

## **ملخص**

تم تحضير سلفونات النفط باستعمال قطفتان نفطيتان كمواد اولية . تتميز هذه الاخيرة بتفاوت في طول السلسلة الهيدروكربونية ونسبة المواد العطرية التي تدخل في تكوين القطعة النفطية. تم تمييز المواد ذات النشاط السطحي المحضر بتحديد بعض خصائصها كالتركيز الغوري الحرج. الانحلالية...وفي الاخير جربنا هذا مؤثر سطحي في ازالة ترسب الاسفلتان حيث اثبت فعاليتها بنسبة 84.21 بالمئة .

## **ABSTRACT**

The petroleum sulfonates were prepared by direct sulfonation of two fractions which differ by aromatic compounds content and the length of carbon chains. The synthesized surfactants were characterized by spectroscopic techniques (UV, FTIR) and by critical micelle concentration (CMC), and solubility.

Finally an efficiency of 84.21% is obtained using a TA GO in the inhibitor of asphaltene precipitation.

## **RESUME**

Des sulfonates de pétrole ont été préparé par sulfonation directe de deux coupes pétrolières (gaz oil lourd et kérosène) qui diffèrent par leurs teneurs en composé aromatiques et les longueurs des chaines hydrocarbonées. Les tensioactifs synthétisés ont été caractérisés par les méthodes spectroscopiques tels que FTIR et UV et par détermination des paramètres physico-chimiques tels que : la concentration micellaire critique et la solubilité dans l'eau. Cette caractérisation a confirmé la sulfonation.

Enfin, le tensioactif synthétisé a été testé comme inhibiteur de la précipitation des asphaltènes avec une efficacité de 84.21% pour le TAGO.

## ***LISTE DES TABLEAUX***

Tableau I.1 : Pouvoirs prédominants et domaines d'applications par types de surfactants

Tableau I. 2 : Comparaison des différentes performances des agents de sulfonation.

Tableau I. 3 : Fréquences d'absorbances dans l'IR de quelques groupements organiques.

Tableau II. 1 : modèles de structure proposées des Asphaltènes.

Tableau III. 1 : les principaux produits chimiques.

Tableau IV. 1 : Paramètres physico-chimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières.

Tableau IV. 2 : Tableau qui résume les résultats de rendement de la synthèse.

Tableau IV. 3 : Les longueurs d'onde du maximum d'absorption des produits synthétisés.

Tableau IV. 4 : Types de liaisons et nombres d'ondes correspondants aux groupements dans les sulfonâtes de pétrole.

Tableau IV. 5 : Les résultats de la CMC (Concentration Micellaire Critique).

Tableau IV. 6 : Solubilités des différents tensioactifs dans l'eau pure.

Tableau IV. 7 : Effet d'inhibition par GO<sub>(Oléum)</sub> « Eau ».

Tableau IV. 8: Effet d'inhibition par GO<sub>(Oléum)</sub> « Reformat ».

## ***LISTES DES FIGURES***

Figure I. 1 : Représentation schématique d'un tensioactif.

Figure I. 2 : Exemple d'agent de surface Anionique.

Figure I. 3 : Exemple d'agent de surface Non ionique.

Figure I. 4 : Exemple d'agent de surface Cationique.

Figure I. 5 : Exemple d'agent de surface Amphotères.

Figure I. 6 : Production mondiale par types de surfactants.

Figure I. 7 : Détermination de la CMC par mesure de tension superficielle.

Figure I. 8 : différentes formes de micelles.

Figure I. 9 : Spectre UV d'un tensioactif commercial SDS.

Figure II. 1: Les différentes fractions du pétrole.

Figure II. 2 : Exemple d'une canalisation bouchée partiellement par un dépôt d'asphaltènes.

Figure II. 3: Schéma représentant une micelle (résine/ asphaltène) dans le pétrole brute.

Figure II. 4 : Schéma représentant l'effet de tensioactif comme inhibiteur de la précipitation des asphaltènes.

Figure III. 1 : Le montage expérimental adopté pour la réaction de sulfonation.

Figure III.2 : Les étapes de préparation des sulfonâtes de pétrole

Figure IV. 2 : Spectre IR du tensioactif de gasoil lourd.

Figure IV. 3 : Spectre IR du tensioactif de kérosène.

Figure IV. 4 : Les variations des conductivités en fonction des concentrations en tensioactifs synthétisés.

Figure IV.5. Effet d'inhibition des asphaltènes par le TA GO.

## ***SYMBOLES ET ABREVIATIONS***

CMC : Concentration Micellaire Critique.

FTIR : Infrarouge à Transformée de Fourier.

SDS : Sodium Dodecyl Sulfate.

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse.

CPL : Chromatographie en Phase Liquide.

ndPa : Indice de réfraction ( $n_D^{20}$ ), la densité ( $d_{20}^4$ ) et le point d'aniline (Pa).

Xar : La teneur en composé aromatiques.

Xnp : La teneur en composé naphténiques.

Xpf : La teneur en composé paraffiniques.

TA KE : Tensioactif à partir de la coupe Kérosène.

TA GO : Tensioactif à partir de la coupe Gasoil lourd.

## ***SOMMAIRE :***

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Introduction Générale</b> .....                                 | 1  |
| <b>I. Les Agents de surface</b> .....                              | 3  |
| I. 1. Historique.....                                              | 3  |
| I. 2.Définition des tensioactifs ou surfactants .....              | 3  |
| I. 3. La structure chimique et classification des surfactants..... | 4  |
| I.4. Caractéristiques des agents de surface.....                   | 8  |
| I.4. 1. L'adsorption aux interfaces.....                           | 8  |
| I .4. 2. Tension de surface.....                                   | 8  |
| I.4. 3. Concentration micellaire critique (CMC).....               | 8  |
| I.4. 4. Le pouvoir solubilisant.....                               | 10 |
| I.4. 5. Le pouvoir mouillant.....                                  | 10 |
| I.4. 6. Le pouvoir dispersant.....                                 | 10 |
| I.4. 7. Le pouvoir émulsionnant.....                               | 10 |
| I .4. 8. Le pouvoir moussant.....                                  | 11 |
| I.4. 9. Le pouvoir détergent.....                                  | 11 |
| I. 5. Domaines d'applications des agents de surfaces.....          | 11 |
| I.5. 1. Secteur de la détergence.....                              | 11 |
| I.5. 2. Secteur de la cosmétique.....                              | 12 |
| I.5. 3. Secteur industriel.....                                    | 12 |
| I. 6. La réaction de sulfonation.....                              | 12 |
| I. 6. 1. La substitution électrophile aromatique.....              | 13 |
| I.6. 2. Mécanisme de la sulfonation.....                           | 13 |
| I.6 .3. Les agents de sulfonation.....                             | 14 |
| I.7. Les sulfonâtes de pétrole.....                                | 15 |

|                                                                                                    |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>II. Les Asphaltènes</b> .....                                                                   | 19 |
| II.1 Définitions des Asphaltènes.....                                                              | 20 |
| II.2. Précipitation des Asphaltènes.....                                                           | 22 |
| II. 3. Méthodes utilisées pour inhiber la précipitation des asphaltènes.....                       | 22 |
| II. 3. 1 Raclage mécanique.....                                                                    | 22 |
| II. 3. 2. Revêtement du tube.....                                                                  | 22 |
| II. 3. 3. Utilisation des vibrations mécaniques par ultrasons.....                                 | 22 |
| II. 3. 4. Utilisation de solvants aromatiques.....                                                 | 22 |
| II. 3. 5. Addition d'inhibiteurs et dispersants.....                                               | 23 |
| II.4. Le problème d'Asphaltène à Hassi Messaoud.....                                               | 25 |
| <b>III. Matériels et méthodes</b> .....                                                            | 26 |
| III. 1. Introduction.....                                                                          | 26 |
| III. 2. Synthèse des surfactants anioniques.....                                                   | 26 |
| III. 2. 1. Matières premières et réactifs.....                                                     | 26 |
| III. 2. Caractérisations des coupes pétrolières.....                                               | 27 |
| a. Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures.....                                     | 27 |
| b. Mesure de la densité .....                                                                      | 27 |
| c. Mesure de point d'aniline .....                                                                 | 28 |
| d. Indice de réfraction.....                                                                       | 28 |
| III. 3. Synthèse des sulfonâtes de pétrole par sulfonation directe des coupes pétrolières<br>..... | 28 |
| a. Description du montage expérimental .....                                                       | 28 |
| b. Etapes de préparation des sulfonâtes de pétrole .....                                           | 29 |
| III. 4. Caractérisation des tensioactifs synthétisés.....                                          | 31 |
| a. Spectroscopie UV.....                                                                           | 31 |
| b. Spectroscopie IR .....                                                                          | 31 |
| c. Détermination de la Concentration Micellaire Critique (CMC) .....                               | 31 |

