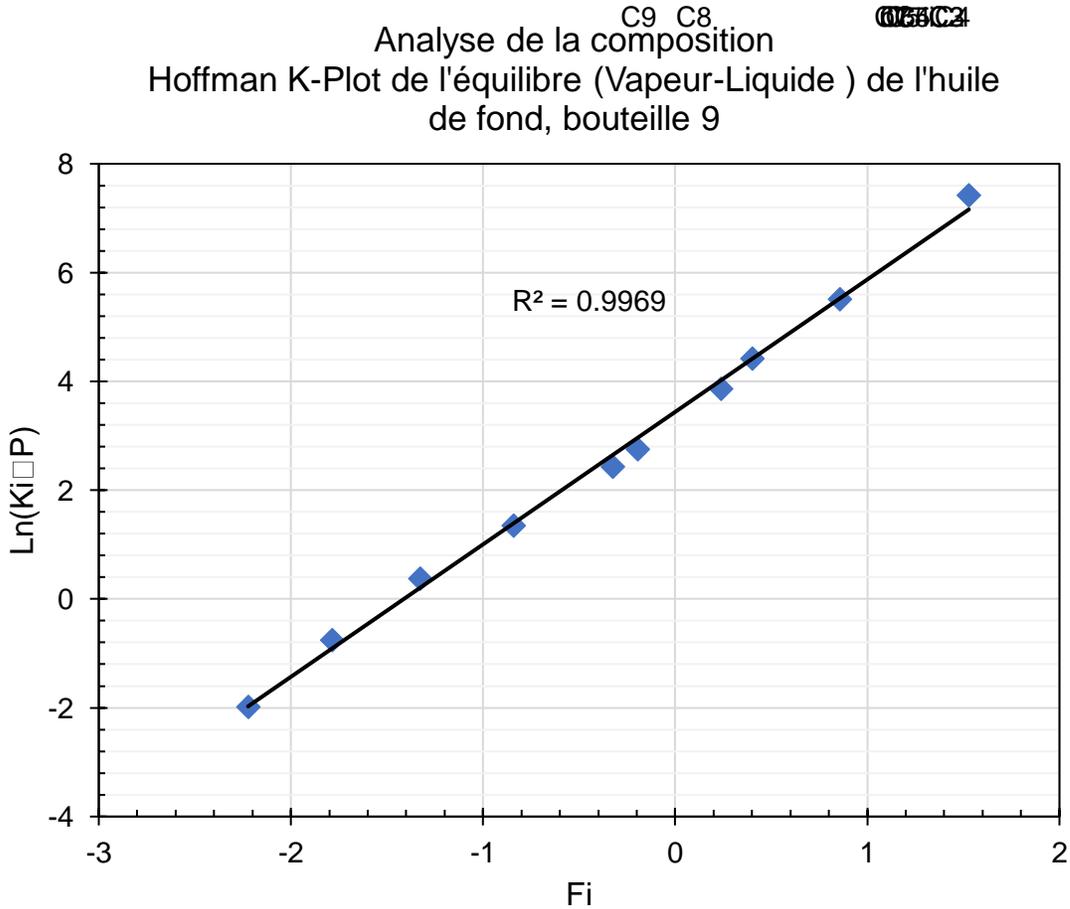


Figure 3.1: Hoffman K-Plot de l'équilibre (Vapeur-Liquide) de l'huile de fond, bouteille 9.

Notes :

- L'expression mathématique de  $F_i$  est formulée comme suit :

$$F_i = \frac{\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T}}{\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_{ci}}} \log \left( \frac{P_{ci}}{P_{sc}} \right)$$

Où :  $T_b$  est normal boiling point (°R),  $T_c$  est la température critique (°R),  $P_c$  est la pression critique (Psia),  $P_{sc}=14.7$  Psia et Coefficient d'équilibre liquide vapeur ( $K_i$ ) donné par :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

**Tableau 6:Propriétés des groupes Cn+ du gaz flash, l'huile flash et l'huile de fond, bouteille 9.**

Propriété	Groupe Cn+	Gaz flash	Huile flash	Huile de fond
% Molaire	C7+	1.41	88.477	24.852
	C12+		43.468	11.703
	C20+		15.319	4.124
	C30+		4.580	1.233
	C36+		1.867	0.504
% Massique	C7+	4.948	95.127	67.476
	C12+		64.897	44.997
	C20+		32.758	22.714
	C30+		12.962	8.988
	C36+		6.094	4.223
M <sub>w</sub> (g/mol)	C7+	100.992	189.826	186.137
	C12+		263.602	263.594
	C20+		377.581	377.571
	C30+		499.823	499.814
	C36+		575.5	575.5
Densité (g/cc)	C7+	0.7493	0.8343	0.8322
	C12+		0.8653	0.8653
	C20+		0.8956	0.8956
	C30+		0.9207	0.9207
	C36+		0.9320	0.9320

**Tableau 7: Comportement à Masse Constante de l'huile de fond à la température du réservoir (Trés=115°C), bouteille 9.**

Pression (Psig)	Volume relatif (vol/vol <sub>sat</sub> )	Masse Volumique (g/cc)	Coefficient de Compressibilité ( $\times 10^{-6}$ psi <sup>-1</sup> )	Fonction Y
8000	0.899	0.645	-	-
7500	0.906	0.640	16.435	-
7000	0.914	0.634	17.789	-
6500	0.922	0.628	19.354	-
6000	0.931	0.622	21.170	-
P <sub>rés</sub> 5980	0.932	0.621	21.252	-
5500	0.942	0.615	23.320	-
5000	0.953	0.608	25.891	-
4500	0.967	0.599	29.020	-
4000	0.982	0.590	32.905	-
P <sub>sat</sub> 3484	1.000	0.580	38.034	-
3000	1.069		-	2.290
2500	1.185		-	2.112
2000	1.383		-	1.929
1500	1.755		-	1.745
1000	2.589		-	1.559

Figure I.2

Figure I.3

Figure I.4

**Notes :**

1. Volume relatif (V<sub>r</sub>) : Volume d'une masse d'huile à (P&T) sur le volume de la même masse à Psat & T

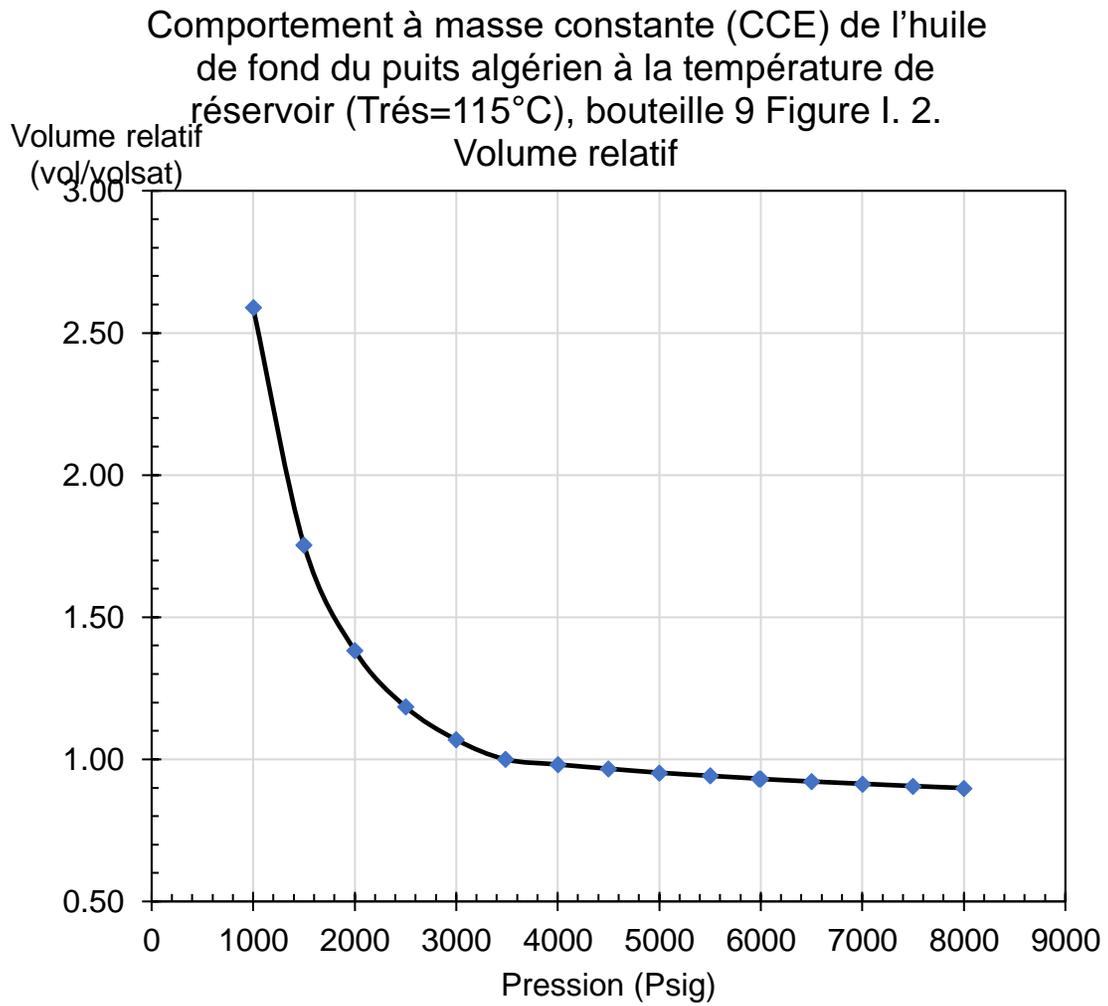
$$V_r = \frac{\text{Volume Huile (P \& T)}}{V \text{Volume Huile (Psat \& T)}} \text{ (vol/vol)}$$

2. Coefficient de compressibilité du liquide :

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ Psi}^{-1}$$

3. Fonction Y:

$$Y = \frac{\left( \frac{P_{sat}}{P} - 1 \right)}{\left( \frac{V}{V_{sat}} - 1 \right)}$$



**Figure 3.2: Volume relatif.**

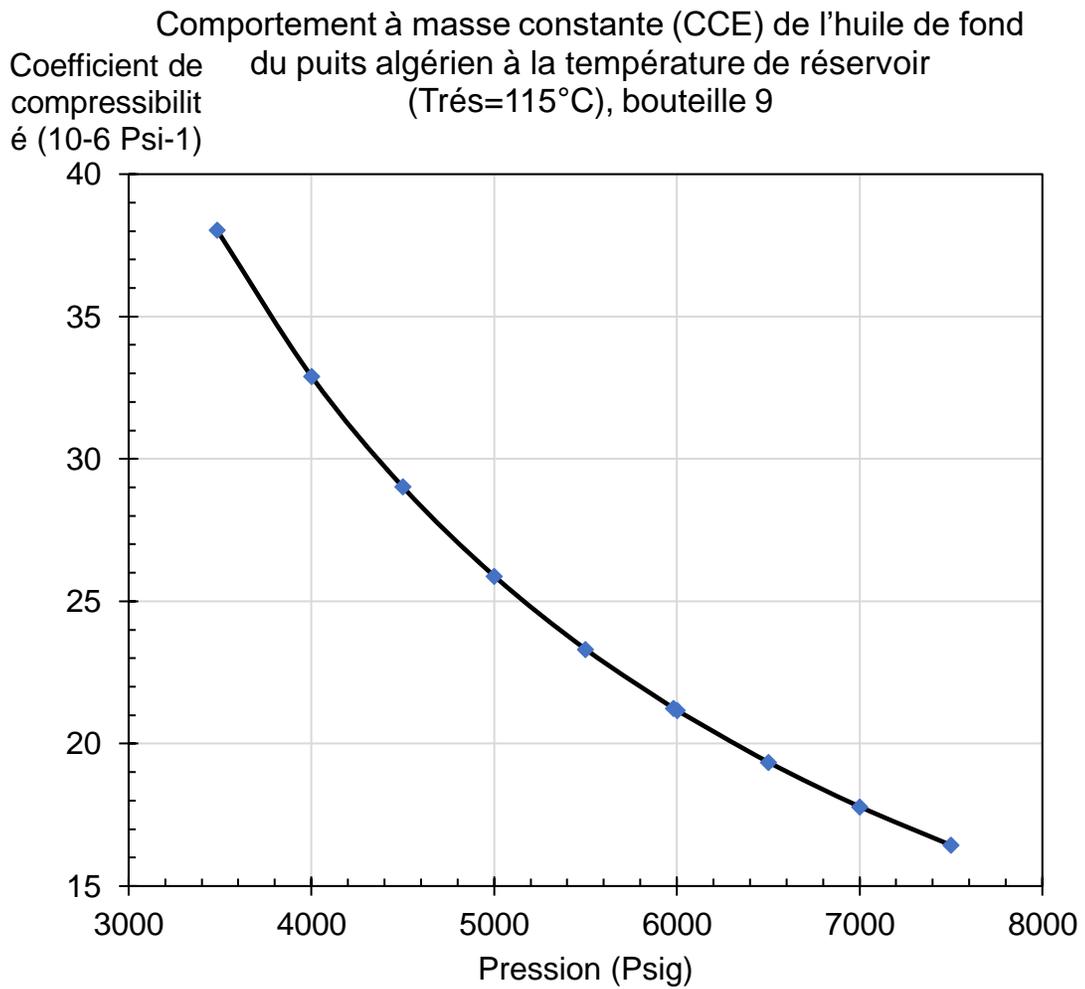


Figure 3.3: Coefficient de compressibilité.

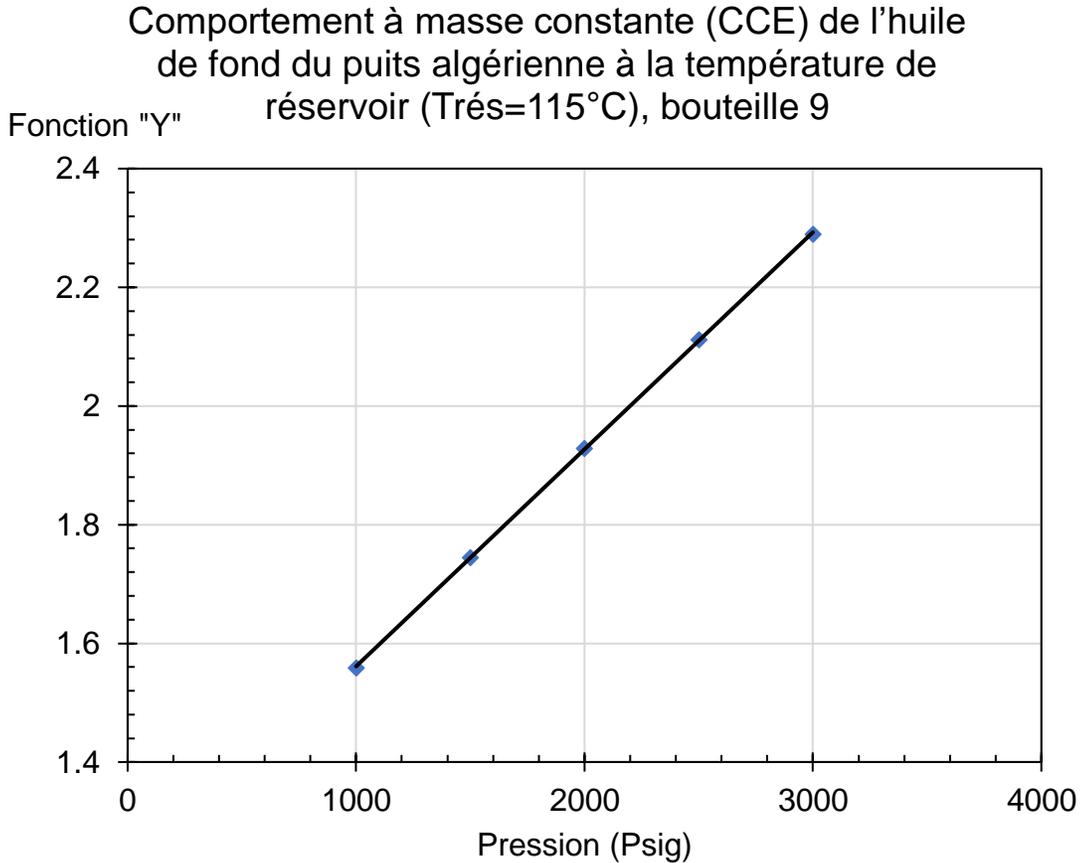


Figure 3.4:Fonction "Y".

Tableau 8:Résultats volumétriques de l'essai de séparation de l'huile de fond (single stage), bouteille 7.

Pression de séparation (Psig)	Température (°C)	Masse volumique (g/cc)	GOR (vol/vol)	Facteur volumétrique de l'huile B <sub>o</sub> (vol/vol)
3475	115	0.581	-	-
0	15	0.8106*	298.975	2.049

**Notes :**

1. B<sub>o</sub> : Facteur volumétrique de l'huile

$$B_o = \frac{\text{Volume Huile (P \& T)}}{\text{Volume Huile (Condition stockage)}} \text{ (vol/vol)}$$

2. GOR : Gas Oil Ratio

$$GOR = \frac{\text{Volume Gaz (Cs)}}{\text{Volume Huile (Condition stockage)}} \text{ (vol/vol)}$$

**Tableau 9: Composition en pourcentage molaire et massique de l'huile flash, gaz flash et l'huile de fond, bouteille 7.**

Composant	M <sub>w</sub> g/mol	Masse volumique g/cc *	Gaz		Huile		Huile de fond	
			wt %	Mole %	wt %	Mole %	wt %	Mole %
N <sub>2</sub>	28.014		1.592	1.631	0	0	0.492	1.201
CO <sub>2</sub>	44.01		0.776	0.506	0	0	0.24	0.373
C1	16.043		30.708	54.935	0	0	9.496	40.453
C2	30.07		21.263	20.294	0.03	0.179	6.596	14.991
C3	44.097		16.657	10.841	0.17	0.69	5.268	8.165
i-C4	58.124		2.738	1.352	0.08	0.246	0.902	1.061
n-C4	58.124		9.182	4.534	0.46	1.417	3.157	3.712
i-C5	72.151	0.616	2.785	1.108	0.39	0.968	1.131	1.071
n-C5	72.151	0.622	4.658	1.853	0.95	2.358	2.097	1.986
C6	86.178	0.664	4.309	1.435	2.62	5.444	3.142	2.492
C7	96	0.738	3.278	0.98	4.98	9.289	4.454	3.171
C8	107	0.765	1.51	0.405	6.59	11.029	5.019	3.206
C9	121	0.781	0.438	0.104	6.19	9.161	4.411	2.492
C10	134	0.792	0.089	0.019	6.38	8.526	4.435	2.262
C11	147	0.796	0.015	0.003	5.46	6.651	3.776	1.756
C12	161	0.81	0	0	5.08	5.65	3.509	1.49
C13	175	0.825	0	0	4.83	4.942	3.336	1.303
C14	190	0.836	0	0	4.29	4.043	2.963	1.066
C15	206	0.842	0	0	4.13	3.59	2.853	0.946
C16	222	0.849	0	0	3.77	3.041	2.604	0.802
C17	237	0.845	0	0	3.39	2.561	2.342	0.675
C18	251	0.848	0	0	3.22	2.297	2.224	0.606
C19	263	0.858	0	0	3.08	2.097	2.128	0.553
C20	275	0.863	0	0	2.62	1.706	1.81	0.45
C21	291	0.868	0	0	2.51	1.545	1.734	0.407
C22	305	0.873	0	0	2.33	1.368	1.609	0.361
C23	318	0.877	0	0	2.19	1.233	1.513	0.325
C24	331	0.881	0	0	1.97	1.066	1.361	0.281
C25	345	0.885	0	0	1.84	0.955	1.271	0.252
C26	359	0.889	0	0	1.66	0.828	1.147	0.218
C27	374	0.893	0	0	1.58	0.757	1.091	0.199
C28	388	0.897	0	0	1.49	0.688	1.029	0.181
C29	402	0.9	0	0	1.39	0.619	0.96	0.163
C30	416	0.903	0	0	1.28	0.551	0.884	0.145
C31	430	0.907	0	0	1.21	0.504	0.836	0.133
C32	444	0.91	0	0	1.12	0.452	0.774	0.119
C33	458	0.913	0	0	1.07	0.418	0.739	0.11
C34	472	0.916	0	0	1.04	0.395	0.718	0.104
C35	486	0.919	0	0	0.98	0.361	0.677	0.095
C36+	575.50	0.932	0	0	7.63	2.374	5.271	0.626
Total			100	100	100	100	100	100
M <sub>w</sub> calculé								68.54

\* Masses volumiques des composants, obtenues par simulation en utilisant la corrélation de Katz and Firoozabadi, Journal of Petroleum.