|                                                                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| d. Détermination de la solubilité.....                                                                                    | 31        |
| III. 5. Extraction des asphaltènes.....                                                                                   | 33        |
| <b>IV. Résultats et discussion .....</b>                                                                                  | <b>34</b> |
| IV.1. Caractérisations des coupes pétrolières.....                                                                        | 34        |
| a. Détermination des teneurs en familles d'hydrocarbures .....                                                            | 34        |
| IV. 2. Caractérisation des tensioactifs synthétisés .....                                                                 | 34        |
| a. Calcul du rendement.....                                                                                               | 34        |
| b. Analyses par spectroscopie ultraviolet .....                                                                           | 36        |
| c. Analyses par spectroscopie IR .....                                                                                    | 36        |
| d. Détermination de la CMC .....                                                                                          | 38        |
| e. Solubilité .....                                                                                                       | 39        |
| IV. 3. Application : utilisation des sulfonâtes de pétrole pour l'inhibition de la précipitation<br>des asphaltènes ..... | 41        |
| <b>Conclusion générale.....</b>                                                                                           | <b>42</b> |
| Références bibliographiques                                                                                               |           |
| Annexe                                                                                                                    |           |



## ***Introduction Générale :***

Le marché mondial des tensioactif dépasse les 15 millions de tonnes dont les tensioactifs anioniques représentent plus de la moitié ; les tensioactifs non ioniques, sur le plan du tonnage, sont moins importants mais rassemblent une variété bien plus large d'espèces chimiques.

La dualité de structure que présentent les tensioactifs est à l'origine de leur activité de surface, de leur micellisation et de leurs capacités de solubilisation qui rendent possibles leurs multiples applications (détergence, émulsification, dispersion, agent de moussage...) bien que l'application la plus connue est la détergence.

"Sans les tensioactifs, nous serions complètement désarmés devant 90 % des problèmes industriels" affirme Pierre Gilles de Gennes [1] ; en effet, les activités concernées par l'usage des tensioactifs sont innombrables. Tous les secteurs industriels y font appel, que ce soit en tant que matière première, essentielle dans la formulation tel que le domaine de la détergence et cosmétique, ou en tant que produit auxiliaire de fabrication comme c'est le cas dans l'industrie du textile, cuir, peinture, pétrole... etc. Des applications aussi diverses nécessitent une grande variété d'agents de surface. La nature et la structure des tensioactifs sont donc modulées en fonction de l'application visée.

Parmi ces applications, les tensioactifs, principalement les sulfoniques, ont montré une efficacité remarquable dans l'industrie pétrolière pour la récupération assistée du pétrole et dans l'inhibition de la précipitation des asphaltènes [2].

En effet, les asphaltènes sont connus par leur faculté à s'associer en solutions ; une association qui gêne les opérations de transport du pétrole et dérivés puisqu'elle conduit à la formation de dépôts qui causent dans la plupart des cas le bouchage et l'obstruction des tubings. Dans la plupart des cas le recours aux moyens mécaniques et principalement le grattage est la solution qui cause d'énormes pertes économiques puisqu'elle nécessite un arrêt de production pendant plusieurs jours.

D'autres solutions préventives par injection de tensioactifs qui permettent le maintien en suspension des asphaltènes seraient les moyens les plus efficaces économiquement mais conditionnées par le coût des dispersants injectés.

C'est dans ce contexte que se situe notre étude dont le but principal est la synthèse des tensioactifs à partir de coupes pétrolières Algériennes et tester leur efficacité en tant que dispersants des asphaltènes.

Ce présent mémoire est structuré comme suit :

Nous avons entamé ce travail par une revue bibliographique qui rappelle les connaissances théoriques sur les tensioactifs, leurs usages et la synthèse des sulfonates de pétrole et en deuxième lieu des rappels sur les asphaltènes et problèmes de dépôt.

Dans la deuxième partie, le matériel, les méthodes de synthèse des tensioactifs et les techniques de caractérisation sont détaillées et les résultats obtenus détaillés.

L'application des composés sulfoniques synthétisés pour la mise en suspension des asphaltènes sur une fraction lourde du pétrole et les résultats obtenus seront présentés dans une troisième partie.

Enfin, cette étude est achevée par une conclusion générale et les perspectives à envisager pour la continuité dans cet axe.

## ***I. Les Agents de surface***

### ***I. 1. Historique :***

Parmi tous les tensioactifs connus actuellement, le plus ancien est le savon. Il tire d'ailleurs son nom du premier centre européen de cette fabrication: Savona en Italie du Nord. En fait le plus ancien mode opératoire de fabrication du savon a été trouvé dans les ruines de Sumer, sur une tablette d'argile, datée de 2500 avant J.C. La fabrication nécessitait alors une graisse animale ou végétale et de la cendre de bois.

C'est en 1916 que le premier détergent complètement synthétique, le «Nekal a», dérivé du naphthalène, du propane-2 ol et de l'acide sulfurique, fut créé en Allemagne. [3]

Dès la fin de la seconde guerre mondiale, les agents de surfaces synthétiques ont connu un développement considérable, du fait de la diversité de leurs usages. L'emploi des agents de surface anioniques et ioniques dans les détergents à usages ménagers ou industrielles a pour conséquence l'apparition de nuisances au niveau des stations d'épuration et des milieux récepteurs (perturbation du transfert de l'oxygène, mortalité de poissons...) [4]

Dès 1960, il s'est avéré indispensable de supprimer ou tout au moins limiter de telles nuisances, en interdisant l'emploi des agents de surface non biodégradables qui n'étaient pas éliminés dans les stations de traitements et persistaient au sein des milieux aquatiques. [5]

Les tensioactifs sont synthétisés à partir de ressources pétrochimiques. Aujourd'hui les tensioactifs d'origine renouvelable représentent environ 20% de la production mondiale. La moitié des produits actuellement utilisés sont des alkylbenzènes, viennent ensuite les tensioactifs synthétiques à partir des alcools gras, voie en expansion. Les alcools gras peuvent provenir de ressources pétrochimiques ou végétales. [6]

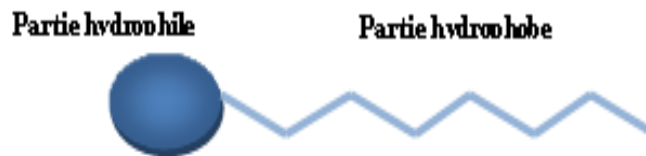
### ***I. 2. Définition des tensioactifs ou surfactants :***

Les agents de surfaces, encore appelés agents surfactifs ou agents tensioactifs, sont des substances naturelles ou synthétiques dont le rôle est de modifier les propriétés des interfaces; l'agent de surface est défini comme « un composé chimique qui -dissous ou dispersé dans un liquide- est préférentiellement adsorbé à une interface, ce qui détermine un ensemble de propriétés physico-chimiques ou chimiques d'intérêt pratique

». Tous les agents de surfaces ont une structure commune [7], ils sont dits amphiphiles.

### **I. 3. La structure chimique et classification des surfactants:**

Comme présenté ci-dessous, les surfactants sont formés de deux parties d'affinité opposées ; une partie hydrophile présentant une affinité pour l'eau, et l'autre partie hydrophobe, présentant une affinité pour les huiles. (Figure I.1). [8]



**Figure I. 1 : Représentation schématique d'un tensioactif.**

La partie hydrophile de la molécule du tensioactif est désignée comme « tête polaire », et est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques.

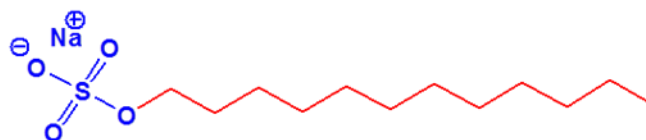
**Selon la nature de cette partie hydrophile on distingue :**

#### **▪ Les Agents de surfaces anioniques :**

Les surfactants anioniques sont les premiers à avoir été synthétisés et les plus utilisés dans le monde ; Ce sont des molécules qui donnent des anions organiques dans l'eau associés à des cations (généralement un métal alcalin). Ils constituent de très bons agents moussants et détergents. [9]

Ces agents de surface sont aussi d'excellents dispersants utilisés dans les boues de forage ainsi que dans le secteur du bâtiment et des travaux publics, ils représentent aussi l'ingrédient de base des produits cosmétiques.

Les sulfonâtes constituent à eux seuls, plus de la moitié de la production en tensioactifs anioniques en raison de leur utilisation dans le domaine de la détergence. On trouve principalement des alkylbenzènesulfonates et des lignosulfonates.