Cs : Conditions Standards = 15°C & 0 Psig

\* Densité de l'huile de stockage (obtenue de la séparation flash), déterminée avec un densimétrie DMA électronique à Pa et 15°C.

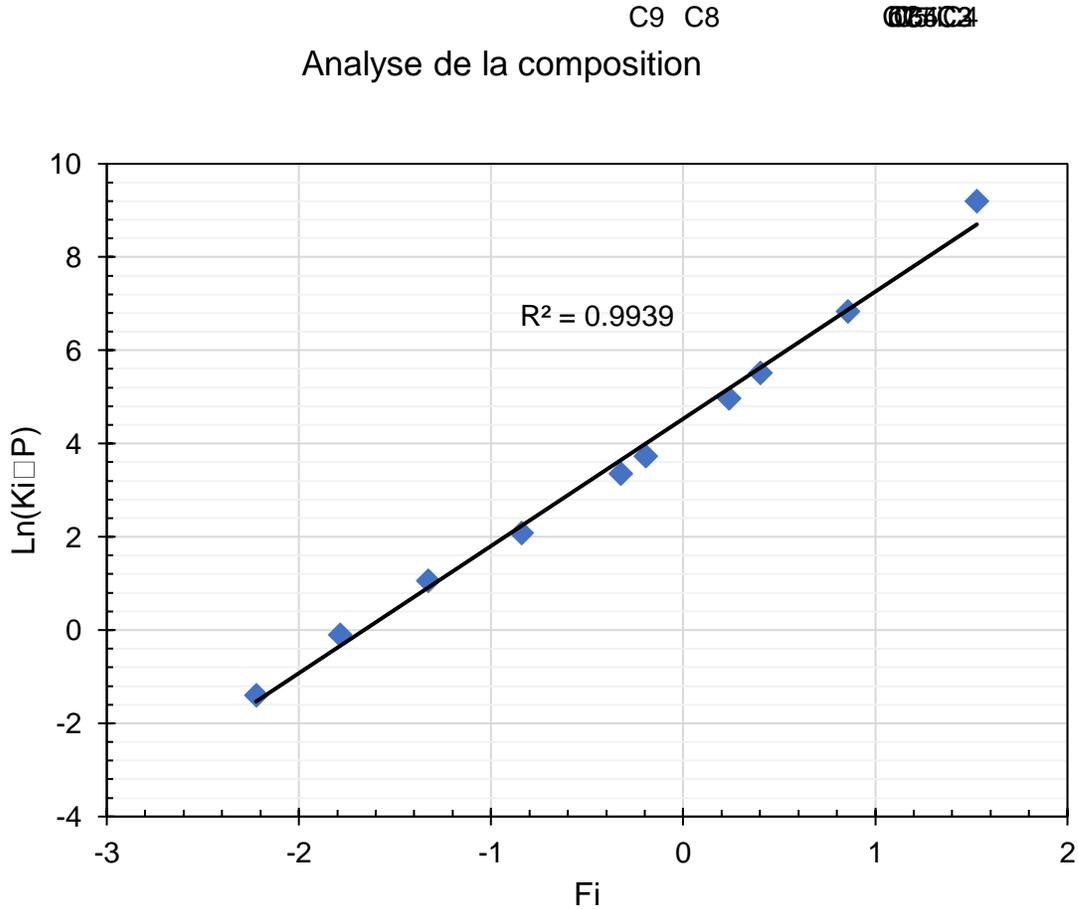


Figure 3.5: Hoffman K-Plot de l'équilibre (Vapeur-Liquide) de l'huile de fond, bouteille 7.

Notes :

- L'expression mathématique de  $F_i$  est formulée comme suit :

$$F_i = \frac{\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T}}{\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_{ci}}} \log \left( \frac{P_{ci}}{P_{sc}} \right)$$

Où :  $T_b$  est normal boiling point (°R),  $T_c$  est la température critique (°R),  $P_c$  est la pression critique (Psi),  $P_{sc}=14.7$  Psia et Coefficient d'équilibre liquide vapeur ( $K_i$ ) donné par :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

**Tableau 10:Propriétés des groupes Cn+ du gaz flash, l'huile flash et l'huile de fond, bouteille 7.**

Propriété	Groupe Cn+	Gaz flash	Huile flash	Huile de fond
% Molaire	C7+	1.511	88.697	24.497
	C12+		44.041	11.61
	C20+		15.82	4.169
	C30+		5.055	1.332
	C36+		2.374	0.626
% Massique	C7+	5.33	95.3	67.478
	C12+		65.7	45.383
	C20+		33.91	23.424
	C30+		14.33	9.899
	C36+		7.63	5.271
M <sub>w</sub> (g/mol)	C7+	101.248	192.403	188.244
	C12+		267.139	267.113
	C20+		383.865	383.853
	C30+		507.654	507.693
	C36+		575.5	575.5
Densité (g/cc)	C7+	0.7499	0.836	0.8336
	C12+		0.8668	0.8668
	C20+		0.8972	0.8972
	C30+		0.922	0.922
	C36+		0.932	0.932

**Tableau 11: Comportement à Masse Constante de l'huile de fond à la température du réservoir (Trés=115°C), bouteille 7.**

Pression (Psig)	Volume relatif (vol/vol <sub>sat</sub> )	Masse Volumique (g/cc)	Coefficient de Compressibilité ( $\times 10^{-6}$ psi <sup>-1</sup> )	Fonction Y
8000	0.900	0.646	-	-
7500	0.907	0.641	16.320	-
7000	0.915	0.635	17.653	-
6500	0.923	0.630	19.184	-
6000	0.932	0.623	20.959	-
<b>P<sub>Trés</sub></b> 5980	0.933	0.623	21.034	-
5500	0.943	0.617	23.054	-
5000	0.954	0.609	25.551	-
4500	0.967	0.601	28.578	-
4000	0.982	0.592	32.327	-
<b>P<sub>sat</sub></b> 3475	1.000	0.581	37.340	-
3000	1.069		-	2.289
2500	1.185		-	2.105
2000	1.385		-	1.914
1500	1.764		-	1.723
1000	2.613		-	1.534

Figure I.6

Figure I.7

Figure I.8

**Notes :**

1. Volume relatif ( $V_r$ ) : Volume d'une masse d'huile à (P&T) sur le volume de la même masse à Psat & T

$$V_r = \frac{\text{Volume Huile (P \& T)}}{\text{Volume Huile (Psat \& T)}} \text{ (vol/vol)}$$

2. Coefficient de compressibilité du liquide :

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ Psi}^{-1}$$

3. Fonction Y:

$$Y = \frac{\left( \frac{P_{sat}}{P} - 1 \right)}{\left( \frac{V}{V_{sat}} - 1 \right)}$$

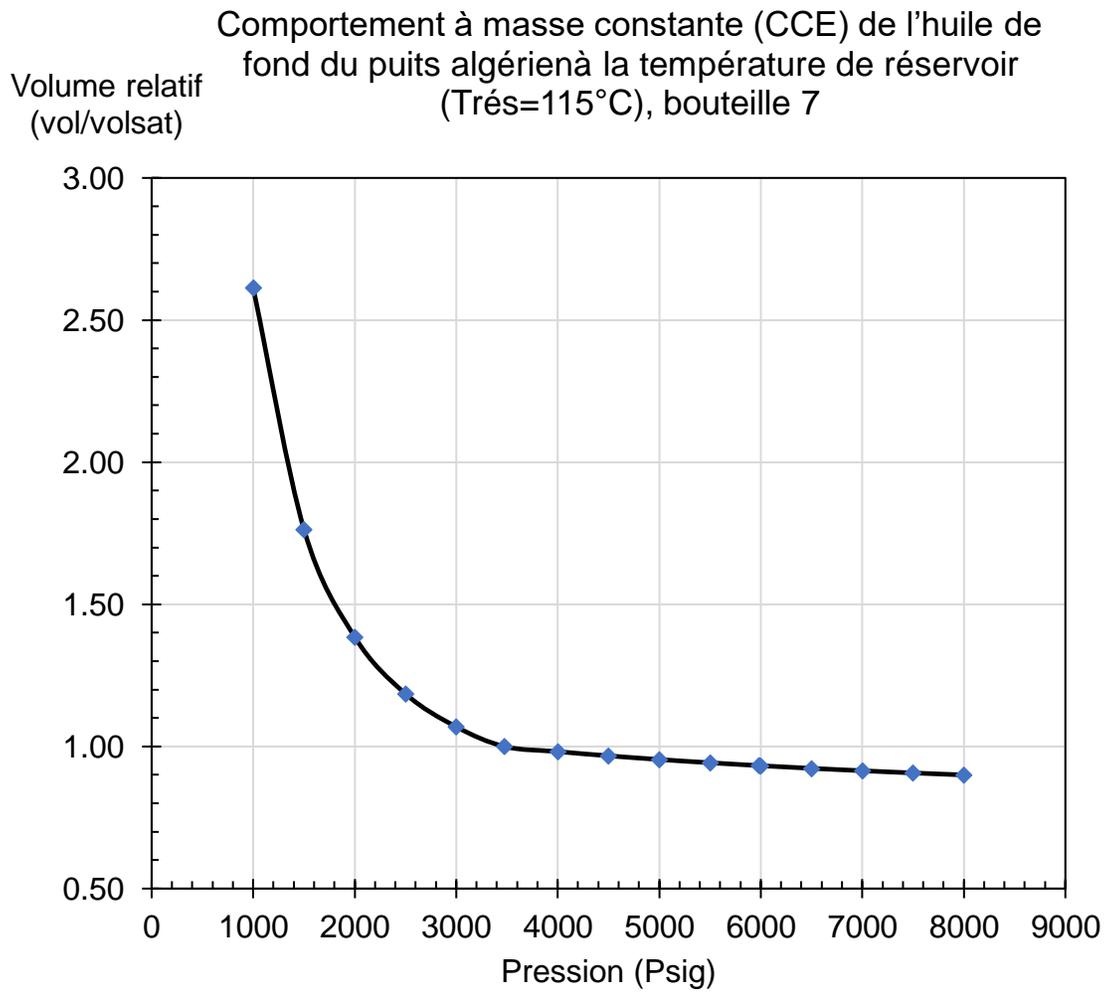


Figure 3.6: Volume relatif.

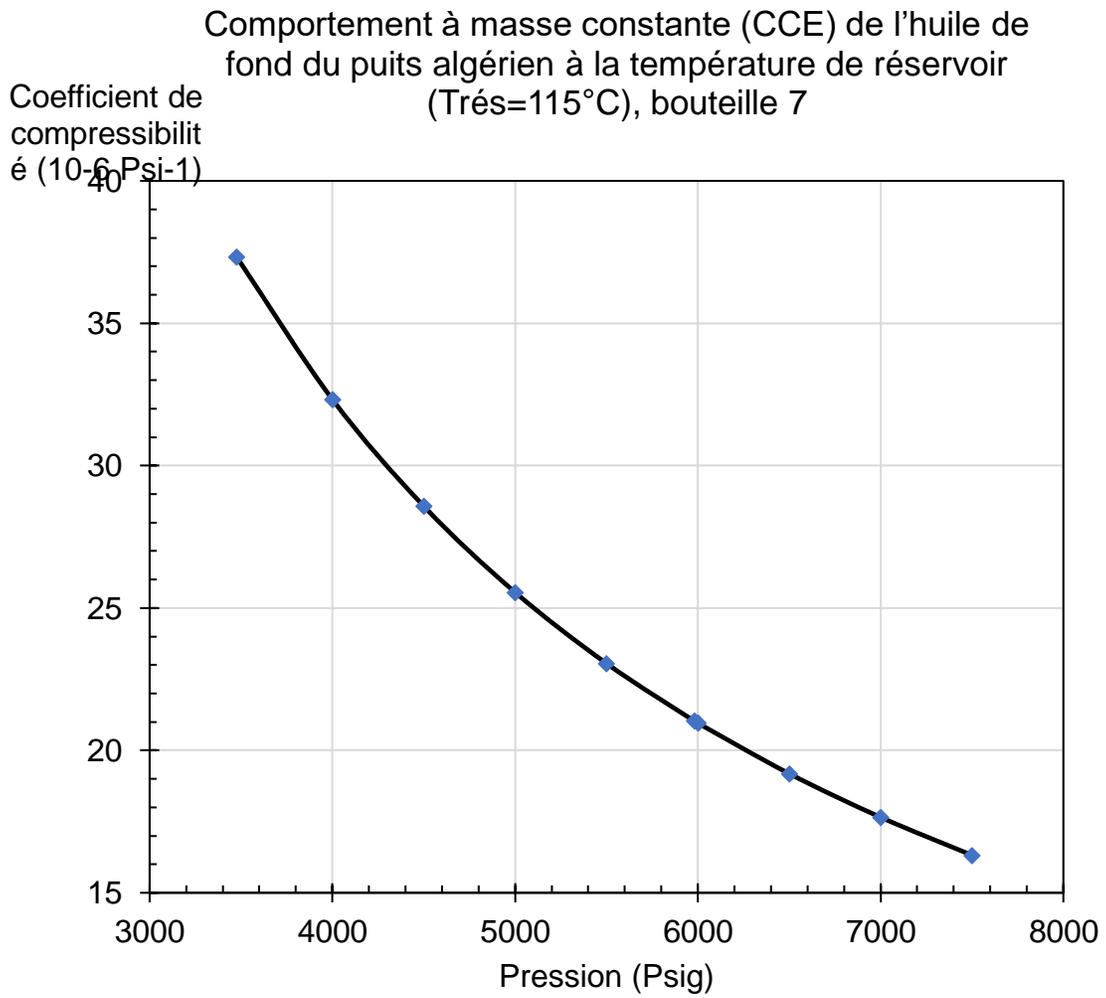


Figure 3.7: Coefficient de compressibilité.

Comportement à masse constante (CCE) de l'huile de fond du puits algérien à la température de réservoir (Trés=115°C), bouteille 7

Fonction "Y"

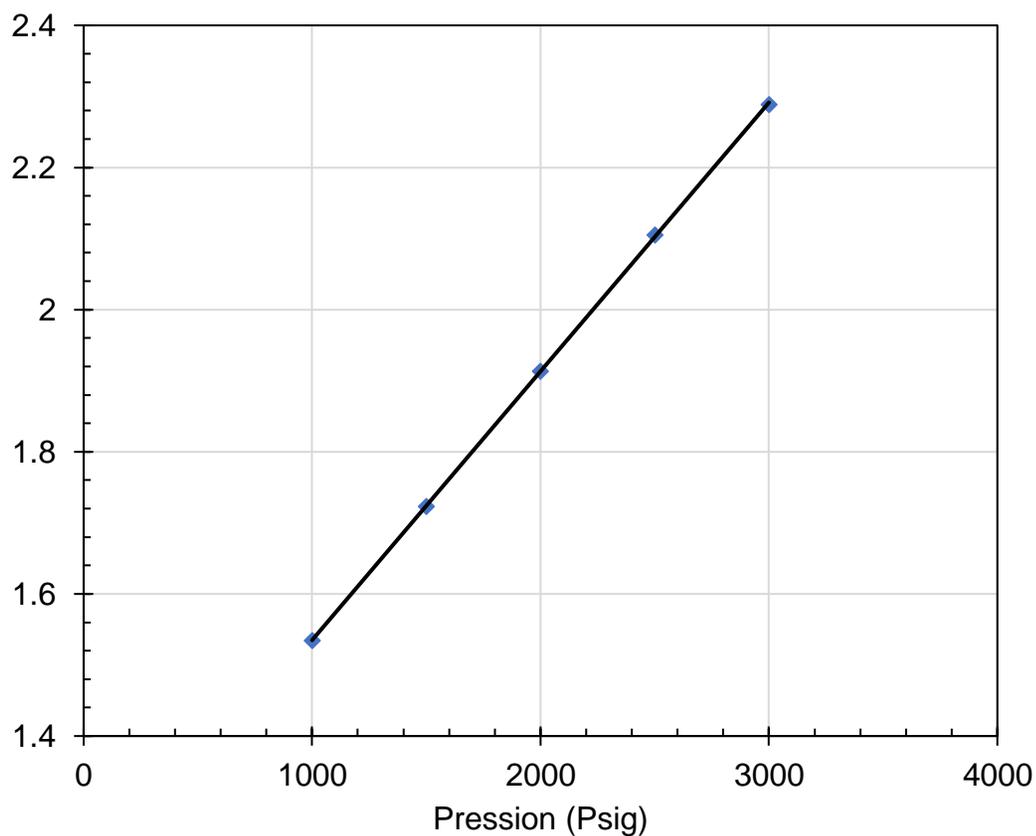


Figure 3.8:Fonction "Y".

Tableau 12: Résultats volumétriques de l'essai de séparation de l'huile de fond (single stage), bouteille 5.

Pression de séparation (Psig)	Température (°C)	Masse volumique (g/cc)	GOR (vol/vol)	Facteur volumétrique de l'huile $B_o$ (vol/vol)
3460	115	0.590	-	-
0	15	0.811*	296.587	2.038

Notes :

1.  $B_o$  : Facteur volumétrique de l'huile

$$B_o = \frac{\text{Volume Huile (P \& T)}}{\text{Volume Huile (Condition stockage)}} \text{ (vol/vol)}$$

2. GOR : Gas Oil Ratio

$$GOR = \frac{\text{Volume Gaz (Cs)}}{\text{Volume Huile (Condition stockage)}} \text{ (vol/vol)}$$

Cs : Conditions Standards = 15°C & 0 Psig

\* Densité de l'huile de stockage (obtenue de la séparation flash), déterminée avec un densimétrie DMA électronique à Pa et 15°C.