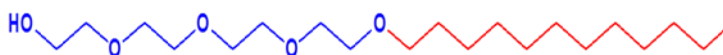


Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)

**Figure I. 2 : Exemple d'agent de surface Anionique.**

▪ Les Agents de surfaces non ioniques :

Viennent au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 40 % du total. Ces tensioactifs sont compatibles avec les trois autres groupes et de ce fait sont souvent utilisés avec d'autres amphiphiles dans des formulations à usages spécifiques. La partie hydrophobe est greffée à la tête hydrophile par des liaisons de type éther, ester, amide... La tête polaire est constituée soit par des ponts oxygène (comme les dérivés de l'oxyde d'éthylène) ou des groupements hydroxyles (comme les produits de condensation sur des polyols). Ils moussent moins que les anioniques et sont faiblement sensible à la dureté de l'eau ; ils sont utilisés comme émulsifiants dans plusieurs industries et stabilisants de mousse.

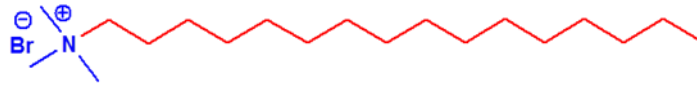


Polyoxyéthylène-4-lauryl éther

**Figure I. 3 : Exemple d'agent de surface Non ionique.**

▪ Les Agents de surfaces cationiques :

Les tensioactifs cationiques possèdent une charge positive sur leur partie hydrophile, en général dérivée de sels d'ammonium quaternaire. Mc Laughlin et Zisman, ainsi que Peterson, soulignent que ces composés sont rarement présents dans les nettoyants industriels alcalins, principalement en raison de leur trop forte affinité pour les substrats rencontrés qui sont généralement chargés négativement (en particulier les métaux), et de leur incompatibilité avec les agents anioniques dans la plupart des cas. [10]. Ces surfactifs sont beaucoup plus chers à fabriquer que les antérieurs, et de ce fait on ne les utilise que dans des applications particulières qui font appel à leur propriété antimicrobienne et adoucissante.

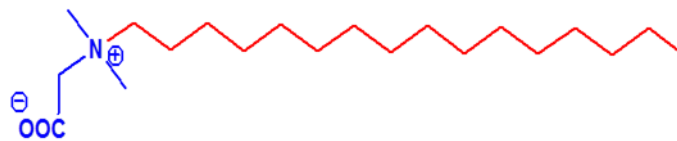


CetylTrimethylAmmoniumBromide (CTAB)

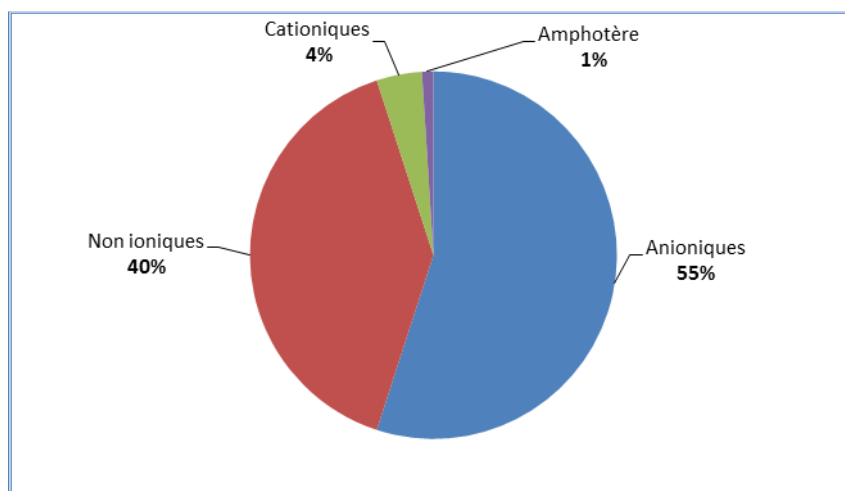
**Figure I. 4 : Exemple d'agent de surface Cationique**

▪ Les Agents de surfaces amphotères :

Les surfactifs amphotères possèdent deux groupes fonctionnels, l'un anionique et l'autre cationique. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, ceci est dû au fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin ou cationique à pH acide. En milieu neutre, ils portent les deux charges qui se neutralisent. Ils sont compatibles à la fois avec les surfactifs anioniques et les surfactifs cationiques et présentent les propriétés principales de ces deux catégories. Ainsi, ils sont détergents, mouillants, moussants et légèrement bactéricides.



Bétaïne

**Figure I. 5 : Exemple d'agent de surface Amphotères.****Figure I. 6 : Production mondiale par types de surfactants**

**Tableau I.1 : Pouvoirs prédominants et domaines d'applications par types de surfactants.**

| Type                                                                                                   | Pouvoirs prédominants                  | Domaines d'Applications                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Anioniques<br>Savons ( $\text{RCOO}^-$ )<br>Sulfonâtes ( $\text{RSO}_3^-$ )                            | Nettoyant<br>Moussant                  | Domestique, industrie pétrolière, additifs de ciments, Agroalimentaire, cosmétiques, pharmaceutiques |
| Non ioniques<br>Ethoxylates<br>Alkylpolyglucosides                                                     | Emulsifiant<br>Mouillant               | Produits de soin de la peau                                                                          |
| Cationiques<br>Amines ( $\text{R}_3\text{NH}^+$ ) ammoniums<br>quaternaires ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ) | Adoucissant textiles<br>Anti microbien | Bactéricides<br>Shampooings                                                                          |
| Amphotères<br>Bétaïnes<br>Phospholipides                                                               | Moussants                              | Détergents, hygiène corporelle                                                                       |

**Quant à la partie hydrophobe**, elle est souvent constituée d'une chaîne hydrocarbonée, mais cette chaîne peut également être siliconée ou fluorocarbonée, ce qui permet de classer les tensioactifs également selon ce critère.

▪ Les tensioactifs hydrocarbonés :

La partie hydrophobe peut se composer d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, saturées ou non, linéaires ou ramifiées, ou encore condensées sur un cycle aromatique. Pour qu'une molécule possède des propriétés tensioactives marquées, il est nécessaire que sa partie hydrophobe soit assez longue mais cette longueur reste limitée par le pouvoir solubilisant des groupements hydrophiles.

#### ▪ Les tensioactifs siliconés :

Ces tensioactifs "silicone" sont très intéressants pour l'obtention de mousse, ce qui donne des isolants de bonne densité. Ce sont en général des copolymères de polysiloxane et une ou plusieurs chaînes polymères d'oxyalkylène. Les atomes de silicium apportent une hydrophobie supplémentaire par rapport aux composés hydrocarbonés [11].

Ces tensioactifs "silicone" peuvent se cristalliser dans l'acétone et donc s'obtenir sous forme très pure. Certains d'entre eux s'utilisent en pharmacie comme agents antifatulents du fait qu'ils abaissent la tension superficielle et sont totalement inertes du point de vue biologique.

#### ▪ Les tensioactifs fluorocarbonés :

Les tensioactifs fluorocarbonés portent des atomes de fluor, ces atomes donnent autres propriétés au tensioactif, ils peuvent abaisser la tension superficielle des systèmes plus que les tensioactifs hydrocarbonés; ils trouvent plusieurs applications notamment dans les domaines pharmaceutiques, médicaux et dans la formulation des poudres anti-incendie.

### ***I. 4. Caractéristiques des agents de surface :***

Les propriétés des tensioactifs sont dues à leur structure moléculaire particulière, l'existence de deux affinités opposées leur confère des propriétés très intéressantes.

#### **I. 4. 1. L'adsorption aux interfaces :**

Les tensioactifs ont tendance à s'adsorber aux interfaces de façon à accroître les interactions attractives. Cette adsorption du tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale entre deux phases considérées (liquide/liquide, liquide/solide et liquide/gaz). La diminution de la tension interfaciale est responsable de deux phénomènes, la dispersion et la mouillabilité.