Tableau 13:Composition en pourcentage molaire et massique de l'huile flash, gaz flash et l'huile de fond, bouteille 5.

Composant	$M_w$ g/mol	Masse volumique g/cc <sup>*</sup>	Gaz		Huile		Huile de fond	
			wt %	Mole %	wt %	Mole %	wt %	Mole %
N <sub>2</sub>	28.014		1.594	1.74	0	0	0.512	1.284
CO <sub>2</sub>	44.01		0.607	0.422	0	0	0.195	0.311
C1	16.043		28.164	53.69	0	0	9.044	39.605
C2	30.07		19.593	19.928	0.03	0.181	6.312	14.748
C3	44.097		13.392	9.288	0.15	0.618	4.402	7.014
i-C4	58.124		3.168	1.667	0.07	0.219	1.065	1.287
n-C4	58.124		8.64	4.546	0.36	1.126	3.019	3.649
i-C5	72.151	0.616	3.534	1.498	0.3	0.756	1.338	1.303
n-C5	72.151	0.622	4.572	1.938	0.71	1.789	1.95	1.899
C6	86.178	0.664	4.201	1.491	2.08	4.388	2.761	2.251
C7	96	0.738	7.75	2.469	4.47	8.466	5.523	4.042
C8	107	0.765	3.59	1.026	6.46	10.977	5.538	3.636
C9	121	0.781	1.013	0.256	6.28	9.436	4.589	2.664
C10	134	0.792	0.153	0.035	6.53	8.86	4.482	2.35
C11	147	0.796	0.029	0.006	5.62	6.951	3.825	1.828
C12	161	0.81	0	0	5.24	5.917	3.557	1.552
C13	175	0.825	0	0	4.98	5.174	3.381	1.357
C14	190	0.836	0	0	4.56	4.363	3.096	1.145
C15	206	0.842	0	0	4.33	3.822	2.94	1.003
C16	222	0.849	0	0	4.02	3.292	2.729	0.864
C17	237	0.845	0	0	3.59	2.754	2.437	0.722
C18	251	0.848	0	0	3.37	2.441	2.288	0.64
C19	263	0.858	0	0	3.11	2.15	2.111	0.564
C20	275	0.863	0	0	2.87	1.897	1.948	0.498
C21	291	0.868	0	0	2.69	1.681	1.826	0.441
C22	305	0.873	0	0	2.51	1.496	1.704	0.393
C23	318	0.877	0	0	2.28	1.304	1.548	0.342
C24	331	0.881	0	0	2.12	1.164	1.439	0.305
C25	345	0.885	0	0	1.93	1.017	1.31	0.267
C26	359	0.889	0	0	1.74	0.881	1.181	0.231
C27	374	0.893	0	0	1.62	0.788	1.1	0.207
C28	388	0.897	0	0	1.53	0.717	1.039	0.188
C29	402	0.9	0	0	1.42	0.642	0.964	0.168
C30	416	0.903	0	0	1.32	0.577	0.896	0.151
C31	430	0.907	0	0	1.23	0.52	0.835	0.136
C32	444	0.91	0	0	1.14	0.467	0.774	0.122
C33	458	0.913	0	0	1.09	0.433	0.74	0.114
C34	472	0.916	0	0	1.04	0.401	0.706	0.105
C35	486	0.919	0	0	0.99	0.37	0.672	0.097
C36+	575.50	0.932	0	0	6.22	1.965	4.223	0.517
Total			100	100	100	100	100	100
$M_w$ calculé								70.259

\* Masses volumiques des composants, obtenues par simulation en utilisant la corrélation de Katz and Firoozabadi, Journal of Petroleum.

Analyse de la composition 08/05/2023

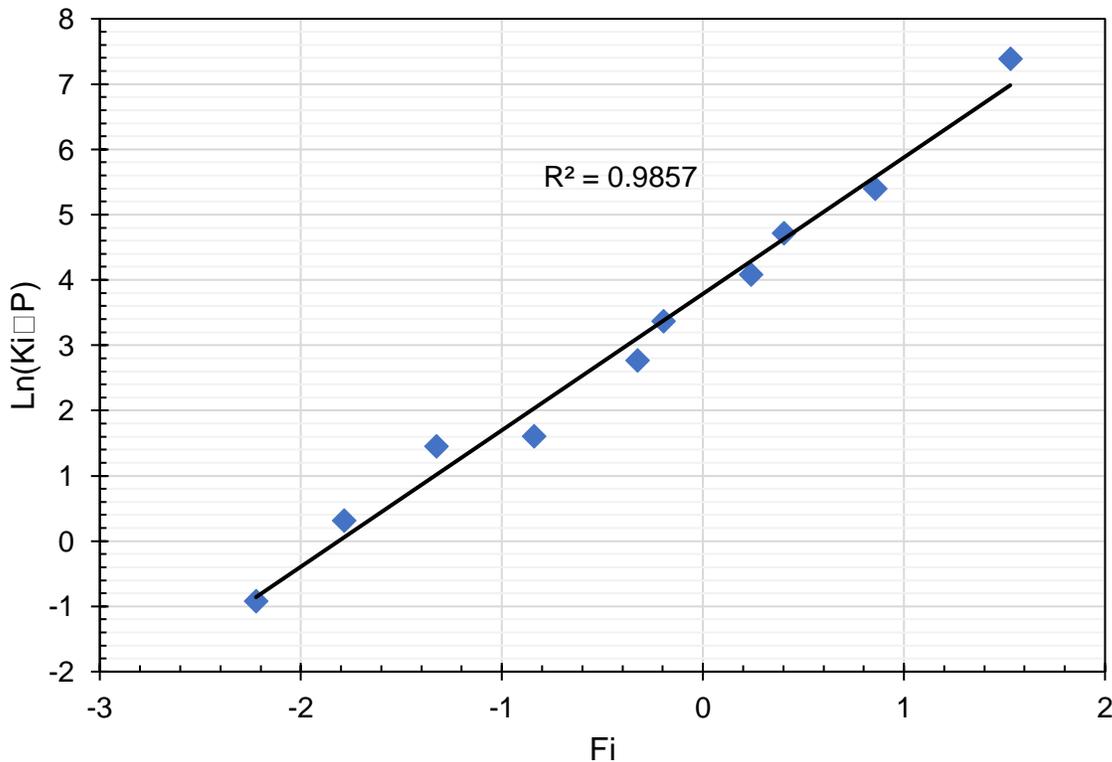


Figure 3.9: Hoffman K-Plot de l'équilibre (Vapeur-Liquide) de l'huile de fond, bouteille 5.

Notes :

- L'expression mathématique de  $F_i$  est formulée comme suit :

$$F_i = \frac{\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T}}{\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_{ci}}} \log \left( \frac{P_{ci}}{P_{sc}} \right)$$

Où :  $T_b$  est normal boiling point (°R),  $T_c$  est la température critique (°R),  $P_c$  est la pression critique (Psia),  $P_{sc}=14.7$  Psia et Coefficient d'équilibre liquide vapeur ( $K_i$ ) donné par :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

**Tableau 14: Propriétés des groupes Cn+ du gaz flash, l'huile flash et l'huile de fond, bouteille 5.**

Pression (Psig)	Volume relatif (vol/vol <sub>sat</sub> )	Masse Volumique (g/cc)	Coefficient de Compressibilité ( $\times 10^{-6}$ psi <sup>-1</sup> )	Fonction Y
8000	0.904	0.654	-	-
7500	0.911	0.649	15.558	-
7000	0.918	0.644	16.810	-
6500	0.927	0.638	18.245	-
6000	0.935	0.632	19.912	-
<b>P<sub>Trés</sub></b> 5980	0.936	0.632	19.986	-
5500	0.945	0.625	21.878	-
5000	0.956	0.618	24.211	-
4500	0.968	0.610	27.034	-
4000	0.982	0.601	30.517	-
<b>P<sub>sat</sub></b> 3460	1.000	0.590	35.320	-
3000	1.064		-	2.407
2500	1.175		-	2.191
2000	1.369		-	1.977
1500	1.739		-	1.768
1000	2.576		-	1.561

Figure I.10

Figure I.11

Figure I.12

**Notes :**

1. Volume relatif ( $V_r$ ) : Volume d'une masse d'huile à (P&T) sur le volume de la même masse à Psat & T

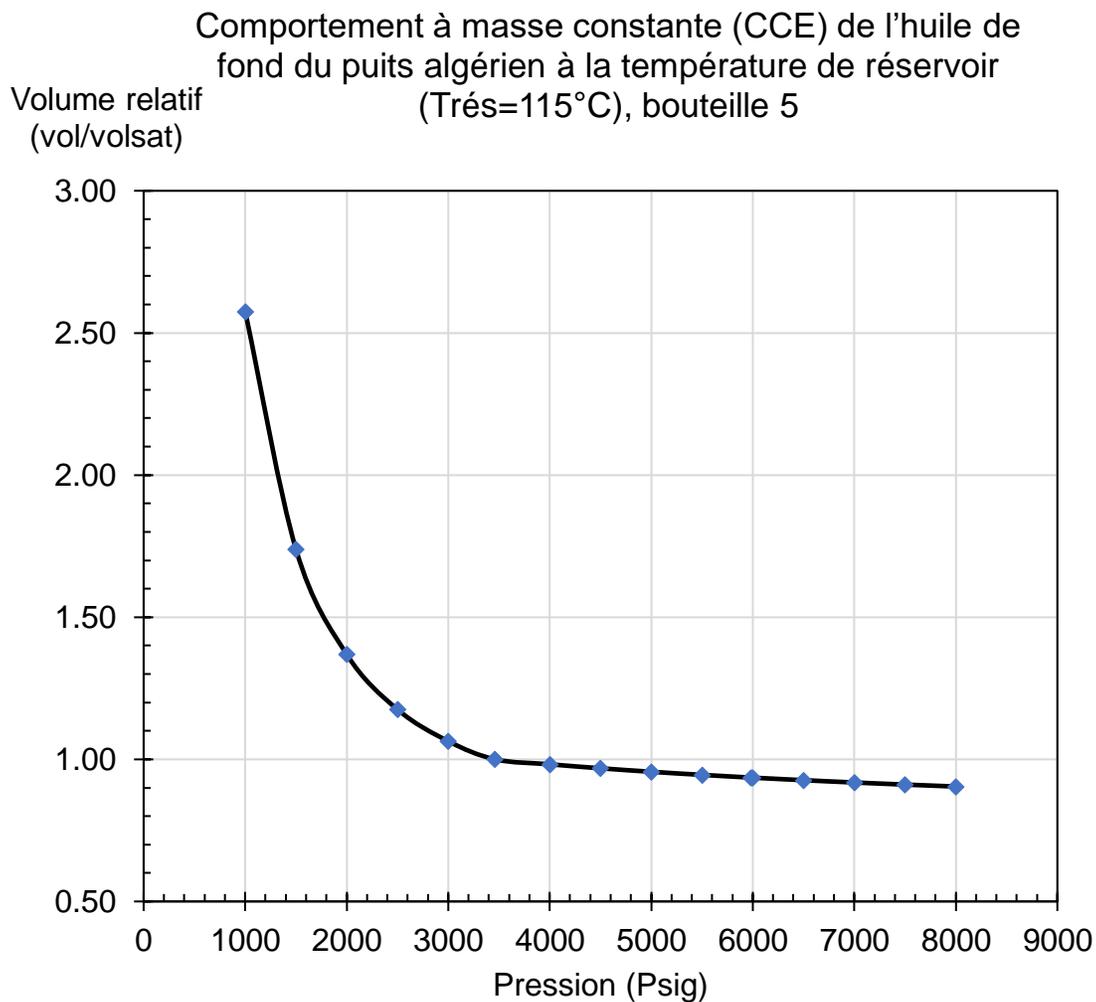
$$V_r = \frac{\text{Volume Huile (P \& T)}}{\text{Volume Huile (Psat \& T)}} \text{ (vol/vol)}$$

2. Coefficient de compressibilité du liquide :

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ Psi}^{-1}$$

3. Fonction Y:

$$Y = \frac{\left( \frac{P_{sat}}{P} - 1 \right)}{\left( \frac{V}{V_{sat}} - 1 \right)}$$



**Figure 3.10: Volume relatif.**

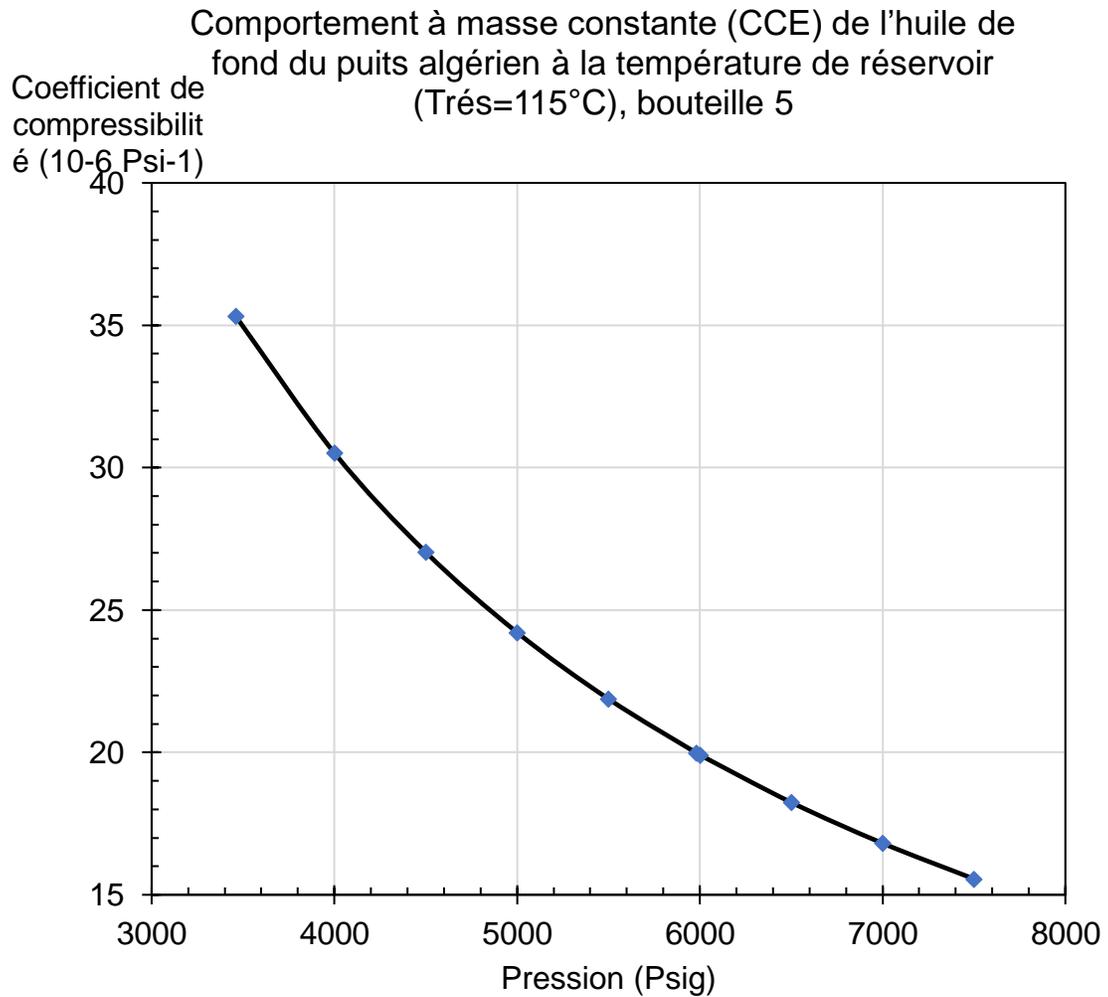


Figure 3.11: Coefficient de compressibilité.

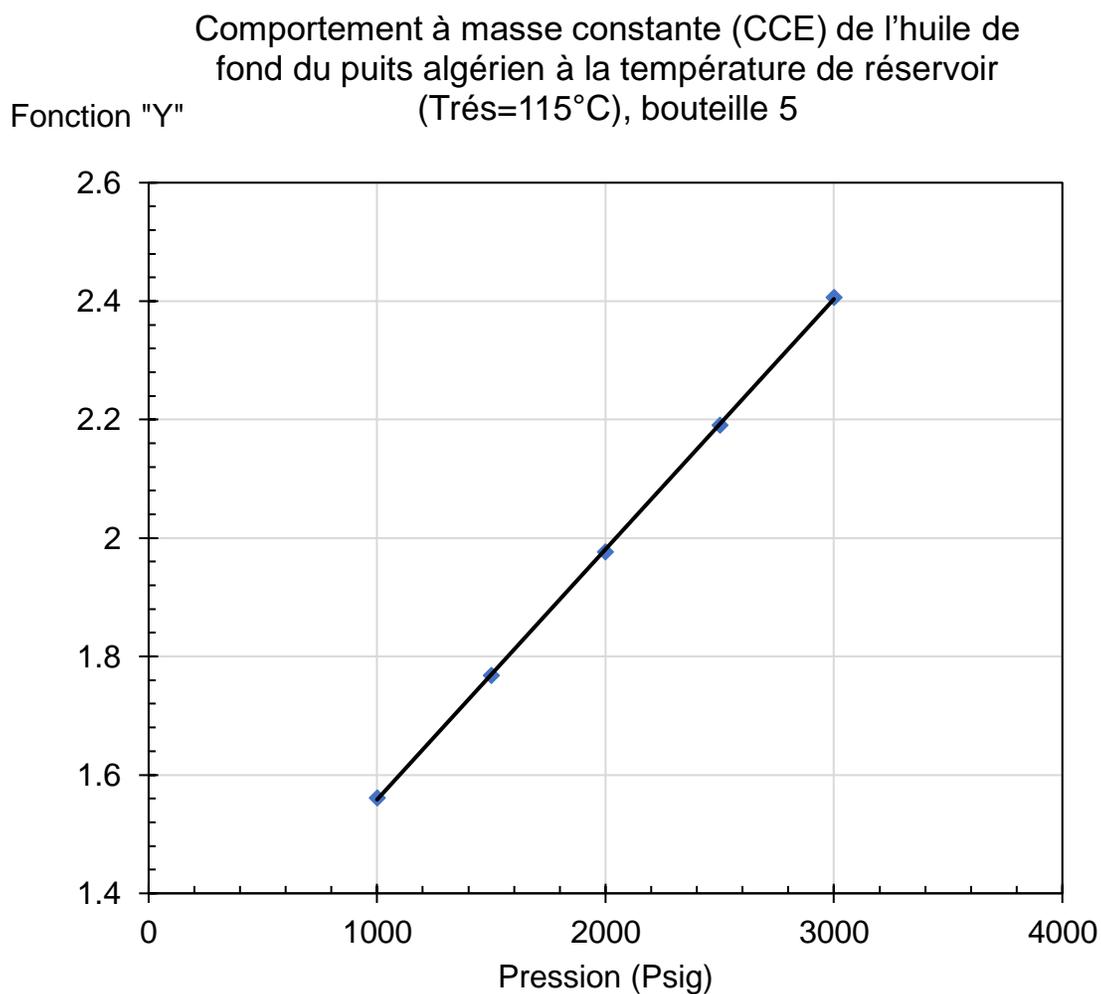


Figure 3.12:Fonction "Y".