#### **I. 4. 2. Tension de surface :**

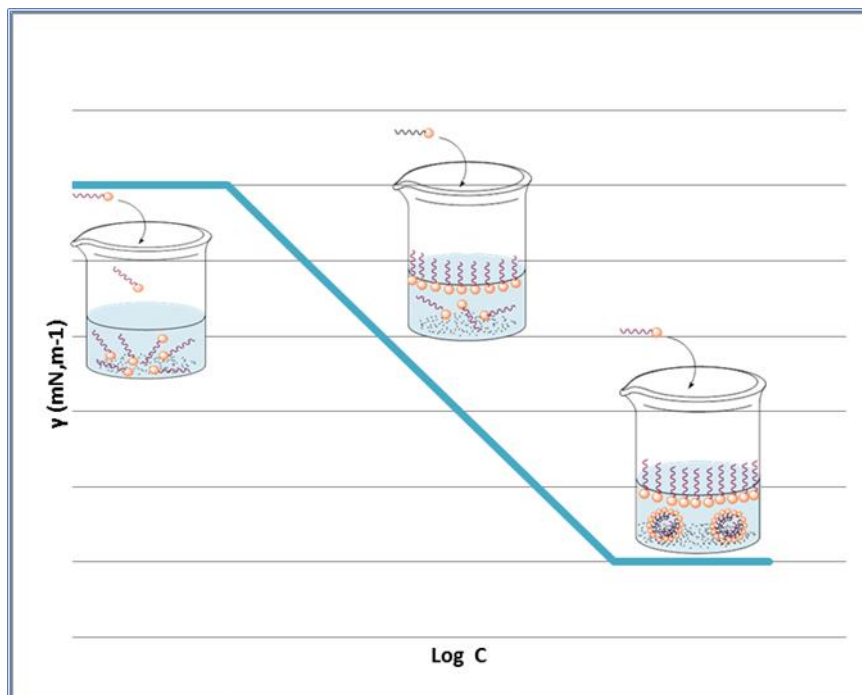
La tension superficielle ou énergie de surface est la tension qui existe à l'interface de deux milieux. Les tensioactifs sont des composés qui permettent de diminuer cette tension de surface. Lorsqu'un tensioactif est en solution, il vient s'adsorber à l'interface. Ce n'est qu'une fois celle-ci saturée que les molécules de tensioactifs vont former des

micelles, pour laquelle la tension de surface n'évolue pratiquement plus, malgré l'ajout de tensioactif.

#### I. 4. 3. Concentration micellaire critique (CMC) :

Comme indiqué ci-dessus, une fois l'interface saturée et à partir d'une certaine concentration, les molécules de tensioactif en excès s'auto-associent en solution sous forme d'agrégats appelés micelles: les chaînes hydrophobes constituent le cœur de la micelle et les têtes polaires sont au contact de l'eau.

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse est appelée la concentration micellaire critique (CMC).[12]



**Figure I. 7 : Détermination de la CMC par mesure de tension superficielle**

Selon la géométrie des molécules amphiphiles et les propriétés physicochimiques de la solution, les micelles peuvent adopter différentes formes :



**Figure I. 8 : différentes formes de micelles.**

Il existe de nombreux indices expérimentaux de l'existence d'une telle auto-association entre autres la conductivité d'une solution de tensioactifs ioniques qui augmente linéairement à des concentrations basses et change d'une manière lente au-delà de cette concentration (CMC).

#### **I. 4. 4. Le pouvoir solubilisant :**

Les surfactants permettent d'augmenter dans certains cas la solubilité de certains composés peu ou pas soluble dans l'eau généralement en les incluant dans les micelles.

#### **I. 4. 5. Le pouvoir mouillant:**

Les surfactants favorisent l'étalement d'un liquide sur une surface lisse en diminuant sa tension superficielle et augmente la vitesse de pénétration dans les substances poreuses. Cette propriété est mise à profit quand une solution traitante doit agir sur une surface lisse (lavage des sols, ...).

#### **I. 4. 6. Le pouvoir dispersant :**

Le pouvoir dispersant est la propriété que possède un agent de surface de maintenir des particules solides en suspension dans un liquide. Une dispersion désigne en effet le mélange de deux phases non miscibles, l'une étant répartie en fines particules au sein de l'autre. Les émulsions, les suspensions et les aérosols sont des dispersions.

**I. 4. 7. Le pouvoir émulsionnant :**

Le pouvoir émulsionnant est le degré d'aptitude d'un produit à faciliter la formation d'une émulsion. Les émulsions sont des systèmes hétérogènes à deux ou plusieurs phases liquides, constituées par un liquide et au moins un deuxième liquide, dispersé dans le premier sous forme de fines gouttelettes. Ce pouvoir est responsable de l'effet détergent des surfactants.

**I. 4. 8. Le pouvoir moussant :**

Le pouvoir moussant est la dispersion d'un volume important de gaz dans un faible volume de liquide, nécessite la présence d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à l'interface eau-air.

**I. 4. 9. Le pouvoir détergent :**

Il permet, aux agents de surface, de détacher d'un support les produits qui le souillent et de les maintenir en dispersion. Il résulte principalement de la conjugaison des pouvoirs mouillant, émulsionnant et dispersant.

Les agents de surface peuvent également avoir des pouvoirs anti mousse, antistatique, épaississant, lubrifiant..., ce qui explique l'extrême diversité de leurs applications.

**I. 5. Domaines d'applications des agents de surfaces :**

Le domaine d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base de formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produits auxiliaires dans les procédés de l'industrie textiles, des métaux, ou de pétrole. Trois secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels.

**I. 5. 1. Secteur de la détergence :**

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. À noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché.

### **I. 5. 2. Secteur de la cosmétique :**

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produits d'hygiène lavant tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soin). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant.

### **I. 5. 3. Secteur industriel :**

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'applications des tensioactifs sont nombreux: les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile.

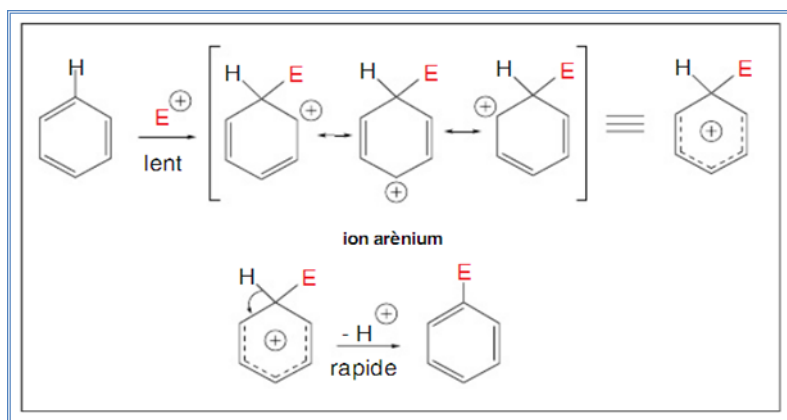
En plus de ces applications, il est utile de souligner l'importance des agents de surface dans le domaine pétrolier notamment dans la récupération assistée du pétrole par voie chimiques. Cette technique consiste à injecter des solutions aqueuses d'agent de surface dans des gisements dont la production est faible. Dans le cas de ces solutions, il existe deux mécanismes d'action principaux des tensioactifs : ils modifient d'une part les interfaces solide-liquide donc la mouillabilité de la roche vis-à-vis des deux fluides en place et d'autre part, ils permettent d'abaisser la tension interfaciale eau-huile jusqu'à une valeur plus faible et réduire ainsi les forces capillaires. Des études ont montré l'efficacité des sulfonates de pétrole dans cette technique. Ainsi, la valeur typique de la tension interfaciale entre l'huile et l'eau est de  $56.6 \text{ mN/m}^3$  ; cette valeur est abaissée à  $2.1 \text{ mN/m}^3$  par addition d'une solution 0.1% en sulfonates de pétrole [13].

## **I. 6. La réaction de sulfonation:**

### **I. 6. 1. La substitution électrophile aromatique:**

Les réactions de substitution électrophile représentent la majorité des réactions effectuées sur les composés aromatiques. L'électrophile  $E^+$  attaque le cycle aromatique ce qui nécessite beaucoup d'énergie dans la mesure où le caractère aromatique du système disparaît pour laisser place à un carbocation, appelé ion arénium ou entité intermédiaire de Wheland. C'est donc une réaction lente et qui fait intervenir un réactif électrophile fort. Cela nécessite l'utilisation d'un doublet d'électrons de l'aromatique pour créer la liaison avec  $E^+$ . L'ion arénium est mésomère et résonne en

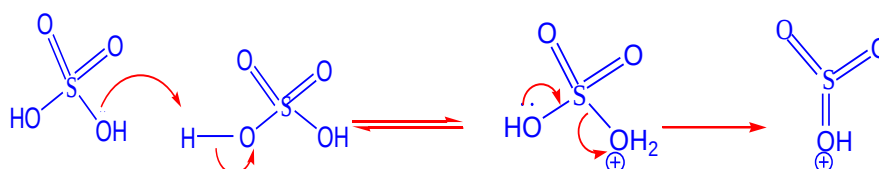
trois formules limites, il est très réactif. Le retour au caractère aromatique peut correspondre, soit à la perte de  $E^+$ , soit au départ d'un proton, groupe partant. Cette seconde possibilité est la plus fréquente et conduit très rapidement à un aromatique substitué par le groupe E [14].