Tableau 15:Résultats volumétriques de l'essai de séparation de l'huile de fond (single stage), bouteille 8.

Pression de séparation (Psig)	Température (°C)	Masse volumique (g/cc)	GOR (vol/vol)	Facteur volumétrique de l'huile B <sub>o</sub> (vol/vol)
3457	115	0.588	-	-
0	15	0.8046*	302.587	2.059

Notes :

1.  $B_o$  : Facteur volumétrique de l'huile

$$B_o = \frac{\text{Volume Huile (P \& T)}}{\text{Volume Huile (Condition stockage)}} \text{ (vol/vol)}$$

2. GOR : Gas Oil Ratio

$$GOR = \frac{\text{Volume Gaz (Cs)}}{\text{Volume Huile (Condition stockage)}} \text{ (vol/vol)}$$

Tableau 16:Composition en pourcentage molaire et massique de l'huile flash, gaz flash et l'huile de fond, bouteille 8.

Composant	$M_w$ g/mol	Masse volumique g/cc <sup>*</sup>	Gaz		Huile		Huile de fond	
			wt %	Mole %	wt %	Mole %	wt %	Mole %
N <sub>2</sub>	28.014		2.036	2.009	0	0	0.622	1.477
CO <sub>2</sub>	44.01		0.849	0.533	0	0	0.259	0.392
C1	16.043		32.636	56.232	0	0	9.966	41.348
C2	30.07		22.237	20.441	0.03	0.174	6.811	15.077
C3	44.097		17.033	10.677	0.15	0.594	5.306	8.008
i-C4	58.124		2.719	1.293	0.09	0.27	0.893	1.022
n-C4	58.124		8.895	4.23	0.51	1.533	3.07	3.516
i-C5	72.151	0.616	2.521	0.966	0.41	0.993	1.055	0.973
n-C5	72.151	0.622	4.075	1.561	0.96	2.324	1.911	1.763
C6	86.178	0.664	3.317	1.064	2.77	5.614	2.937	2.268
C7	96	0.738	2.188	0.63	5.46	9.934	4.461	3.093
C8	107	0.765	0.917	0.237	7.07	11.541	5.191	3.229
C9	121	0.781	0.39	0.089	6.57	9.484	4.683	2.576
C10	134	0.792	0.145	0.03	6.66	8.681	4.671	2.32
C11	147	0.796	0.043	0.008	5.64	6.701	3.931	1.78
C12	161	0.81	0	0	5.22	5.663	3.626	1.499
C13	175	0.825	0	0	4.77	4.761	3.313	1.26
C14	190	0.836	0	0	4.27	3.925	2.966	1.039
C15	206	0.842	0	0	4.12	3.493	2.862	0.925
C16	222	0.849	0	0	3.75	2.95	2.605	0.781
C17	237	0.845	0	0	3.36	2.476	2.334	0.655
C18	251	0.848	0	0	3.16	2.199	2.195	0.582
C19	263	0.858	0	0	3.04	2.019	2.112	0.534
C20	275	0.863	0	0	2.61	1.658	1.813	0.439
C21	291	0.868	0	0	2.43	1.459	1.688	0.386
C22	305	0.873	0	0	2.3	1.317	1.598	0.349
C23	318	0.877	0	0	2.12	1.164	1.473	0.308
C24	331	0.881	0	0	1.98	1.045	1.375	0.277
C25	345	0.885	0	0	1.73	0.876	1.202	0.232
C26	359	0.889	0	0	1.62	0.788	1.125	0.209
C27	374	0.893	0	0	1.53	0.715	1.063	0.189
C28	388	0.897	0	0	1.37	0.617	0.952	0.163
C29	402	0.9	0	0	1.3	0.565	0.903	0.15
C30	416	0.903	0	0	1.2	0.504	0.834	0.133
C31	430	0.907	0	0	1.13	0.459	0.785	0.121
C32	444	0.91	0	0	1.03	0.405	0.715	0.107
C33	458	0.913	0	0	0.94	0.358	0.653	0.095
C34	472	0.916	0	0	0.87	0.322	0.604	0.085
C35	486	0.919	0	0	0.75	0.27	0.521	0.071
C36+	575.50	0.932	0	0	7.08	2.149	4.918	0.569
Total			100	100	100	100	100	100
$M_w$ calculé								66.556

\* Masses volumiques des composants, obtenues par simulation en utilisant la corrélation de Katz and Firoozabadi, Journal of Petroleum.

Cs : Conditions Standards = 15°C & 0 Psig

\* Densité de l'huile de stockage (obtenue de la séparation flash), déterminée avec un densimétrie DMA électronique à Pa et 15°C.

C9  
Analyse de la composition

C8 ~~C9~~

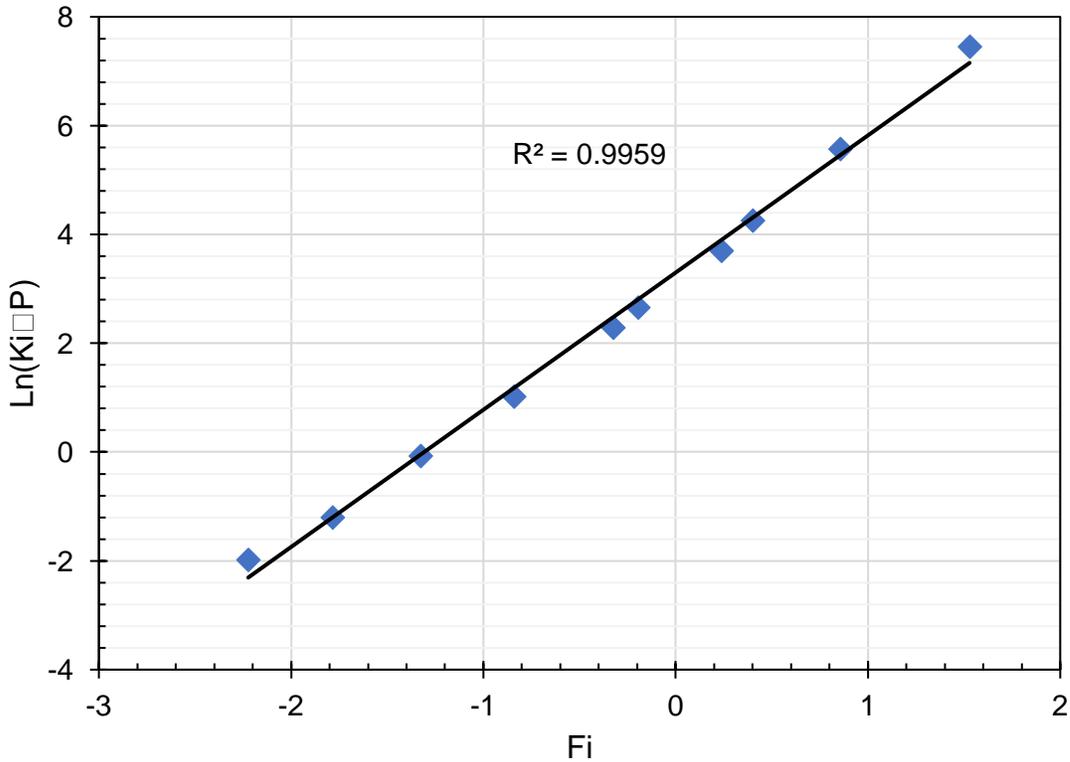


Figure 3.13: Hoffman K-Plot de l'équilibre (Vapeur-Liquide) de l'huile de fond, bouteille 8

Notes :

- L'expression mathématique de  $F_i$  est formulée comme suit :

$$F_i = \frac{\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T}}{\frac{1}{T_{bi}} - \frac{1}{T_{ci}}} \log \left( \frac{P_{ci}}{P_{sc}} \right)$$

Où :  $T_b$  est normal boiling point (°R),  $T_c$  est la température critique (°R),  $P_c$  est la pression critique (Psia),  $P_{sc}=14.7$  Psia et Coefficient d'équilibre liquide vapeur ( $K_i$ ) donné par :

$$K_i = \frac{y_i}{x_i}$$

**Tableau 17: Propriétés des groupes Cn+ du gaz flash, l'huile flash et l'huile de fond, bouteille 8.**

Propriété	Groupe Cn+	Gaz flash	Huile flash	Huile de fond
% Molaire	C7+	0.994	88.498	24.156
	C12+		42.157	11.158
	C20+		14.671	3.883
	C30+		4.467	1.181
	C36+		2.149	0.569
% Massique	C7+	3.683	95.08	67.172
	C12+		63.68	44.235
	C20+		31.99	22.222
	C30+		13	9.03
	C36+		7.08	4.918
M <sub>w</sub> (g/mol)	C7+	102.419	187.658	185.068
	C12+		263.846	263.831
	C20+		380.892	380.863
	C30+		508.344	508.435
	C36+		575.5	575.5
Densité (g/cc)	C7+	0.7516	0.8332	0.8316
	C12+		0.8655	0.8655
	C20+		0.8965	0.8965
	C30+		0.9221	0.9221
	C36+		0.932	0.932

**Tableau 18:Comportement à Masse Constante de l'huile de fond à la température du réservoir (Trés=115°C), bouteille 8.**

Pression (Psig)	Volume relatif (vol/vol <sub>sat</sub> )	Masse Volumique (g/cc)	Coefficient de Compressibilité ( $\times 10^{-6}$ psi <sup>-1</sup> )	Fonction Y
8000	0.895	0.653	-	-
7500	0.903	0.648	16.755	-
7000	0.910	0.643	18.163	-
6500	0.919	0.637	19.789	-
6000	0.929	0.631	21.687	-
<b>P<sub>Trés</sub></b> 5980	0.929	0.630	21.769	-
5500	0.939	0.624	23.939	-
5000	0.951	0.616	26.639	-
4500	0.965	0.608	29.939	-
4000	0.980	0.599	34.068	-
<b>P<sub>sat</sub></b> 3457	1.000	0.588	39.884	-
3000	1.070		-	2.194
2500	1.189		-	2.029
2000	1.392		-	1.858
1500	1.775		-	1.684
1000	2.630		-	1.507

Figure I.14

Figure I.15

Figure I.16

**Notes :**

1. Volume relatif ( $V_r$ ) : Volume d'une masse d'huile à (P&T) sur le volume de la même masse à Psat & T

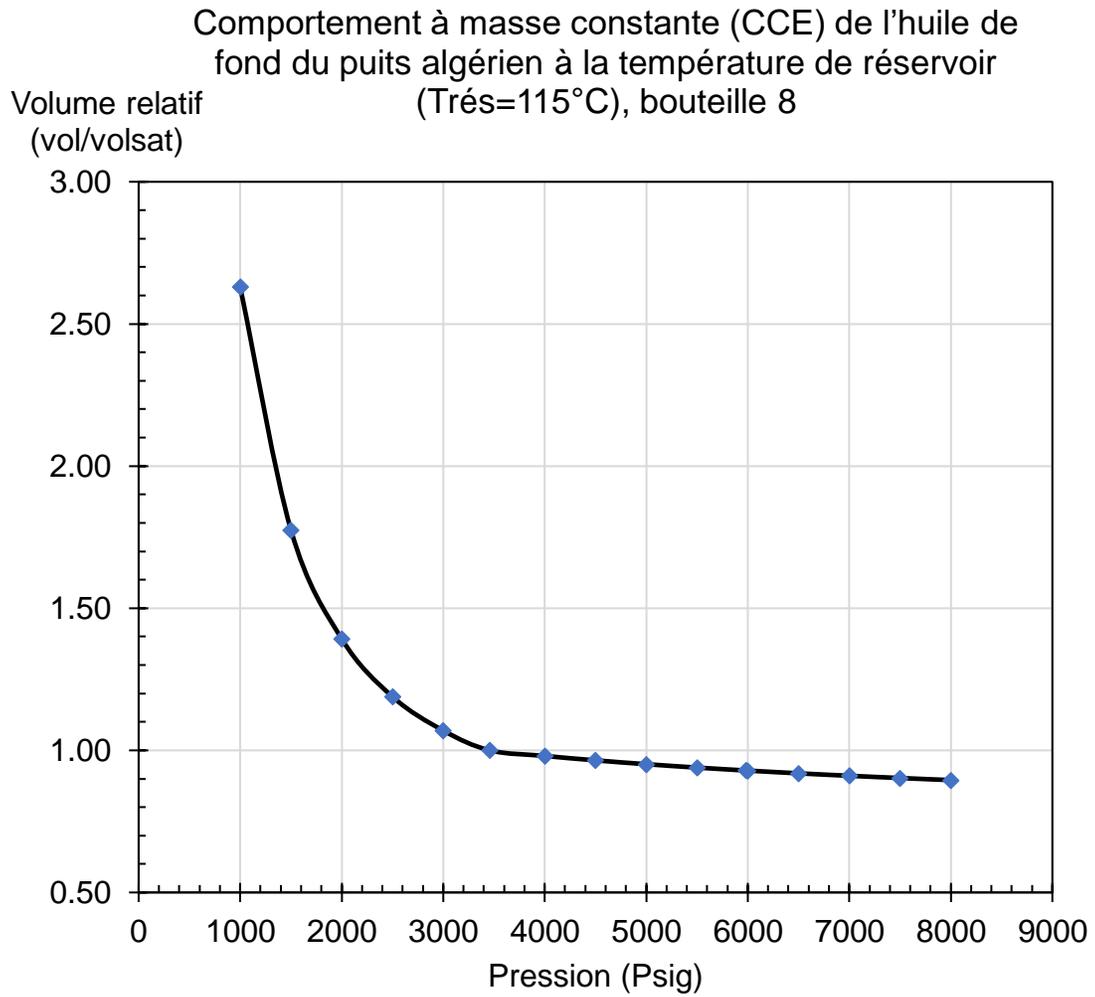
$$V_r = \frac{\text{Volume Huile (P \& T)}}{\text{VVolume Huile (Psat \& T)}} \text{ (vol/vol)}$$

2. Coefficient de compressibilité du liquide :

$$\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \text{ Psi}^{-1}$$

3. Fonction Y:

$$Y = \frac{\left( \frac{P_{sat}}{P} - 1 \right)}{\left( \frac{V}{V_{sat}} - 1 \right)}$$



**Figure 3.14: Volume relatif.**

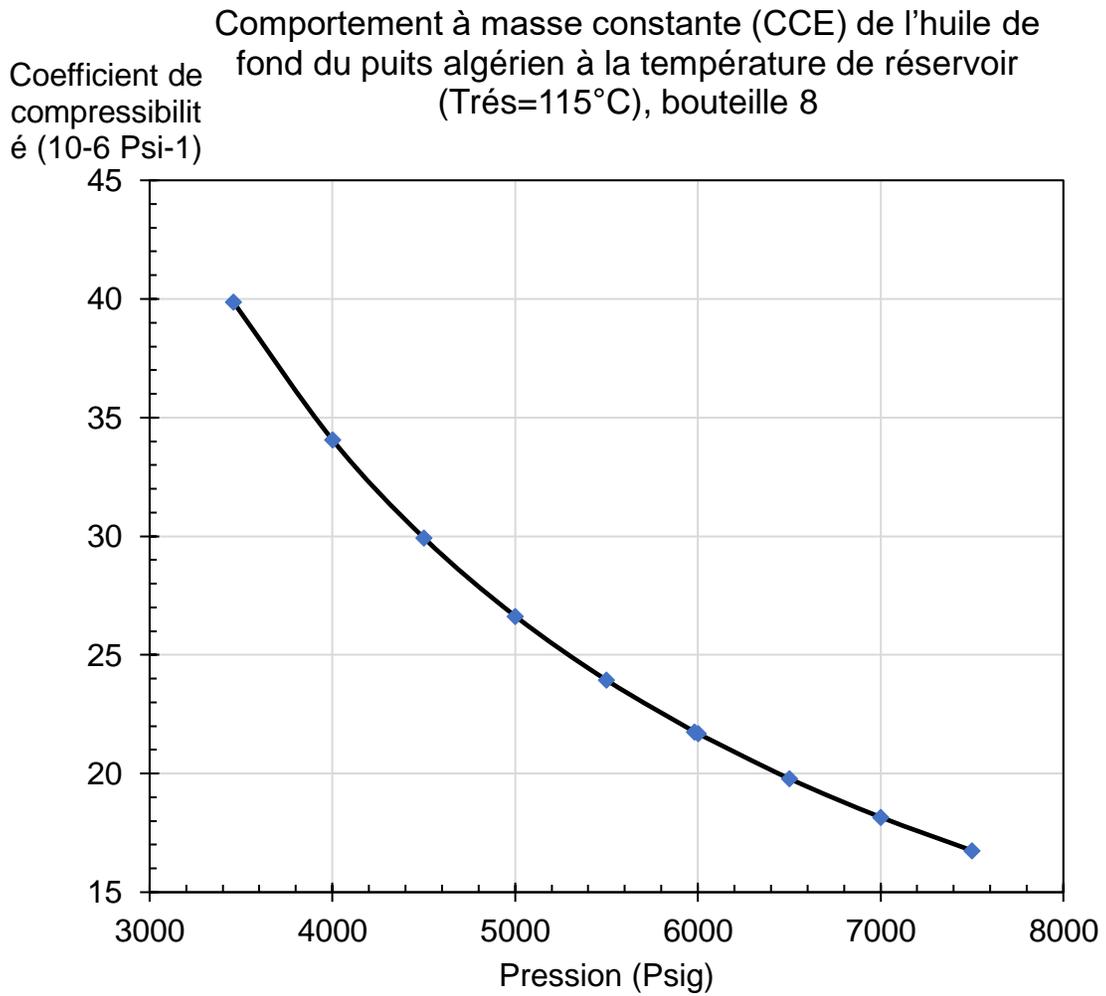


Figure 3.15: Coefficient de compressibilité.

Comportement à masse constante (CCE) de l'huile de  
fond du puits algérien à la température de réservoir  
(Trés=115°C), bouteille 8

Fonction "Y"

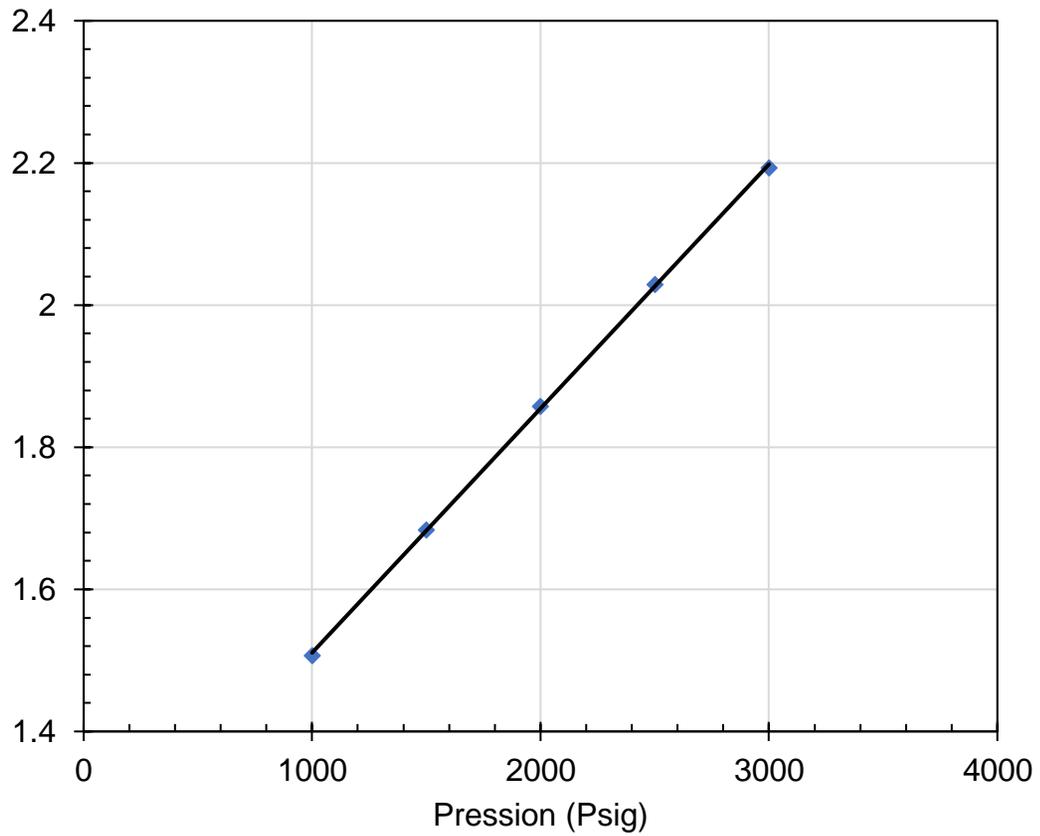


Figure 3.16:Fonction "Y".

**Tableau 19:Comportement différentiel de l'huile de fond à la température du réservoir (Trés=115°C), bouteille 9.**

Pression (Psig)	Facteur volumétrique d'huile B <sub>o</sub> (vol/vol)	Masse Volumique (g/cc)	GOR de dissolution R <sub>s</sub> (vol/vol)	Facteur volumétrique de gaz B <sub>g</sub> (vol/vol)	Facteur de Compressibilité Z
8000	2.154	0.645	380.262		
7500	2.171	0.640	380.262		
7000	2.19	0.634	380.262		
6500	2.21	0.628	380.262		
6000	2.233	0.622	380.262		
P <sub>rés</sub> 5980	2.234	0.621	380.262		
5500	2.258	0.615	380.262		
5000	2.286	0.608	380.262		
4500	2.317	0.599	380.262		
4000	2.353	0.590	380.262		
P <sub>sat</sub> 3484	2.397	0.580	380.262		
2500	2.002	0.622	250.601	0.006	0.792
2000	1.856	0.642	202.255	0.008	0.802
1500	1.731	0.663	160.79	0.011	0.822
1000	1.616	0.684	123.502	0.017	0.852
500	1.495	0.708	86.549	0.036	0.893
250	1.421	0.723	65.748	0.075	0.919
100	1.335	0.739	45.912	0.193	0.943
Cs (14.70 Psia & 15°C)	1.030	0.824*	0	1.359	0.991

Figure I.17

Figure I.19

Figure I.18

Figure I.20

Figure I.21

**Notes :**

1. B<sub>o</sub> : Facteur volumétrique de l'huile

$$B_o = \frac{\text{Volume Huile (P \& T)}}{\text{Volume Huile résiduelle (Cs)}} \text{ (vol/vol)}$$

\* Masse volumique de l'huile résiduelle obtenue par densimètre électronique DMA 4100 M à Pa et 15°C.

**Tableau 20:Compositions des gaz libérés pour les différents paliers de DL.**

Pression (Psig)	2500	2000	1500	1000	500	250	100
Composant	% Molaire						
N <sub>2</sub>	2.777	2.715	2.442	1.93	1.156	0.537	0.14
CO <sub>2</sub>	0.433	0.466	0.513	0.585	0.693	0.754	0.62
C1	61.505	62.555	61.997	58.847	49.169	34.65	15.394
C2	17.718	18.227	19.295	21.415	25.557	29.156	26.488
C3	8.098	8.105	8.516	9.726	13.182	18.452	24.565
i-C4	0.758	0.736	0.759	0.868	1.263	2.022	3.671
n-C4	2.437	2.333	2.38	2.705	3.955	6.438	12.26
i-C5	0.603	0.549	0.533	0.578	0.821	1.352	2.789
n-C5	1.029	0.924	0.885	0.949	1.337	2.203	4.612
C6	1.001	0.836	0.744	0.741	0.974	1.57	3.385
C7	1.016	0.802	0.676	0.637	0.795	1.255	2.713
C8	0.855	0.638	0.508	0.451	0.53	0.811	1.735
C9	0.537	0.373	0.276	0.227	0.246	0.361	0.755
C10+	1.233	0.739	0.476	0.342	0.322	0.439	0.873
Total	100	100	100	100	100	100	100
M <sub>w</sub> (g/mol)	28.3	26.78	26.23	26.72	29.61	35.02	45.91
Densité du gaz (air=1.000)	0.977	0.925	0.906	0.923	1.022	1.209	1.585

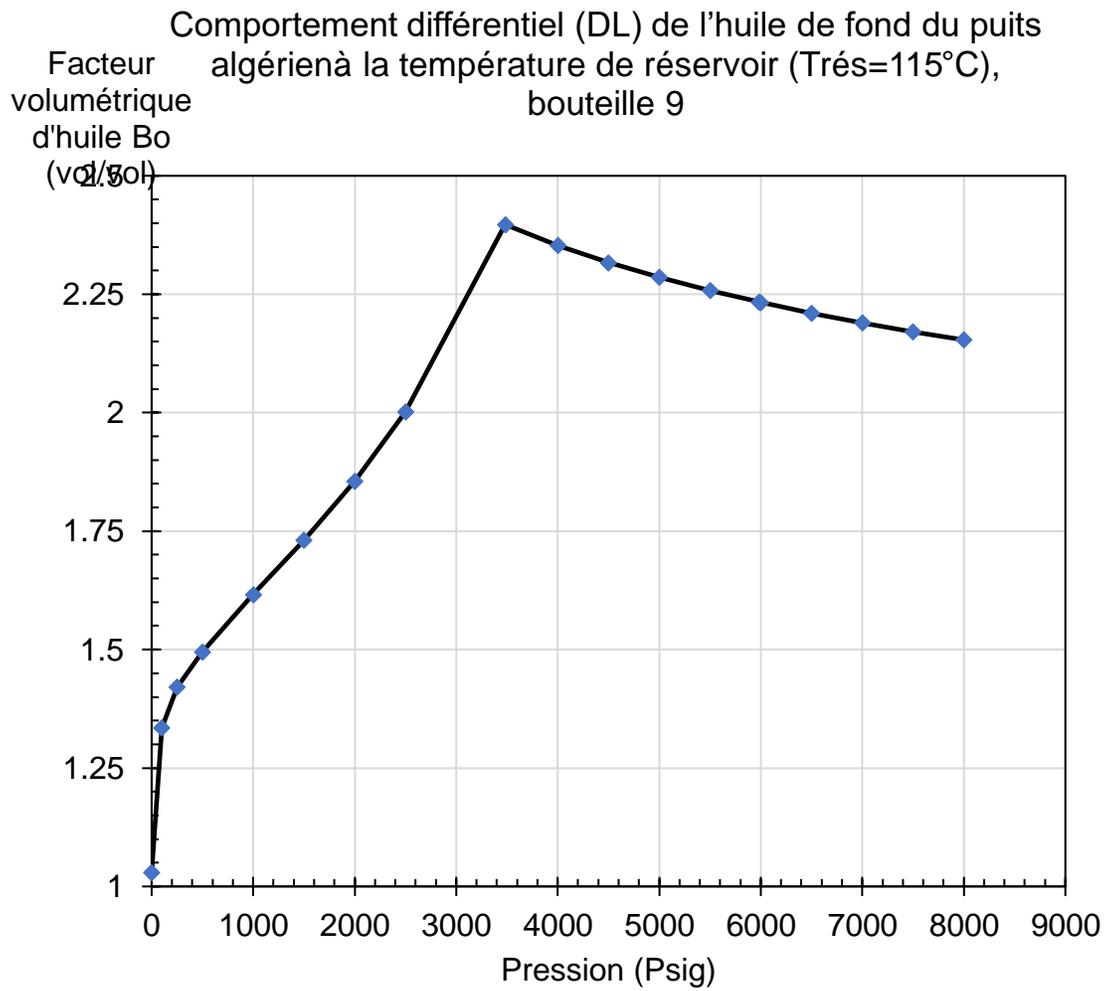


Figure 3.17: Facteur volumétrique d'huile ( $B_o$ ).

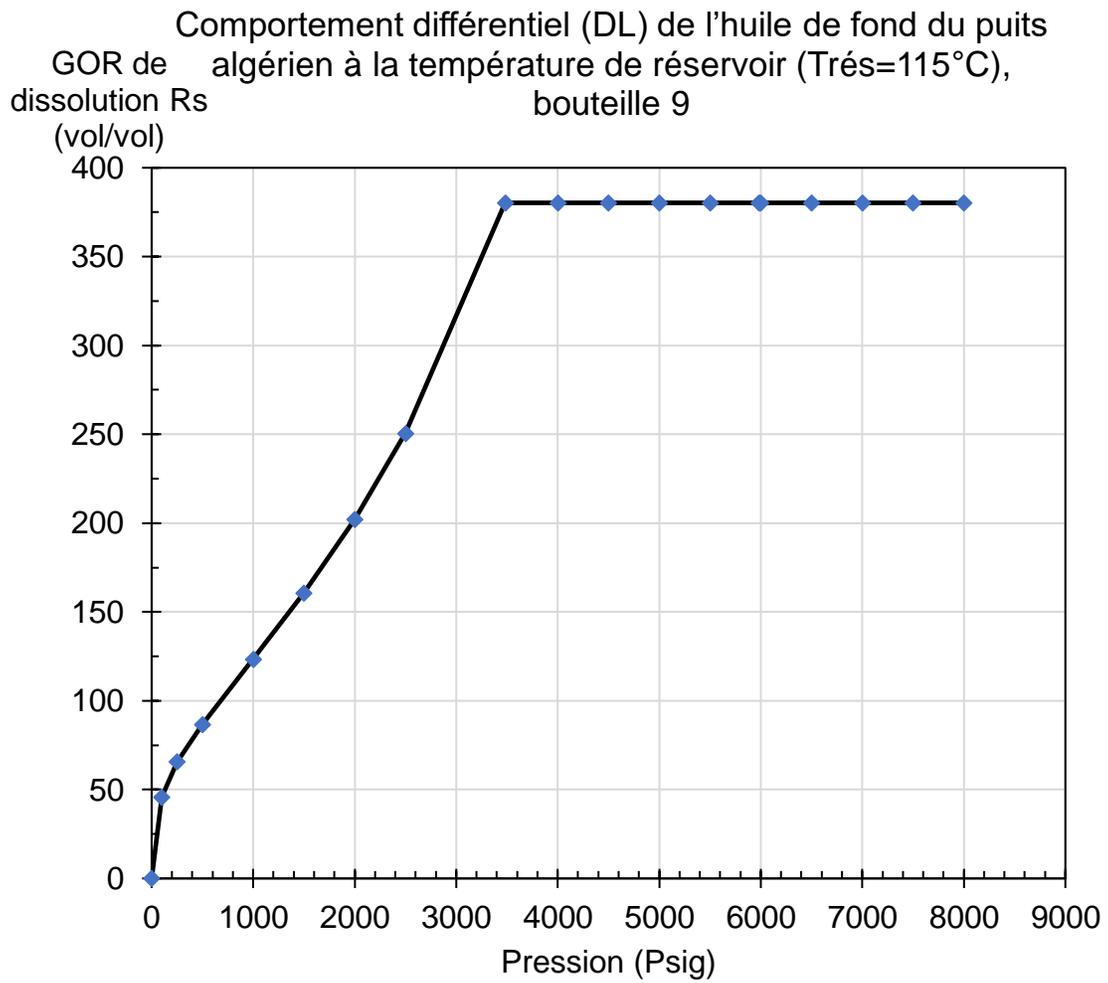


Figure 3.18:GOR de dissolution (Rs).

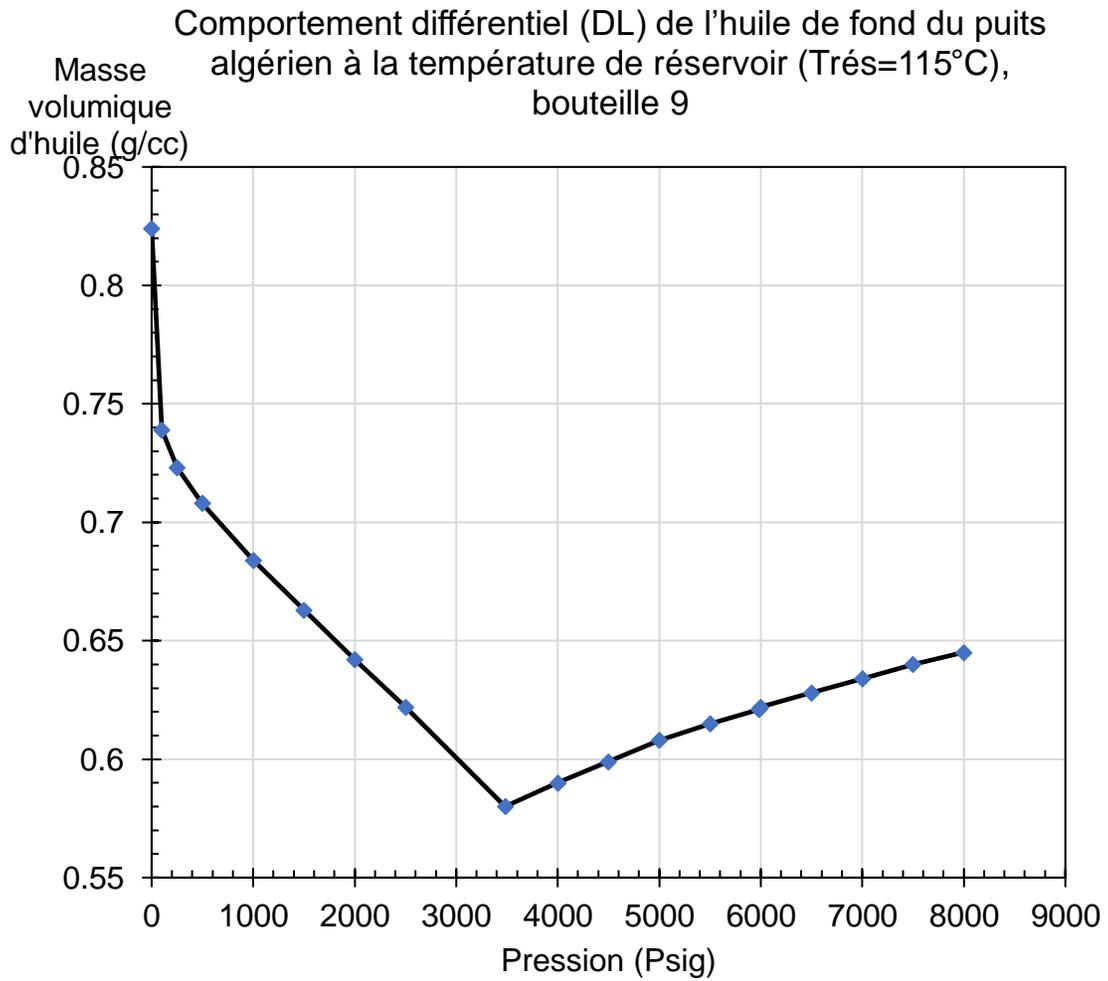
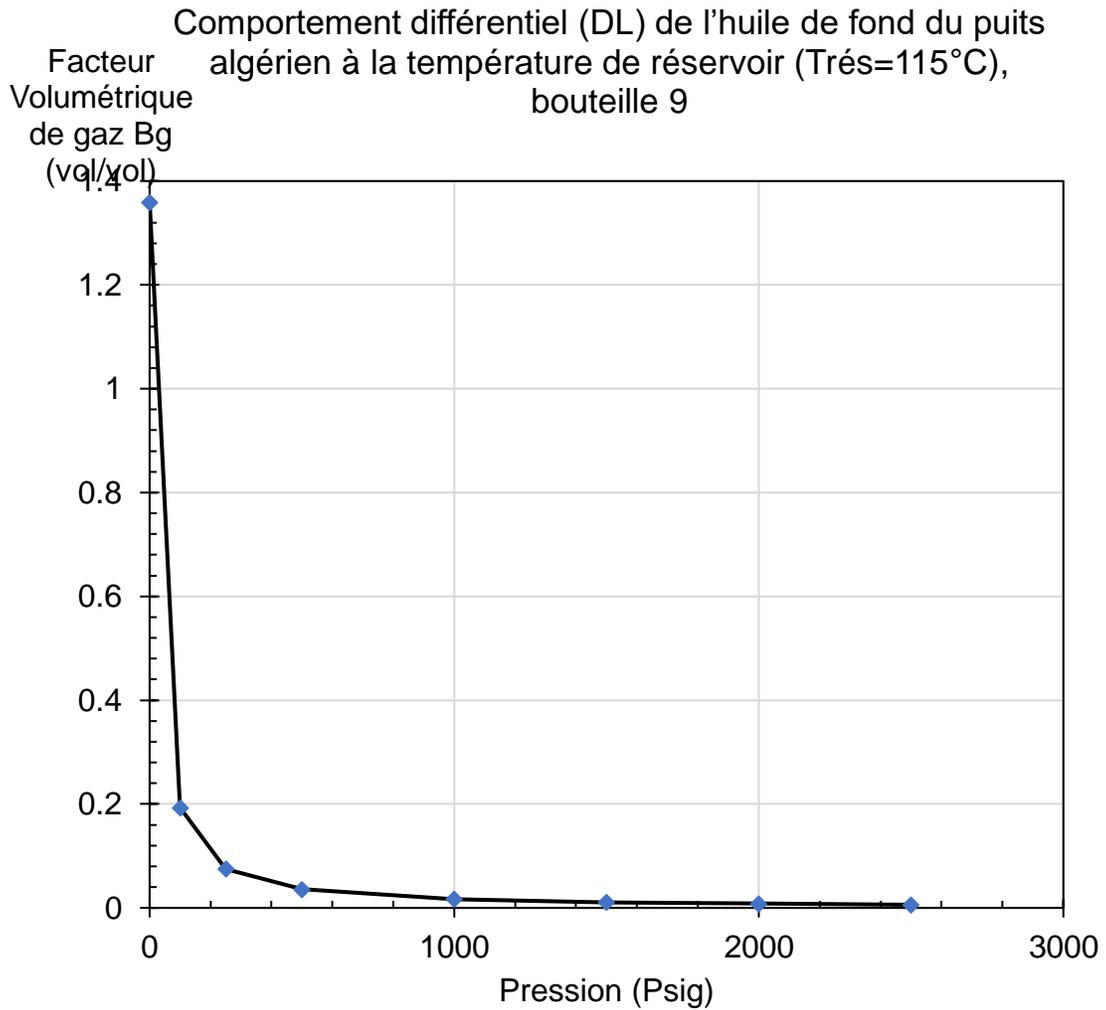


Figure 3.19: Masse volumique d'huile.