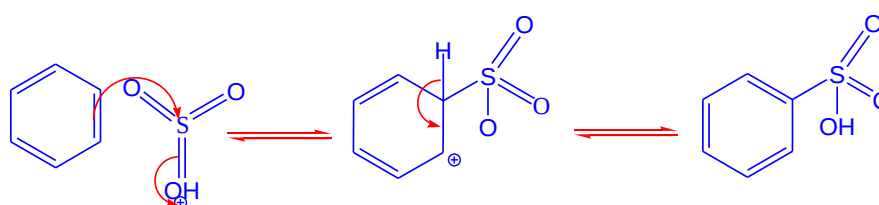
### Substitution électrophile sur aromatique.

#### I. 6. 2. Mécanisme de la sulfonation :

Le benzène réagit lentement avec l'acide sulfurique seul pour donner l'acide benzènesulfonique. La réaction commence par la protonation d'une molécule d'acide sulfurique par une autre et la perte d'une molécule d'eau.

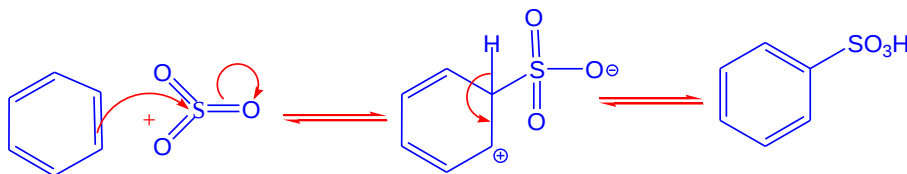


Le cation obtenu est très réactif et se combine au benzène par le mécanisme suivant : une addition lente sur le système  $\pi$  aromatique, suivie de la perte rapide d'un proton pour régénérer l'aromaticité. Le produit contient le groupement fonctionnel acide sulfonique  $-SO_2OH$ .

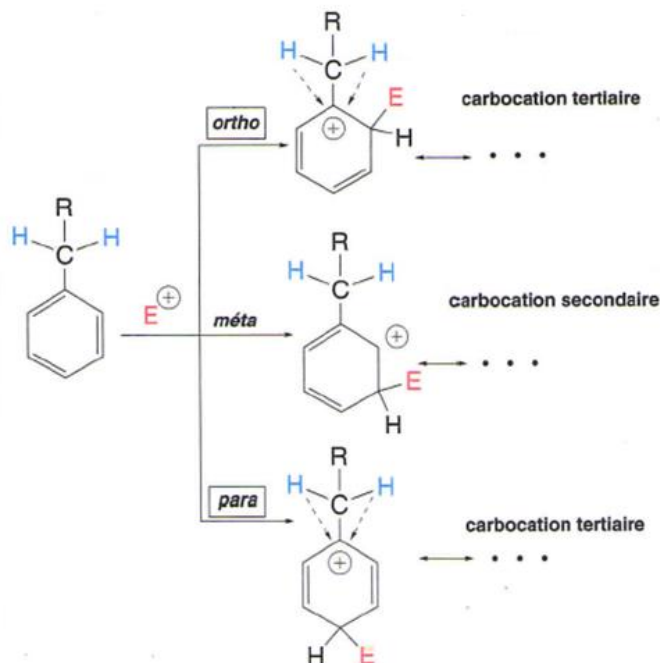


Acide Benzène sulfonique. [15]

L'acide sulfurique concentré est incapable de sulfoner le benzène à température ordinaire. Toutefois, une forme plus réactionnelle, qu'on appelle « acide sulfurique fumant ». Permet de réaliser des attaques électrophiles par l'entremise de  $\text{SO}_3$  [16].



Lorsque le cycle aromatique est déjà substitué par un groupe, celui-ci oriente l'attaque du  $\text{E}^+$  selon qu'il est électrodonneur ou électroattracteur ; les groupes alkyles et aryles par exemples orientent la substitution électrophile en position ortho et para [14].



La sulfonation possède la particularité d'être réversible il suffit de chauffer l'acide benzenesulfonique dans une solution aqueuse diluée d'acide sulfurique. Cette réversibilité conduit à utiliser parfois le groupe acide sulfonique comme groupe bloquant et orienteur (car il peut être au final enlevé) [17].

### I. 6.3. Les agents de sulfonation :

- Le trioxyde de soufre est utilisé comme agent de sulfonation soit seul ou dilué dans un gaz inerte soigneusement séché pour éviter la solidification du  $\text{SO}_3$ .
- Le trioxyde de soufre peut aussi être utilisé sous forme liquide en solution dans du dioxyde de soufre ou du dichloroéthane [18].

▪ L'agent de sulfonation le plus largement employé pour le traitement des alkylbenzènes est l'oléum ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$  en excès), aussi appelé acide sulfurique fumant [19]. Ce sont des solutions de  $\text{SO}_3$  dans de l'acide sulfurique; leur teneur en  $\text{SO}_3$  libre peut être réglée de 0 à 65% en masse. Les deux qualités courantes sont :

- l'oléum à 20% (20 g de  $\text{SO}_3$  libre pour 100 g d'oléum);
- l'oléum à 65% (65 g de  $\text{SO}_3$  libre pour 100 g d'oléum).

**Tableau I. 2 : Comparaison des différentes performances des agents de sulfonation**  
[22].

| Agent                     | Formule moléculaire                 | Phase   | Application principale                                                     | Réactivité   |
|---------------------------|-------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <b>Trioxyde de soufre</b> | $\text{SO}_3$                       | Liquide | Sulfonation de composés aromatiques ou de la pièce d'hydrocarbures saturés | Très réactif |
| <b>Trioxyde de soufre</b> | $\text{SO}_3$                       | Gaz     | Largement utilisé dans les produits biologiques                            | Très réactif |
| <b>Oléum</b>              | $\text{H}_2\text{SO}_4.\text{SO}_3$ | Liquide | La sulfonation de composés alkylaromatiques                                | Très réactif |

### **I. 7. Les sulfonâtes de pétrole :**

Les sulfonâtes de pétrole sont un mélange d'alkyl arylsulfonates préparés à partir des coupes pétrolières; généralement c'est les fractions aromatiques générées lors de la production des lubrifiants qui sont utilisés [23].

La sulfonation de certains de leur composants par l'oléum ou autres agents de sulfonation, donnent des acides sulfoniques dont certains sont solubles dans les hydrocarbures et une partie soluble dans l'eau formant ainsi un système à deux phases : phase huileuse contenant les acides sulfoniques solubles dans l'hydrocarbure d'une couleur rougeâtre (Mahogany ; acajou) et phase aqueuse composé des acides sulfoniques verts solubles dans l'eau comme indiqué précédemment et les composants non réagis. [24].

Les propriétés des sulfonâtes de pétrole sont étroitement liées à la charge sulfonée. [25].

Les sulfonâtes de pétrole rentrent dans plusieurs industries ; comme émulsifiants, dispersants, anti corrosion, additifs dans les huiles lubrifiantes jouant le rôle de détergent et dispersant ... mais leur plus grande application reste la récupération améliorée de pétrole dans les champs de production du pétrole.

A cause de leur origine à savoir, le pétrole brut, les sulfonâtes de pétrole sont des produits de structure très complexe ; on les caractérise par leur poids moléculaire équivalent ; leur solubilité, la concentration micellaire critique, température de Krafft...etc.

Les méthodes spectroscopiques permettent aussi de caractériser les sulfonâtes de pétrole. Ainsi, la spectroscopie UV permet la mise en évidence des noyaux aromatiques, en particulier ceux des alkylarylsulfonates. Tous les composés aromatiques présentent une absorbance dans le domaine 260 -280 nm. (Figure I.9). [13].

La spectroscopie infrarouge donne encore des résultats plus intéressants. Elle renseigne l'analyste d'une part sur les fonctions principales du mélange (groupements hydroxyde, sulfonâtes, aromatiques...) (Tableau I.4) [13].

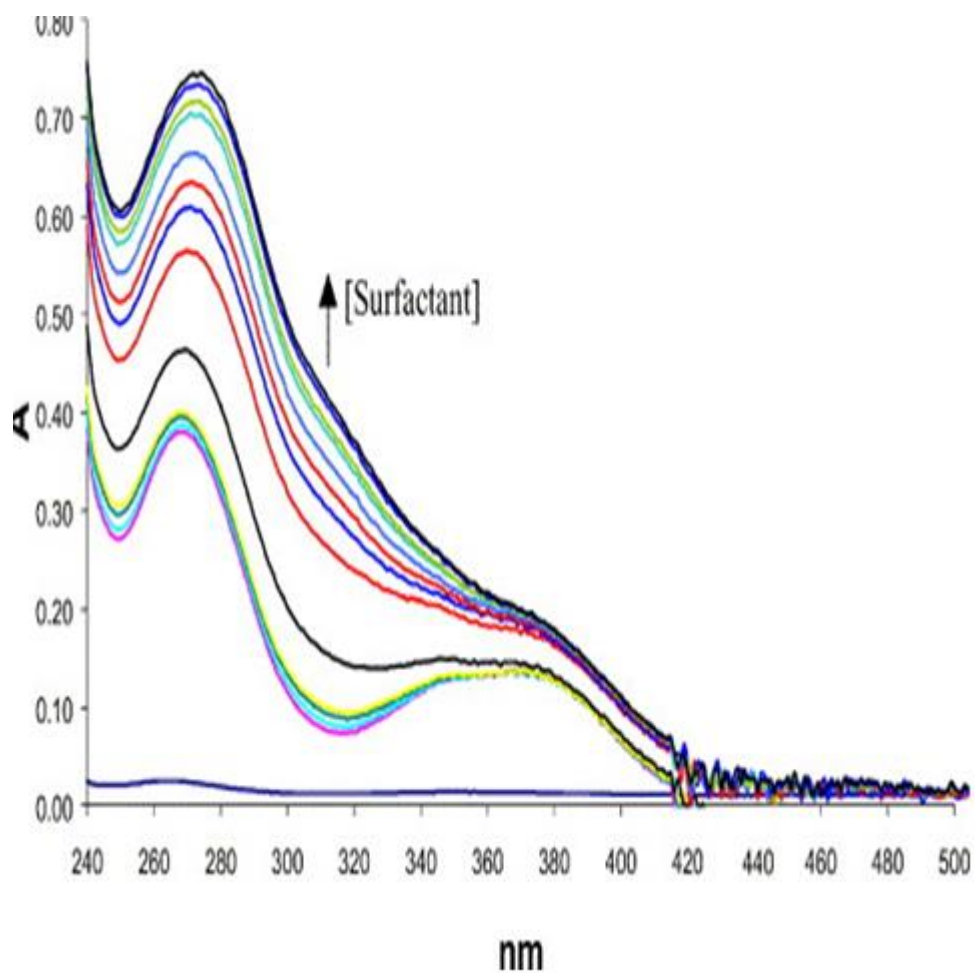


Figure I. 9 : Spectre UV d'un tensioactif commercial SDS.

**Tableau I. 3 : Fréquences d'absorbances dans l'IR de quelques groupements organiques. [26].**

| <b>Zone d'absorption<br/>Cm<sup>-1</sup></b>                            | <b>Groupe<br/>fonctionnel</b>                              | <b>Produits détectés</b>             | <b>Origine possible</b>                     |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>1300 avec 830</b>                                                    | -CH=CH-                                                    | Substitution sur un noyau aromatique | Probabilité des alkylphénates               |
| <b>1600 et<br/>1200 - 1180<br/>1145 - 1135<br/>1070 - 1030<br/>1010</b> | C=C<br>RSO <sub>3</sub> H<br>RSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Aromatique sulfonâtes                | Alkylarylsulfonates de synthèse             |
| <b>1200 - 1180<br/>1070 - 1030</b>                                      | RSO <sub>3</sub> H<br>RSO <sub>3</sub>                     | Aromatique sulfonâtes                | Alkylarylsulfonates naturels                |
| <b>2975 - 2950<br/>2885 - 2865<br/>1465 - 1440</b>                      | -CH <sub>3</sub>                                           | Alcanes                              | Hydrocarbures<br>Tous produits aliphatiques |
| <b>2940 - 2915<br/>2870 - 2840</b>                                      | -CH <sub>2</sub>                                           |                                      |                                             |
| <b>1840 - 1440</b>                                                      | =CH <sub>2</sub>                                           |                                      |                                             |
| <b>725 - 720</b>                                                        | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>                           |                                      |                                             |
| <b>1395 - 1365</b>                                                      | -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                          |                                      |                                             |

## II. Les Asphaltènes

La production pétrolière a toujours été confrontée à des problèmes de bouchage et de réduction du diamètre des canalisations. Ces bouchages fréquents sont causés principalement par la précipitation des asphaltènes, composés lourds dans le pétrole brut.

Pour rappel, le pétrole contient un grand nombre de composants de différentes structures constitués principalement par des atomes d'hydrogène et de carbone, auxquels s'ajoutent quelque hétéro atomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, et divers métaux. On classe ces composants généralement en familles regroupant les molécules qui présentent des similitudes (Figure I.10) :

- **Hydrocarbures saturés** : sont des composés apolaires comme les n-alcanes, iso-alcanes et cyclo alcanes;
- **Composés aromatiques** : sont des hydrocarbures mono- et poly- aromatiques, naphténo-aromatiques et composés thiophéniques. Ce sont des composés qui sont physiquement et chimiquement très différents des paraffines et des naphtés. 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 et des traces de métaux.

Le problème de dépôt affecte la production et génère des coûts supplémentaires importants qui influent sur la rentabilité des opérations et peuvent même dans les cas extrêmes arrêter complètement la production.

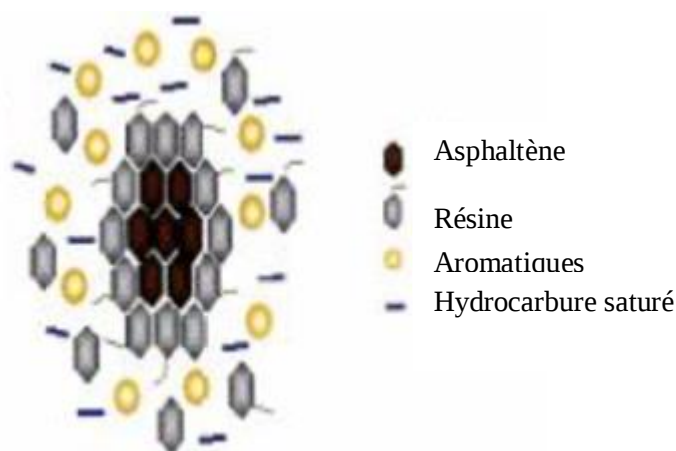


Figure II. 1: Les différentes fractions du pétrole [27].

## II.1 Définitions des Asphaltènes :

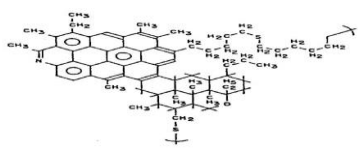
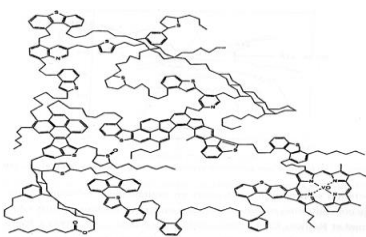
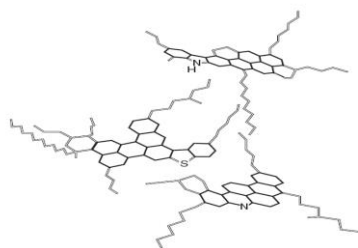
Parmi toutes les fractions pétrolières, la structure moléculaire d'asphaltènes reste non définie ; selon plusieurs chercheurs (*Ortiz et col-* 2010; *Nordgard et col-*, 2009, *Yasar et col-*, 2007; *Ancheyta et Trejo*, 2007...), la définition la plus acceptée des asphaltènes reste celle liée à leur solubilité : les asphaltènes sont insoluble dans des hydrocarbures aliphatiques comme n-heptane ou n-pentane et soluble dans les hydrocarbures aromatiques comme le toluène.

Selon *Oseghale et Ebhodaghe*, 2011; *Mustafa et col -*, 2011; *Ortiz et col -*, 2010; *Nordgard et col -*, 2009; *Gauthier et col -*, 2008; *Yasar*, 2007...), les asphaltènes sont un mélange complexe hétérogène de molécules de tailles différentes avec une composition chimique polycondensé de noyaux aromatiques, de chaînes aliphatiques, de cycles naphthéniques contenant des hétéroatomes comme l'azote, l'oxygène, le soufre et des métaux comme le fer, le nickel et le vanadium. Les différents métaux (Ni, V, Fe,) sont présents dans le brut et ont tendance à s'accumuler dans la fraction asphalténique en traces. [28]

Une étude réalisée par *Speight et Moschopedis*, 1981 indique que le pourcentage en hydrogène et carbone reste pratiquement constant quel que soit l'origine du brut (% Carbone =  $82\% \pm 3\%$ , % Hydrogène =  $8,1\% \pm 0,7\%$ ) [29]. Le carbone et l'hydrogène sont les deux principaux constituants avec un rapport atomique H/C qui se situe entre 1 et 1,2 (*Spieker & col*, 2003) [30].