**Figure 3.20: Facteur volumétrique des gaz libérés Bg.**

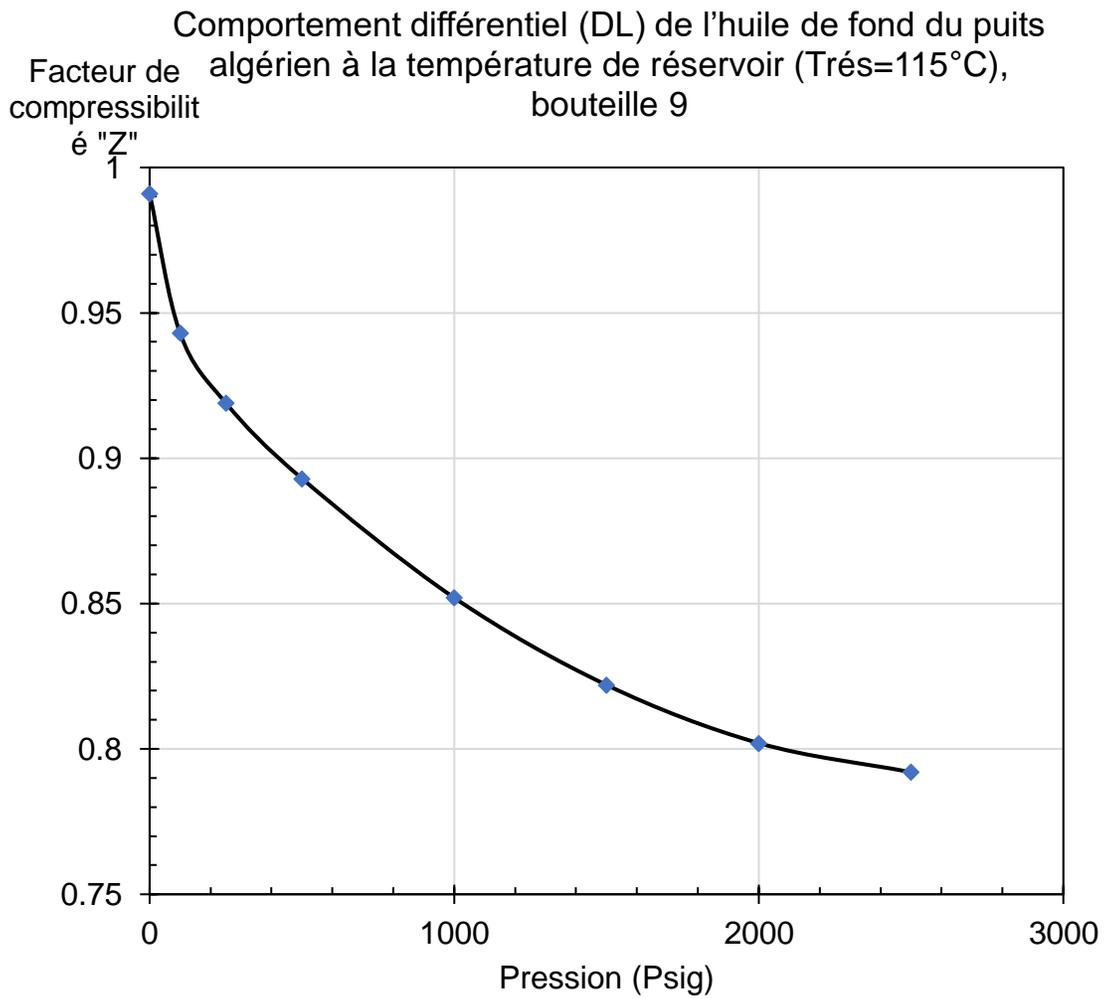
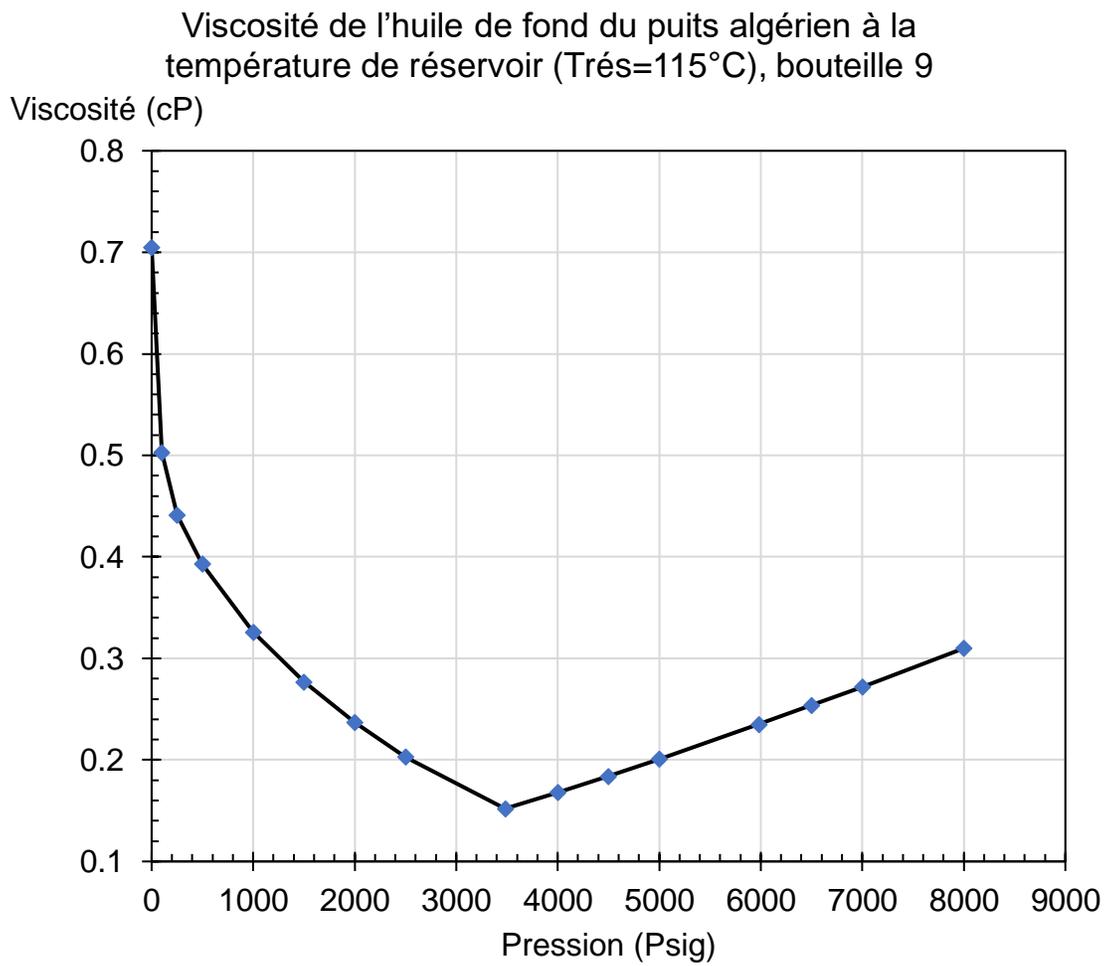


Figure 3.21: Facteur de compressibilité des gaz libérés.

**Tableau I.20** : Viscosité de l'huile de fond à  $T_{rés}=115$  °C, bouteille 9

Pression (Psig)		Viscosité (cP)
	8000	0.310
	7000	0.272
	6500	0.254
$P_{rés}$	5980	0.235
	5000	0.201
	4500	0.184
	4000	0.168
$P_{sat}$	3484	0.152
	2500	0.203
	2000	0.237
	1500	0.277
	1000	0.326
	500	0.393
	250	0.441
	100	0.503
	0	0.705

Figure 3. 22



**Figure 3.22: Viscosité de l'huile de fond.**

## Partie 2 : Étude flow assurance

### 3.7 Aperçu

Une étude du comportement de la partie solide, notamment les asphaltènes, dans l'échantillon de fond du puits a été menée dans le but d'investiguer sur les valeurs d'AOP (Asphaltene Onset Pressure) à trois températures différentes, à savoir  $T_{rés}$ , 90°C et 60°C. Par ailleurs, l'effet de l'injection du gaz sur la formation des asphaltènes a été investigué en déterminant les valeurs d'AOP à deux températures différentes après l'ajout d'un pourcentage molaire de 10% du gaz d'injection à l'huile de fond. Les bouteilles N°9 et N°8 ont été considérées dans cette partie de l'étude. Avant la détermination des valeurs d'AOP, l'échantillon de fond a été chauffé à la température considérée ( $T_{rés}$ , 90°C et 60°C).

En outre, des tests relatifs à la partie paraffines ont été effectués afin de déterminer certains paramètres clés, à savoir la température d'apparition des wax (WAT) et la teneur en paraffines (fraction massique wt%) dans dead oil du puits.

#### 3.7.1 Détermination d'AOP

Le comportement des asphaltènes dans l'échantillon de fond a été étudié en utilisant un système de détection des solides (SDS). Ce dernier se compose d'une cellule PVT de 400 cc, d'une caméra et d'un laser infrarouge.

L'échantillon de fond chauffé à la température considérée ( $T_{rés}$ , 90°C et 60°C) a été transféré vers le système SDS sous une pression de travail de 8000 Psi supérieure à la pression de réservoir.

Après la stabilisation de l'échantillon dans la cellule PVT, plusieurs tests de dépressurisation isothermes ont été réalisés pour détecter la pression de floculation des asphaltènes.

Les résultats du test de déplétion isotherme sont illustrés à travers les **Figures II.1 à II.3** pour les températures  $T_{rés}$ , 90°C et 60°C. En outre, le **Tableau II.1** montre les valeurs d'AOP associées à ces températures.

**Tableau 21: Valeurs expérimentales d'AOP pour les différentes valeurs de température.**

Température (°C)	AOP (Psig)
115	4500
90	4900
60	5500

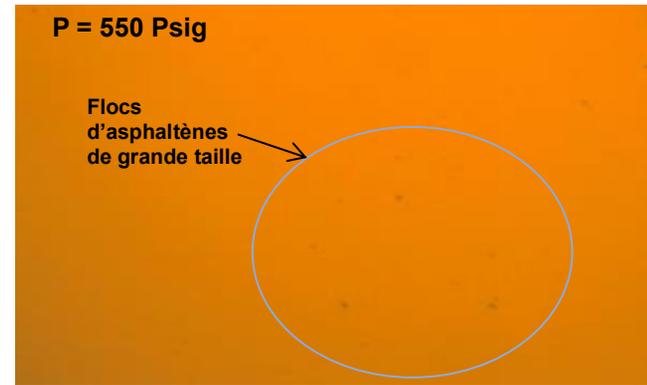
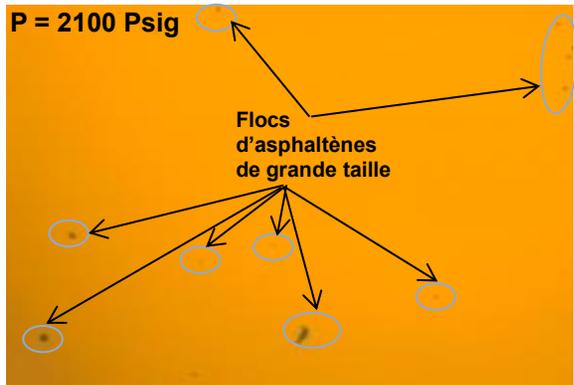
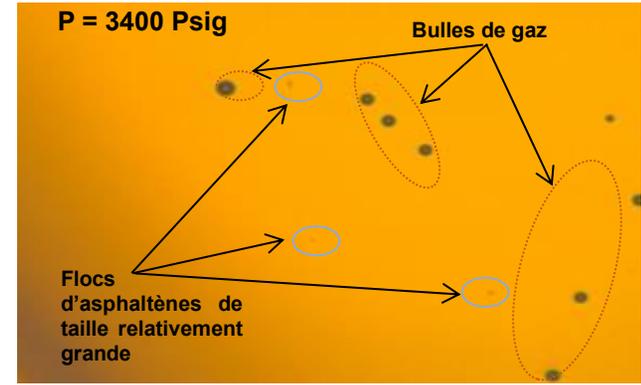
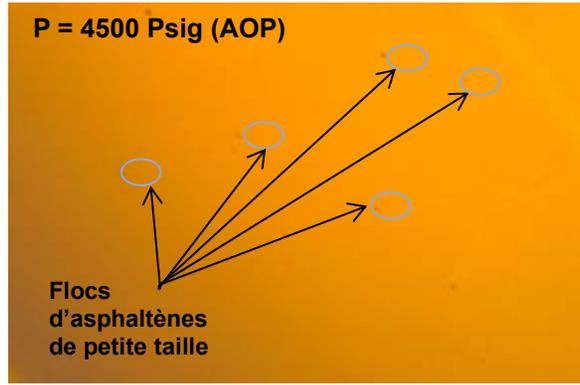


Figure 3.23: Visualisation des flocs d'asphaltènes en déplétion isotherme, T=Très.

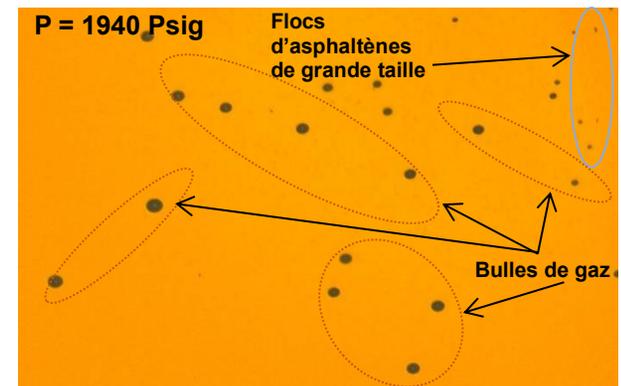
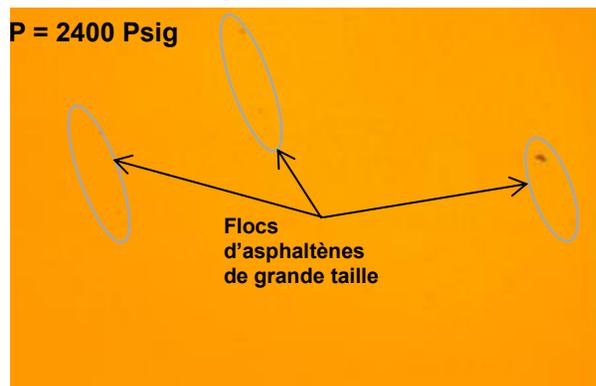
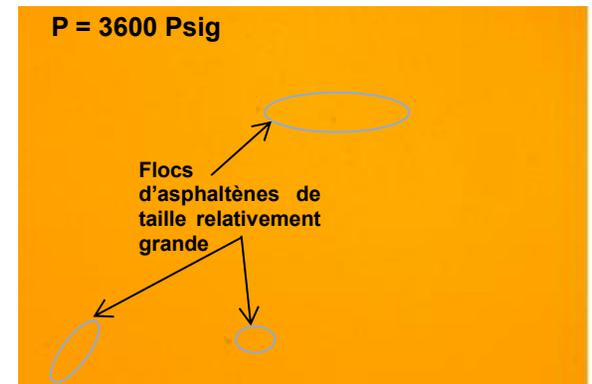
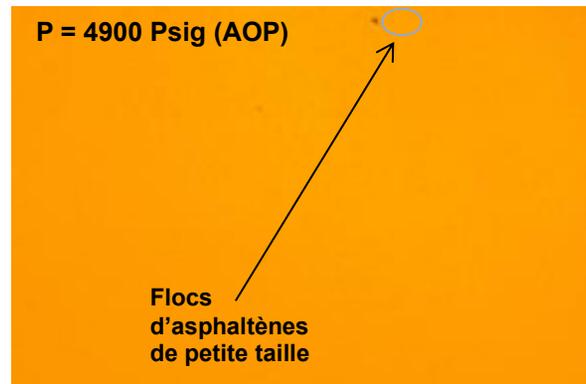
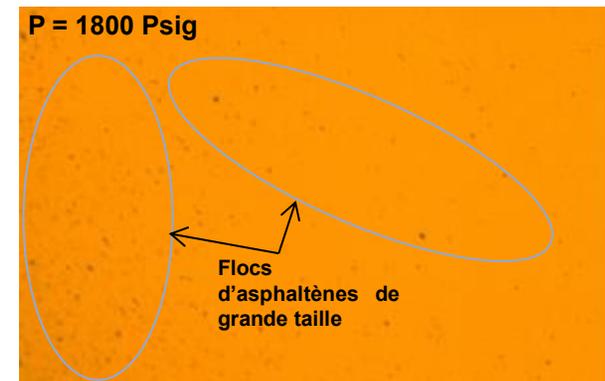
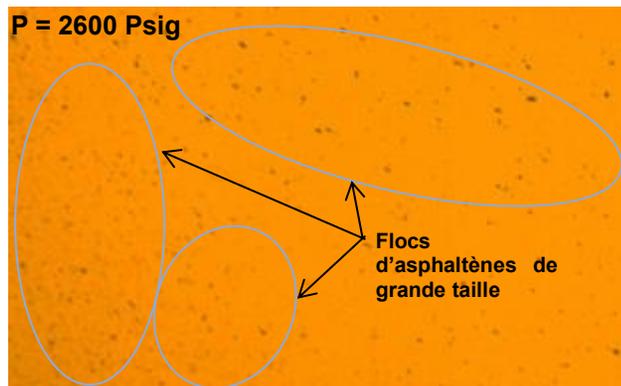
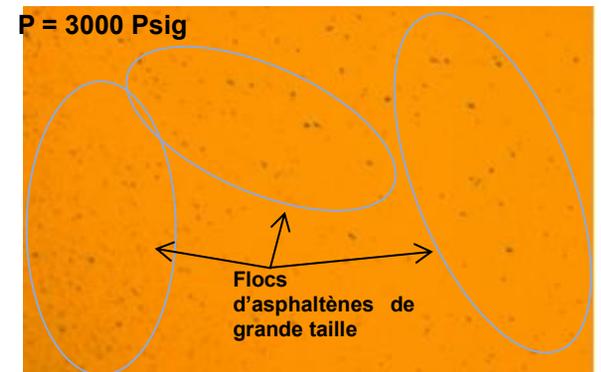
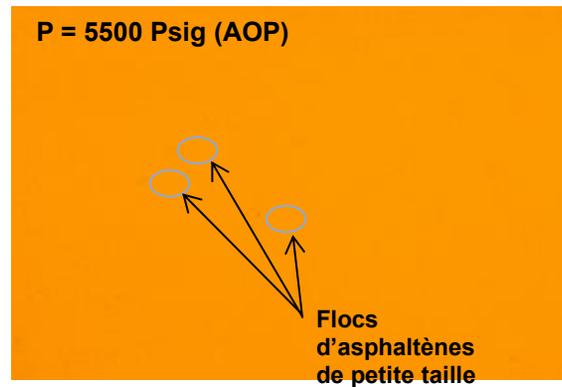


Figure 3.24.: Visualisation des flocs d'asphaltènes en déplétion isotherme, T=90 °C.