Il est très difficile d'associer une seule formule chimique à l'ensemble des asphaltènes présents dans un brut et donc impossible de généraliser une formule quelle que soit l'origine du brut. Il existe également une forte polydispersité au sein d'un même brut. La masse molaire des asphaltènes est estimée entre 500 et 1000 g/mol [31] avec une masse moyenne de 750 g/mol généralement admise.

Tableau II. 1 : modèles de structure proposées des Asphaltènes

| Modèles de structure proposée pour les molécules d'Asphaltènes                                                                                                                                           |                                                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Yen et col.</b><br>Cycles aromatiques polycondensés, formant un seul système aromatique compact avec des chaînes alkyles branchées en périphérie                                                      |   |
| <b>Strausz et col.</b><br>Quelques groupes aromatiques sont reliés par des chaînes aliphatiques                                                                                                          |   |
| <b>Groezin et Mullins</b><br>Structures de poids moléculaire moyen de 750 g/mol, contenant en moyenne sept (07) noyaux aromatiques condensés et des chaînes alkyles aux périphéries, non interconnectées |  |

On peut parler globalement de deux types de structures ; le type **Continental** avec plusieurs cycles aromatiques centralisés avec des chaînes alkyles périphérique (Dickie & Yen, 1967) et le type **archipel** composé de petits groupes aromatique liée avec des ponts alkyls (Merdrignac et Espinat, 2007.).



Figure II. 2 : Exemple d'une canalisation bouchée partiellement par un dépôt d'asphaltènes. [32]

### **III. 2. Précipitation des Asphaltènes :**

Fréquemment, les asphaltènes précipitent avant que le brut n'arrive dans les raffineries. La précipitation peut se produire à n'importe quel endroit du système : dans le réservoir, le puits, le tubing, les pipelines, les installations de production, les systèmes de transport, et de stockage.

Les dépôts n'ont lieu qu'après la floculation des asphaltènes qui est surtout gouvernée par la composition du brut, et des variations de pression et température. Les dépôts peuvent se produire avec des bruts légers contenant une faible quantité d'asphaltènes comme avec des bruts aromatiques ou des mélanges de bruts.

**Mansoori et Liontaritis (1987)** ont supposé que les résines s'adsorbent à la surface des asphaltènes et permettent de les maintenir en suspension grâce aux forces répulsives ayant lieu entre les résines se trouvant dans le milieu et celles adsorbées par la molécule d'asphaltènes.

### **II. 3. Méthodes utilisées pour inhiber la précipitation des asphaltènes :**

#### **II. 3. 1 Raclage mécanique :**

Elle consiste à racler périodiquement les parois internes des tubes de production à l'aide d'un élément gratteur – opération parfois difficile et présente un risque pour le tubing- [33].

Cette solution nécessite l'arrêt de la production d'où une perte en production et sont chers.

#### **II. 3. 2. Revêtement du tube :**

Cette technique a montré son efficacité au laboratoire, et consiste à revêtir les tubes par de la matière plastique sur laquelle les dépôts sont peu adhérents [28].

#### **II. 3. 3. Utilisation des vibrations mécaniques par ultrasons :**

Cette méthode a été suggérée par certains auteurs, qui ont préconisé la formation d'ondes sonores ou ultrasonores par des soupapes placées en tête des puits [34].

### **II. 3. 4. Utilisation de solvants aromatiques :**

La plupart des solvants d'asphaltènes sont des aromatiques avec des additifs améliorant leurs performances. Des huiles déasphaltées avec un taux élevé en aromatiques sont une alternative peu coûteuse par rapport aux solvants chimiques.

Le xylène est le solvant aromatique le plus commun ; le toluène bien plus volatil est également employé mais il est moins efficace.

La plupart des solvants aromatiques sont classés en tant que solvants cancérigènes, dangereux dans leur manipulation et pour l'environnement d'ailleurs leur utilisation est contrôlée par des réglementations gouvernementales. Et parce que les solvants sont ajoutés en grandes quantités, le coût de traitement reste très élevé [35].

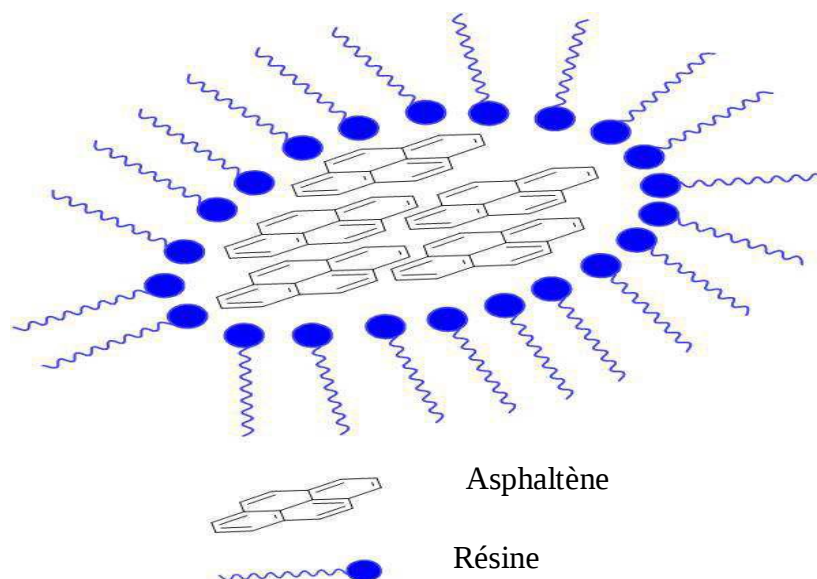
### **II. 3. 5. Addition d'inhibiteurs et dispersants :**

Les dispersants sont des monomères avec des groupes fonctionnels divers. Ils s'attachent aux asphaltènes et forment une couche de stabilisation stérique tout autour comme c'est le cas des résines – dispersant naturel des asphaltènes -. Plusieurs classes de dispersant ont été utilisés pour inhiber la précipitation des asphaltènes, notamment les alkyles aromatique sulfonates, les acides phosphocarboxyliques et ester phosphorique, les acides éthers carboxyliques... etc.

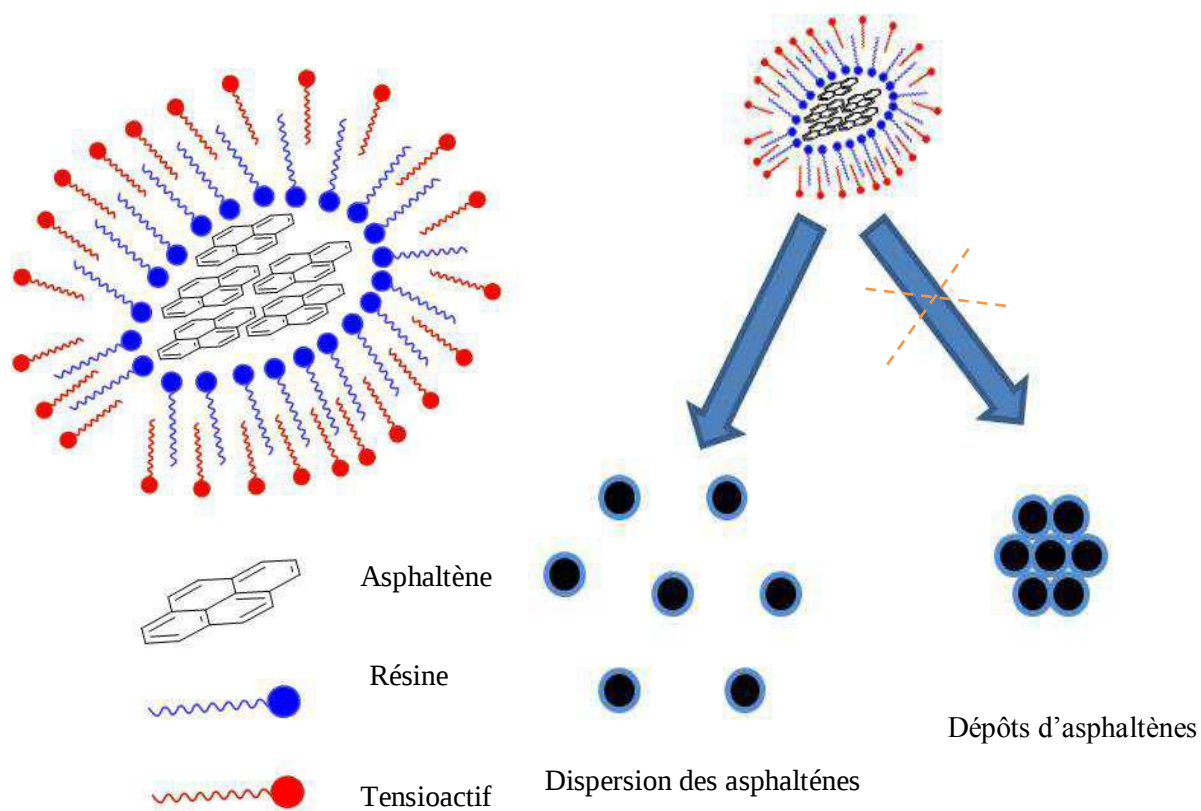
Les inhibiteurs quant à eux sont des oligomères (2-12 unités de monomère) ou des polymères (> 12 unités de monomère). Ils contiennent beaucoup de groupes polaires dont chacun peut interagir avec le monomère d'asphaltène. Plusieurs types ont été brevetés notamment la résine d'alkylphénol-aldéhyde, de formaldéhyde alkyl phénol, les copolymères Oléfine-maléiques, succinimides [35].