**Figure 3.25: Visualisation des floccs d'asphaltènes en déplétion isotherme,  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .**

D'après les résultats de déplétion isotherme, et pour le cas de la température de réservoir, les floccs d'asphaltènes commencent à se former à une pression de 4500 Psig, mais avec une intensité de distribution modérée. Le phénomène de floculation continue à se produire et les floccs d'asphaltènes s'agglomèrent au-dessus de la pression de bulle pour former des particules relativement grosses à des pressions plus basses. Pour les cas des températures 90°C et 60°C, les valeurs d'AOP obtenues après la déplétion isotherme correspondent à 4900 Psig et 5500 Psig, respectivement. En outre, le phénomène d'agglomération des particules d'asphaltènes pour former des floccs de tailles relativement plus grandes est de plus en plus visible pour les pressions plus basses.

A partir des résultats susmentionnés, on peut déduire que les valeurs d'AOP sont inversement proportionnelles aux valeurs de la température dans l'intervalle investigué, à savoir [60 115] °C.

Dans une autre étape du travail, l'effet de l'injection du gaz sur la formation des asphaltènes a été investigué en déterminant les valeurs d'AOP à deux températures différentes, notamment  $T_{rés}$  et 90°C après l'ajout d'un pourcentage molaire de 10% du gaz d'injection à l'huile de fond. Les compositions du gaz d'injection ont été déterminées par l'analyses chromatographiques en phase gazeuse. Les pourcentages molaires sont illustrés dans le **Tableau II.2**. Les résultats du test de déplétion isotherme à  $T_{rés}$  et 90°C après l'ajout de 10% du gaz d'injection à l'huile de fond sont illustrés à travers les **Figures II.4** et **II.5**. En outre, le **Tableau II.3** montre les valeurs d'AOP associées à ces cas.

**Tableau 22:Composition en pourcentage molaire du gaz d'injection.**

Bouteilles N°	1792	1790	1795
Composant	%Molaire gaz d'injection		
N <sub>2</sub>	2.160	2.142	2.187
CO <sub>2</sub>	1.774	1.661	1.794
C1	72.184	72.596	71.90
C2	20.380	20.357	20.449
C3	2.581	2.421	2.640
i-C4	0.158	0.147	0.162
n-C4	0.461	0.421	0.482
i-C5	0.075	0.065	0.081
n-C5	0.111	0.093	0.125
C6	0.064	0.047	0.082
C7	0.035	0.026	0.058
C8	0.012	0.010	0.026
C9	0.003	0.008	0.009
C10	0.002	0.006	0.005
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

**Tableau II.3.** Valeurs expérimentales d'AOP après l'ajout de 10% du gaz d'injection

Pourcentage molaire du gaz d'injection	Température (°C)	AOP (Psig)
10%	115	4680
	90	5110

D'après les résultats obtenus, nous avons remarqué que l'ajout de 10% du gaz d'injection a engendré une augmentation des valeurs d'AOP pour les deux températures considérées, notamment 115 °C et 90 °C. Cette augmentation est de l'ordre de 4% pour les deux températures (4% pour 115 °C et 4.28% pour 90 °C).

### 3.7.2 Analyse SARA

Dans le but d'identifier la stabilité des bruts, l'analyse SARA, qui consiste à fractionner le pétrole brut en quatre fractions : saturés, aromatiques, résines et asphaltènes, a été réalisée dans notre laboratoire par chromatographie liquide sur une colonne conformée à une méthode développée en interne. Les résultats obtenus sont rapportés dans le **Tableau II.4.**

**Tableau 23: Résultats de l'analyse SARA sur le brut de l'échantillon de fonds..**

Saturés (% mass)	Aromatiques (% mass)	Résines (% mass)	Asphaltènes (% mass)
75.02	16.22	8.69	0.07

Les résultats obtenus à partir de l'analyse SARA ont été exploités pour examiner le potentiel de dépôt d'asphaltène à partir du brut du puits. Dans ce but, l'indice d'instabilité colloïdale CII a été calculé. Cet indice est exprimé comme étant la somme des % massiques des asphaltènes et des saturés rapportée sur la somme des % massiques aromatiques et des résines :

$$CII = \frac{\text{Saturés} + \text{Asphaltènes}}{\text{Aromatiques} + \text{Résines}}$$

Si un brut a une valeur CII inférieure à 0.7, il est défini comme stable et si le CII est supérieur à 0.9, le brut est considéré comme instable. La valeur de CII du brut du puits est de 3.016 et cette valeur supérieure à 0.9. Pour une meilleure illustration, la **Figure II.8** montre la position de CII de ce brut par rapport aux différentes parties où le comportement est stable ou instable. La **Figure II.3** et la valeur de CII montrent que les asphaltènes sont instables dans le brut du puits.

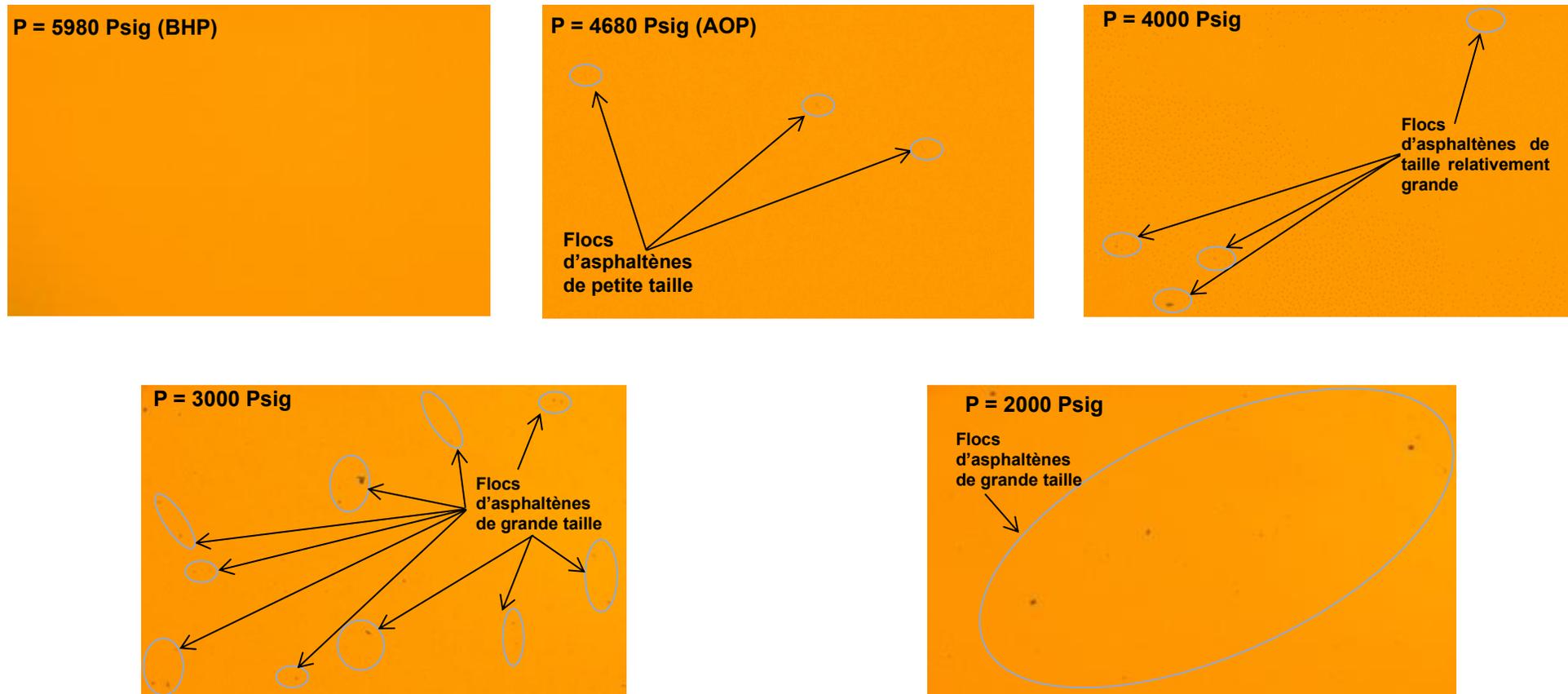
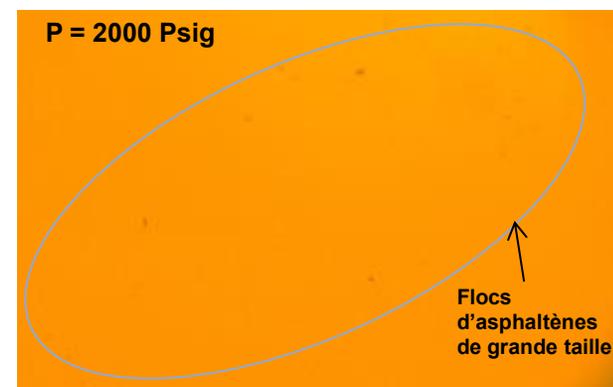
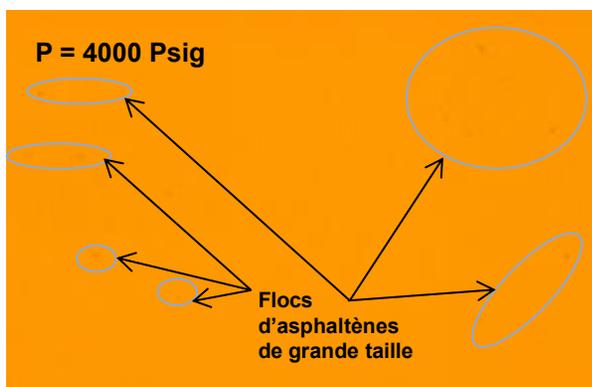
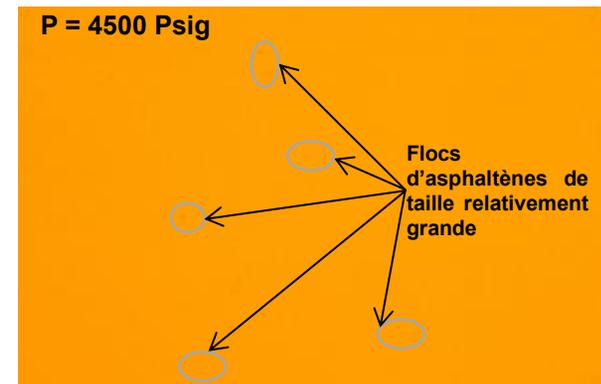
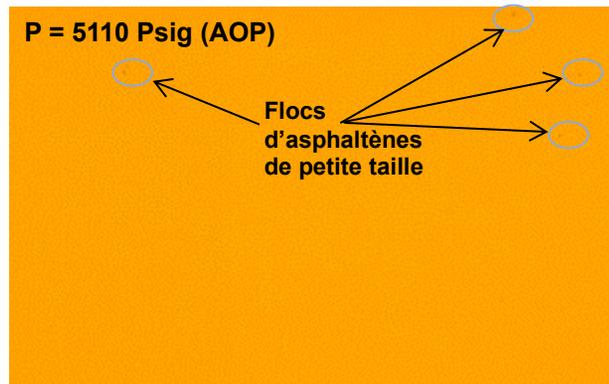
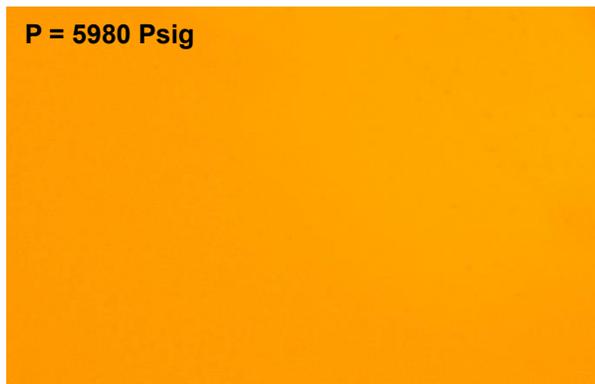
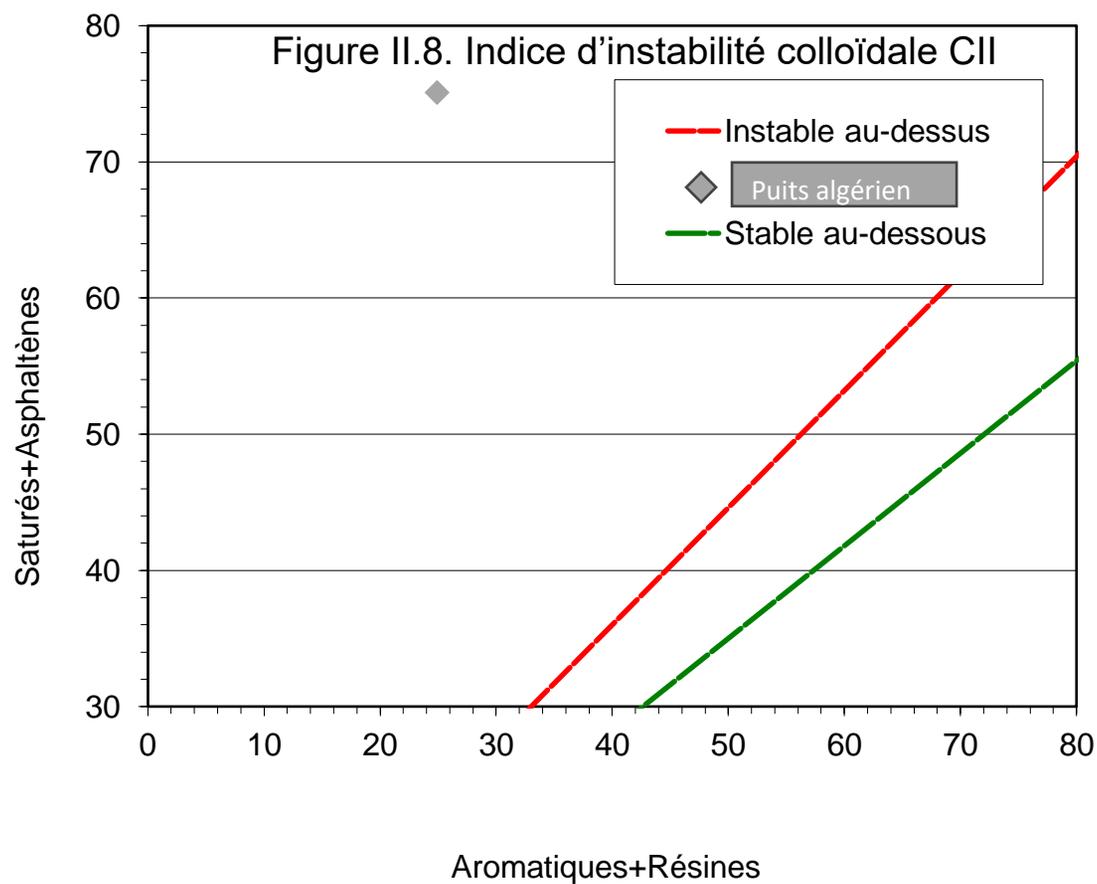


Figure 3.26: Visualisation des flocs d'asphaltènes en déplétion isotherme, T=Très après l'ajout de 10% du gaz d'injection.



**Figure 3.27: Visualisation des floes d'asphaltènes en déplétion isotherme, T=90 °C après l'ajout de 10% du gaz d'injection.**



**Figure 3.28:Indice d'instabilité colloïdale CII .**

Pour confirmer la déduction précédente relative à la stabilité des asphaltènes dans le brut du puits, une autre méthode d'investigation la plus connue et la plus utilisée pour évaluer le risque de précipitations d'asphaltène pendant la déplétion a été appliquée. Cette méthode est celle de Boer et al. Il s'agit d'une évaluation simple basée sur (1) la différence entre la pression du réservoir et celle du point de bulle, (2) la densité du

fluide du réservoir et (3) la saturation en asphaltène dans les conditions du réservoir. Cette approche est généralement résumée dans ce que l'on appelle le diagramme de "de Boer". Les régions instables et stables sont basées sur des calculs de sursaturation en asphaltène à l'aide du modèle Hirschberg. Une zone intermédiaire, étiquetée "Problèmes légers attendus" se trouve entre ces extrêmes. La **Figure II.9** montre la position du brut sur le diagramme de "de Boer". Comme illustré, le brut du puits sous les conditions actuelles se positionne dans la zone 2 où des problèmes légers sont attendus.

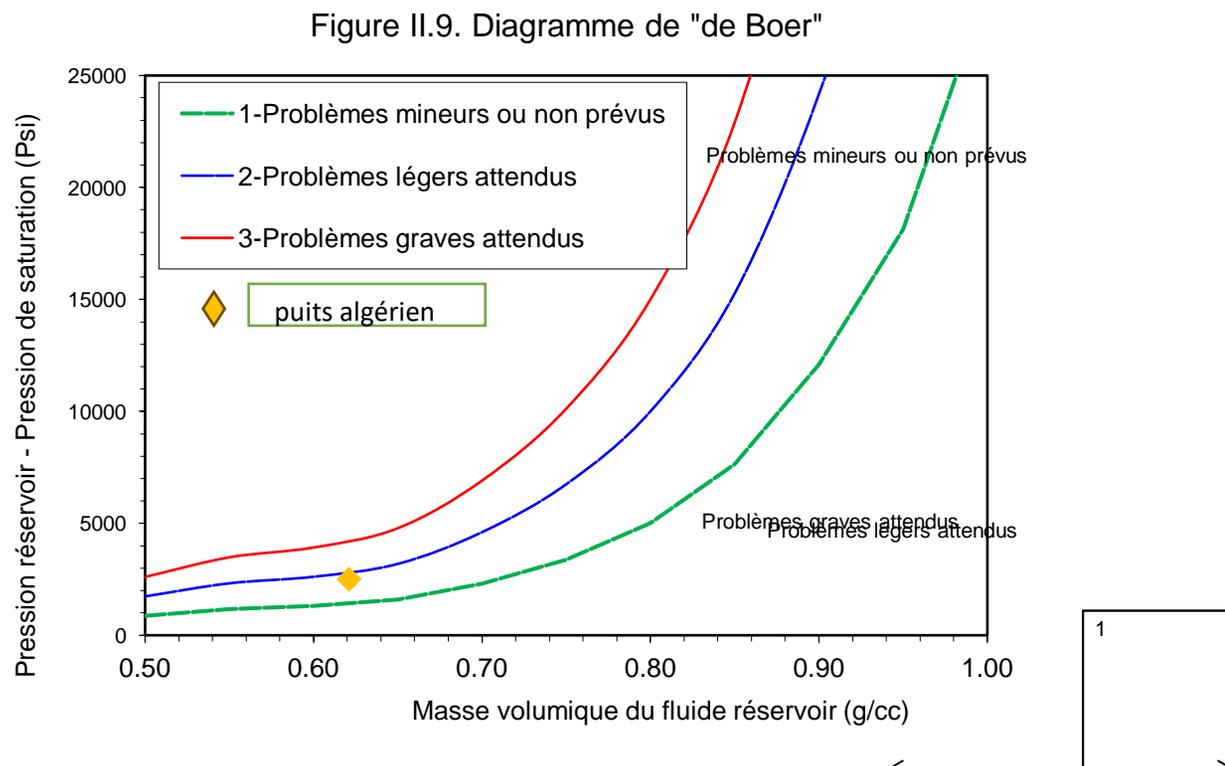


Figure 3.29: Diagramme de "de Boer".

### **3.7.3 Détermination du WAT et la teneur en paraffines dans dead oil**

Pour l'identification et la quantification de l'autre fraction organique indésirable susceptibles d'être contenues dans les bruts, notamment les paraffine, la norme UOP 46-64 a été appliquée pour la détermination de la teneur (%massique) en paraffines. En outre, la valeur de la température d'apparition des wax (WAT) a été déterminée en utilisant wax loop. Les résultats obtenus sont comme suit :

- Teneur en paraffines : 1.0%
- WAT : 19 °C

Les résultats d'identification et de quantification des teneurs en paraffines, ont montré que cette fraction indésirable est présente avec un pourcentage relativement notable dans le brut du puits. La combinaison des résultats de l'analyse SARA et ceux de la teneur en paraffine indique que le brut du puits a une forte tendance de provoquer un problème de dépôts organiques double, asphaltènes et paraffines. Le résultat de la détermination du WAT montre que ce paramètre n'est pas très élevé (20°C), d'où le risque de cristallisation des paraffines est envisageable en conditions hivernales.

**•Conclusion générale :**

L'étude de l'influence du gaz d'injection sur l'agglomération des asphaltènes montre l'existence d'un seuil de floculation. On remarque que pour un certain rapport gaz dissout huile et compte tenu de la pression du puits, les asphaltènes restent dispersés dans la solution pour une concentration molaire de gaz égale à 4.28% dans les conditions de notre réservoir et ce, dans toute la gamme de températures de l'expérimentation.

Il est à noter que, la présence dans le gaz d'injection de quantités même infimes de paraffines légères (C4 et plus) contribue à la floculation de ces composés.

En vue de la généralisation du procédé d'injection de gaz durant une phase future, la compagnie procèdera à des méthodes de récupération tertiaire où les puits injecteurs de gaz seraient considérablement importants, on assistera alors à un phénomène de déposition plus accrue, la totalité des forages sera exposée au problème de déposition qui conduira à long terme à une fermeture définitive des puits.

Plusieurs solutions alternatives peuvent être envisagées, parmi lesquelles:

- L'amélioration de la qualité du gaz injecté par l'élimination de la fraction contenant les paraffines légères (C4 et plus).
- Limitation du taux d'injection de gaz dans les puits producteurs d'huile afin de ne pas dépasser le seuil de floculation.
- Injection de surfactants dans le gisement pour éviter d'éventuelles percées de gaz
- L'injection des polymères utilisés comme isolants pour éviter la solubilisation des gaz dans l'huile.

## Références bibliographiques :

- [1] : P.Wuithier, "Le pétrole-Raffinage et génie chimique ", tome 1, Ed.Technip, 1972.
- [2] : encyclopédie universalis version 10.
- [3] : Miguel Rondon, Influence de la formulation physico-chimique et des propriétés interfaciales sur la stabilité des émulsions asphaltènes-eau-huile. Application à la déshydratation du pétrole, thèse de doctorat, académie de bordeaux, 2006.
- [4]: A. Wiehe, Liang K.S., *Fluide Phase Equilibria*, 117, 201, 1996.
- [5] : E.Y. Sheu And O.C. Mullins, *Asphaltenes, Fundamentals and Applications*; Eds. Plenum Press, N.Y. and London, 1995.
- [6]: Szewczyk V « Modélisation thermodynamique compositionnelle de la floculation des bruts asphalténiques » Technip, Paris (1997).
- [7] : Mullins, O.C., Sceu, E.Y., Hammani, A., Marshall, A.G., « *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleumomics*. 2007, XXI, P.669,
- [8]: J.D. Mclean, P.K.Kilpatrick, *Energy & Fuels*, 11, 570, 1997.
- [9]: J. S. Buckley, *Fuel Sci. Technol. Int.*, 14, 55, 1996.
- [10]: Driss DAFRI, Étude de la floculation des asphaltènes du Pétrole brut, THESE de DOCTORAT, UNIVERSITÉ PAUL VERLAINE – METZ, 2009.
- [11] : Herzogp, « Macrostructure des asphaltènes de pétrole brut en milieu naturel et en solution ». E. Technip(1999), Paris, france.
- [12] : O. León, E. Contreras, E. Rogel, G. Dambakli, J. Espidel, and S. Acevedo, *Fuels* 2001, 15, 1028-1032.
- [13] : A. Ortega-Rodríguez, S. A. Cruz, A. Gil-Villegas, F. Guevara-Rodríguez, and C. LiraGaleana. *Energy & Fuels*, 17, 1100, 2003.
- [14] : C. Pierre, L. Barré, A. Pina and M. Moan, *Oil Gas Sci. Technol.*, 59 (5), 489, 2004.
- [15] : R.M. Murzakov, Z.I. Sabanenkov and Z. I. Syunyaev, *Khim. Tekhnol.T opl. Masel.*,10, 40,1981.
- [16] : H. R Lian and T. F. Yen, *Fuel*, 73 (3), 423, 1994.
- [17] : L. Goual and A. Firoozabadi, *AIChE journal*, 50(2), 470, 2004.
- [18] : S.Andersen, K. Birdi; *Journal of Colloid Interface Sci.*, ,142 (2), 497, 1991.
- [19]: Speight J.G, *Alberta Res. Conc. Inf. Ser.*, (1978), 81, 32
- [20] :Roumania Petrova- Bensalem ``Etude des propriétés d'écoulement des Bruts Asphalténiques en Milieu Poreux``
- [21] : Pfeiffer. J. P, Saal. R. N. J, *J. Phys. Chem.*, (1944), 44, 139.
- [22] : DN. Madge, W. N. Garner., *Minerals Engineering* 20 (2007).387-394;
- [23] : DN. Madge, W. N. Garner., *Minerals Engineering* 20. 387-394, 2007.
- [24] : Oliver C. Mullins,\**Energy&fuel*, 2012Amerecain Chemical Society, 3987-3988  
Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model April 18, 2012.
- [25]: Bouquet M., Roussel J.C., Neff B. Round Robin Test for Aromaticity Measurement of Heavy ends of Petroleum by Carbon-13 and Proton Nuclear Resonance, Symposium on Characterization of Heavy Crude Oils and Petroleum Residues, June 25-27, Ed. Technip, Paris, 322-328, 1984.
- [26]: Dereppe J.M., Moreaux C., Castex H., Analysis of asphaltenes by carbon and proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Fuel*, 57, 435-441, 1975.
- [27]: Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G., Garcia J. A, Tenorio E., Torres A. Extraction and Characterization of Asphaltenes from Different Crude Oils and Solvents, *Energy and Fuels*, 16, 1121-1127, 2002.
- [28]: Szewczyk V. Modélisation thermodynamique compositionnelle de la floculation des

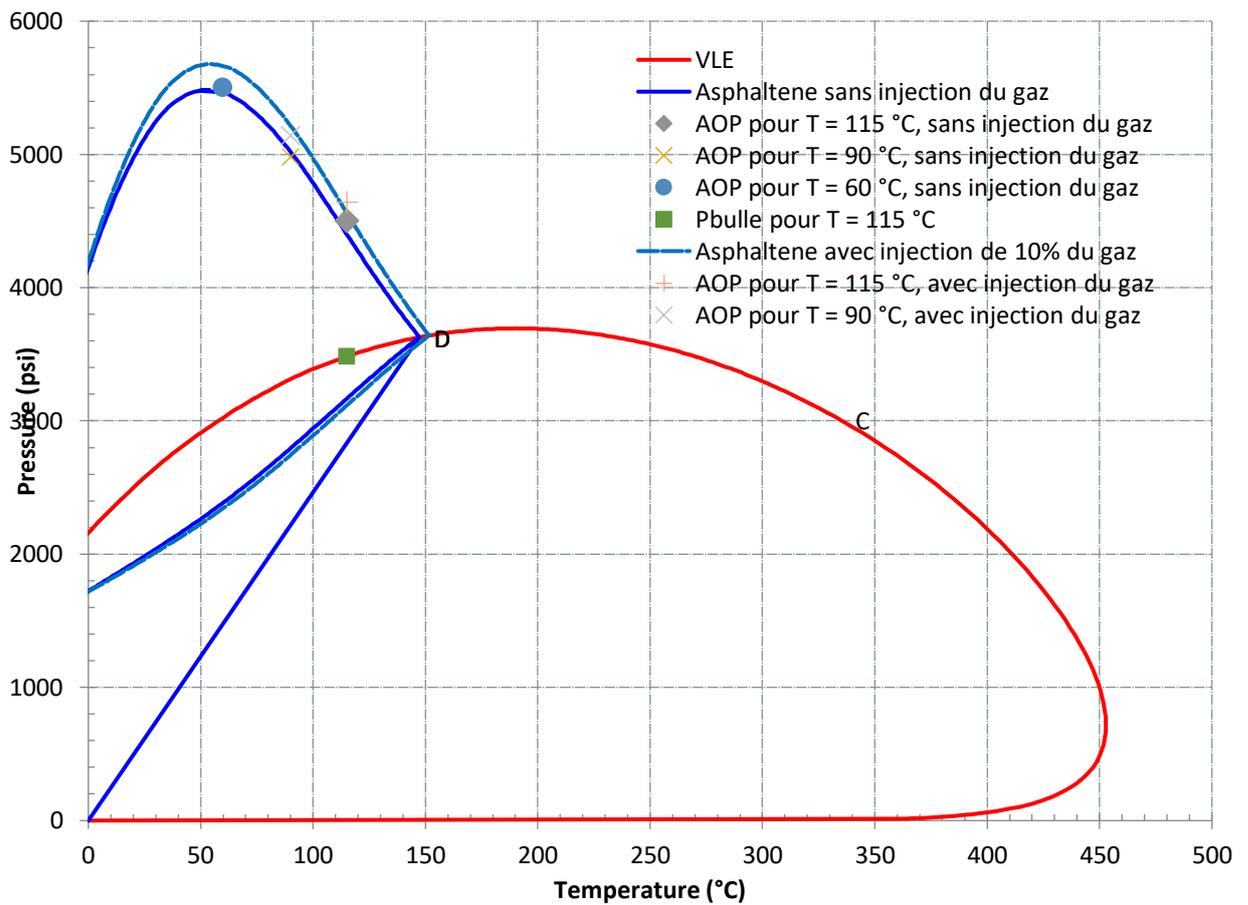
- bruts asphalténiques, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1997.
- [29] : Speight. J. G.R.B, Trowbridge. T. D, Fuel, (1984), 63, 612-620.
- [30] : Kim, S.T., Boudh-Hir, M.E., Mansoori G.A., The role of asphaltene in wettability reversal. Proc. Annu. Conv., Soc. Pet. Eng. (paper SPE 20700) 1990.
- [31] : 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.
- [32] : B. Benayada, Z. Rahmani, Applied Energy 64 (1999) 379 – 385.
- [33] : Corbett. L.W, Petrossi.U, Ind. and Eng. Chem., (1978), 17(4) , 342-346.
- [34] : Carnahan, N. F., J. L. Salager, R. Anton, and A. Davila, Energy & Fuels 1999, 15(2), 309.
- [35] : Mohamed, R. S., Loh, W., Ramos, A. C., Energy & Fuels, 1999 13 (2) 323-327.
- [36]: Hussam H. Ibrahim, Raphael O. Idem, Fuel 84 (2005) 311-314.
- [37]: Christian Stachowiak, Jean-Romain Viguie, Jean-Pierre E. Grolier,, and Marek Rogalski, Langmuir 2005, 21, 4824 – 4829.
- [38] : Boduszynski M. M., Energy Fuels, 2, 597, (1988).
- [39] : Mohamed R. S., Ramos A. C. S. and Loh W., Energy Fuels, 13, 323,( 1999).
- [40]: Sheu E.Y. Petroleum Asphaltenes – Properties, characterization, and issues. Energy & Fuels, 16: 74-82 ,(2002).
- [41]: Rogacheva O. V., Gimaev R. N., Gudaidullin V. Z. and Danil'yan T. D., Colloid. J.USSR, 42, 490, (1980).
- [42]: Hotier G and Robin M, Rev. I FP, 38 (1), 101, (1983).
- [43]: Leontaritis K. J and Mansoori G. A, SPE international symposium on oil field chemistry, San Antonio,Texas, Feb. 4-6, paper n°16258, (1987).
- [44]: Hansen C. M, « Hansen solubility parameters », a user's hand book, CRC press, (1999).
- [45]: Park S. J and Mansoori G. A, Energy Source, 10,109 , (1988).
- [46]: FARAOUN Abbassia ; Mémoire de Majister. Ecole doctorale : Structure, Propriétés et Réactivité des Systèmes Moléculaires. « Inhibition de la précipitation des asphaltènes du pétrole Algérien : Mise en évidence par spectrophotométrie UV-visible ». Soutenu le (28/06/2012).
- [47] : Abedi S. J, Seyfaie S, Shaw J. M, Petroleum Science and Technology,16, 209, (1998).
- [48] R.S. Varma, V.V. Namboodiri, Chem. Commun. (2001) 643;
- [49] P. Bonhote, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, Inorg. Chem.35 (1995) 1168
- [50] N. Karodia, S.Guise, C. Newlands, J.A. Andersen, Chem. Commun. (1998) 2341;
- [51] F.H. Hurley, T.P. Wier, J. Electrochem. Soc. 98 (1951) 203.
- [52] G. Robinson, R.A. Osteryoung, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 323.
- [53] Y Chauvin, H. Olivier, Chem tech 25 (1995) 26.
- [54] G.W. Parshall, J. Am. Chem. Soc. 94 (1994) 8716
- [55] C.Chiappe, D. Pieraccini, J. Phys. Org. Chem. 18 (2005) 275
- [56] A.S. Larsen, J.D. Honbery, F.S. Tham, C.A.Reed, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 7264
- [57] L.C. Branco, J.N. Rosa, J.J. Moura Ramos, C.A.M. Afonso, Chem. Eur. J. 8 (2002) 3671
- [58] S.V. Dzuba, R.A. Bartsch, Chem. Phys. Chem. 3 (2002) 161.
- [59] 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. Phy. Chem. 1984, 88, 2614-2621
- [60] A. Noda, K.Hayamizu, M. Watanabe, J. Phys. Chem, B 105 (2001) 4603
- [61] J. Fuller, R.T. Carlin, R.A. Osteryoung, J. ElectroChem. Soc. 144 (1997) 3881
- [62] S. Chun, S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, M. Adams, Anal. Chem. 73 (2001) 3737

- [63] A. SurcaVuk, V. Jovanovski, A. Pollet-Villard, I. Jerman, B. Orel, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 126-135. Références bibliographiques 214.
- [64] M. Jayakumar, K.A. Venkatesan T.G. Srinivasan, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 2794-2801.
- [65] A.B. Meewen, H.L. Ngo, K. Lecompte, J.L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1684.
- [66] Di Wei, Ari Ivaska, *Analytica Chimica Acta* 607 (2008) 126-135
- [67] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal.A*182–183 (2002) 419–437.
- [68] 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.
- [69] P.A.Z. Suarez, J.E.L. Dulus , S. Einloft, R.F. De.Souza, J.Dupont, *Inorg.Chim, Acta* 255 (1997) 207
- [70] A.L. Monteiro, F.K. Zinn, R.F. De Souza, J. Dupont, *Tetrahedron : Assymetry* 8 (1997) 177 .
- [71] 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.
- [72] Rantwijk, F., Lau, R.M., Sheldon, R.A.., *Biocatalytic transformations in ionic liquids. Trends Biotechnology.* 21 (2003), 131–138.
- [73] Pandey, S., *Analytical application of room-temperature ionic liquids: a review of recent efforts. Anal. Chem. Acta* 556 (2006), 38–45.
- [74] : Hammami A, Ferworn K.A, and Nightswander J.A, *Petroleum Science and Technology*,16, 227( 1998).
- [75]: Kokal S. L , Najman J, Sayegh S. G and George A. E , *Can J. Petroleum Technology*, 31 (4), 24,( 1992).
- [76]: Zou X. Y, « Selective Removal of Inorganic Fine Solids, Heavy Metals and Sulfur from Bitumen /Heavy Oils”, thèse de doctorat, Université de Toronto, (2003).
- [77]: Hu Y. F and Guo T. M, *Fluid Phase Equilibria*, 192, 13, (2002).
- [78]: Stachowiak C, Viguie J. R, Grolier J.P and Rogalski M., *Langmuir*, 21, 4824, (2005).
- [79]: Porte G, Zhou H, Lazzeri V, *Langmuir*, 19, 40, (2003).
- [80]: Yarranton H. W and Masliyah J. H, *AIChE journal*, 42, 35, (1996).
- [81]: Ramos A.C.S, Delgado C.C, Mohamed R.S, Almeida V.R and Loh W, *Petrol. Sci. Tech*,17, 877 , (1999).
- [82]: Pan H. and Firoozabadi A., *SPE, Annual Technical Conference and Exhibition, San Antonio, Texas,* (1997).
- [83]: Hu Y. F. and Guo T. M., *Fluid Phase Equilibria*, 192, 13,(2001).

## ANNEXE : 01

« L'enveloppe de phase »

Figure Ann1. L'enveloppe de phase<sup>1</sup>



<sup>1</sup> L'enveloppe de phase a été générée en utilisant le logiciel multflash après la calibration de l'EOS et en utilisant les différentes valeurs expérimentales d'AOP.

## ANNEXE : 02

« Composition de la bouteille N°4 qui est non valide »

Tricosanes	1.34
Tetracosanes	1.24
Pentacosanes	1.19
Hexacosanes	1.06
Heptacosanes	1.01
Octacosanes	0.94
Nonacosanes	0.90
Triacotanes	0.84
Hentriacotanes	0.80
Dotriacotanes	0.74
Tritriacotanes	0.72
Tetratriacotanes	0.71
Pentatriacotanes	0.68
Hexatriacotanes	0.04

Tableau Ann2 . Composition de la bouteille N°4 qui est non valide <sup>1</sup>

<b>Component</b>	<b>Weight%</b>
Methane	0.00
Ethane	0.03
Propane	0.15
i-Butane	0.09
n-Butane	0.56
Neo-Pentane	0.01
i-Pentane	0.88
n-Pentane	1.27
Hexanes	4.60
M-Cyc-Pentane	0.86
Benzene	1.09
Cyclohexane	0.44
Heptanes	7.90
M-Cyc-Hexane	1.06
<b>Toluene</b>	<b>5.39</b>
Octanes	7.69
E-Benzene	1.54
M/P-Xylene	5.94
O-Xylene	2.08
Nonanes	4.78

124TM-Benzene	2.69
Decanes	7.59
Undecanes	5.40
Dodecanes	3.82
Tridecanes	3.17
Tetradecanes	2.71
Pentadecanes	2.70
Hexadecanes	2.40
Heptadecanes	2.16
Octadecanes	2.04
Nonadecanes	1.97
Eicosanes	1.68
Heneicosanes	1.60
Docosanes	1.50

<sup>1</sup> La bouteille N°4 est jugée non valide à cause de sa composition qui contient un taux élevé de toluène.