Les dispersants à base des acides sulfoniques sont les plus efficaces par rapport aux dispersants à base d'acide carboxylique ou le groupe hydroxyle ou les amines.

Des formules appropriées peuvent être optimisées en mélangeant un dispersant et un solvant pour une efficacité meilleure, formulation environnementale et économique. Un mélange de dispersant, inhibiteur et agent anti mousse est encore plus efficace [35].



**Figure II. 3: Schéma représentant une micelle (résine/ asphaltène) dans le pétrole brute. [36]**



**Figure II. 4 : Schéma représentant l'effet de tensioactif comme inhibiteur de la précipitation des asphaltènes.**

#### **II. 4. Le problème d'Asphaltène à Hassi Messaoud :**

Le problème de dépôt des asphaltènes a été signalé dès le début de l'exploitation du champ de Hassi Messaoud dans les années soixante, certains puits présentaient des problèmes de dépôts dans les tubings, Ces dépôts sont principalement composés d'asphaltènes (83%).

Des travaux ont été menés par **J. Briant, C Lhioreau et R.Tindy** (1963-IFP) pour expliquer ce phénomène de dépôt; les observations faites sur le champ ont démontré que ces dépôts sont liés principalement à la pression.

Sonatrach a mis en œuvre deux solutions curatives pour éliminer ces dépôts :

- Le raclage mécanique : cette solution nécessitait la fermeture du puits pour quelques temps d'où une baisse de production ;
- La dissolution chimique : cette solution reposait sur l'ajout d'un solvant approprié tel que le naphta, et le trichlorethylène ; solution performante techniquement mais qui présentait l'inconvénient d'être couteuse.

Ces deux solutions permettent de limiter les dépôts mais pas les arrêter.

Autres solutions préventives ont été adoptées par Sonatrach par action des agents de surface telle que l'injection du dispersant DSA 712.

### III. Matériels et méthodes

#### III. 1. Introduction :

A la lumière de ce qui a été présenté dans la recherche bibliographique, nous proposons dans la présente partie la réaction de sulfonation pour la synthèse d'un tensioactif anionique à base de fractions pétrolières et évaluer en deuxième lieu l'efficacité de ces sulfonates de pétrole comme dispersants des asphaltènes.

Ainsi, la partie expérimentale est scindée en deux parties :

- Synthèse de surfactants anioniques à partir de deux fractions pétrolières ;
- Application de ces surfactants dans l'inhibition de la précipitation des asphaltènes dans un résidu pétrolier.

#### III. 2. Synthèse des surfactants anioniques :

##### III. 2. 1. Matières premières et réactifs :

Les coupes pétrolières utilisées dans ce travail sont le kérosène et le Gasoil issu de la distillation atmosphérique du pétrole brut, fournies par la raffinerie d'Alger.

Les produits chimiques utilisés lors de la synthèse des surfactants sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau III. 1 : les principaux produits chimiques**

| Produit              | Utilisé ...                                        |
|----------------------|----------------------------------------------------|
| Aniline              | Pour déterminer le point d'aniline                 |
| Oléum                | Comme agent de sulfonation                         |
| Acide sulfurique 98% | Agent de sulfonation                               |
| Soude caustique      | Comme agent neutralisant                           |
| Isopropanol          | Comme agent d'extraction des sulfonates de pétrole |
| Carbonates de sodium | Comme agent déshydratant                           |
| n-heptane            | Agent de précipitation des asphaltènes             |
| Ethanol              | Agent purifiant                                    |

### III. 2. Caractérisations des coupes pétrolières :

#### a. Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures :

Les fractions pétrolières, même étroites, sont des mélanges de trois familles d'hydrocarbures : les aromatiques, les paraffines et les composés naphténiques. Il est difficile de connaître individuellement les constituants d'une fraction pétrolière ; on se contente ainsi de connaître la composition globale en chacune des familles d'hydrocarbures citées ci-dessus.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG), la spectrométrie infrarouge et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont des méthodes parmi d'autres qui permettent de déterminer ces teneurs; cependant ces méthodes expérimentales nécessitent un temps long et un matériel coûteux.

On peut ainsi faire recours à des corrélations empiriques qui sont des méthodes simples, fiables et rapides et qui sont fonction de paramètres facilement mesurables tels que la densité, indice de réfraction et point d'aniline. Leur précision sans être parfaite, permet néanmoins d'approcher la composition de la fraction pétrolière.

$$\left. \begin{aligned} X_{ar} &= 1039.4 n_D^{20} - 470.4 d_{20}^4 - 0.315 Pa - 1094.3 \\ X_{np} &= -1573.3 n_D^{20} + 840.15 d_{20}^4 - 0.4619 Pa + 1662.2 \\ \text{Robert} \end{aligned} \right\} \text{Corrélation de n-d-Pa de}$$

$$X_{pf} = 100 - (X_{ar} + X_{np})$$

Où :

$X_{ar}$  : représente la teneur en aromatiques ;

$X_{np}$  : représente la teneur en composés naphténiques ;

$X_{pf}$  : représente la teneur en paraffines ;

$n_D^{20}$  : représente l'indice de réfraction ;

$d_{20}^4$  : représente la densité ;

Pa : représente le point d'aniline.

#### b. Mesure de la densité :

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température donnée sur le poids du même volume d'eau à une température standard [37].

Les mesures de densité ont été effectuées au laboratoire de la raffinerie d'Alger selon la norme ASTM 1298.

**c. Mesure de point d'aniline :**

Le point d'aniline correspond à la température la plus basse à laquelle deux volumes égaux, d'aniline et du produit à analyser sont complètement miscibles, la rupture de miscibilité se manifestent par l'apparition d'un trouble net. [37]

Les mesures du point d'aniline ont été effectuées au laboratoire de la raffinerie d'Alger selon la norme ASTM D 611.

**d. Indice de réfraction :**

Les rayons lumineux changent de vitesse et direction en passant d'un milieu à un autre. Ce phénomène est appelé réfraction. L'indice de réfraction qui est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et le sinus de l'angle de réfraction est une propriété physique que l'on peut facilement déterminer au laboratoire à l'aide d'un réfractomètre.

Nous avons utilisé un appareil type HIGLER-WATTS constitué par deux prismes entre lesquels on place une goutte de l'échantillon à étudier. Un nettoyage est effectué entre deux mesures à l'aide d'un solvant organique (acétone). La température d'emploi est de 20°C.

**III. 3. Synthèse des sulfonâtes de pétrole par sulfonation directe des coupes pétrolières :**

Dans cette première étape de notre étude, les sulfonâtes de pétrole ont été préparés par sulfonation directe des coupes pétrolières en utilisant l'oléum et l'acide sulfurique comme agents de sulfonation.

**a. Description du montage expérimental :**

Le dispositif expérimental est constitué d'un ballon tricol de 1000 ml, une ampoule d'addition de 250 ml, d'un barreau magnétique, d'un thermomètre, ampoule à décanter et d'un réfrigérant. L'ensemble est plongé dans un bain marie à température contrôlable. (Figure III. 1).

**b. Etapes de préparation des sulfonâtes de pétrole :**

Les tensioactifs ont été synthétisés à partir de deux fractions pétrolières : Kérosène et Gasoil lourd.

La préparation se fait en plusieurs étapes :

- 1- Une quantité de la coupe pétrolière est chargée dans le ballon tri-cols. L'oléum ou l'acide sulfurique contenu dans l'ampoule d'addition (rapport fraction pétrolière/agent de sulfonation  $\approx 8$  Vol/vol), est ajouté goutte à goutte sous forte agitation. Une fois le contenu de l'ampoule est entièrement versé dans le ballon, On porte ce dernier à une température de  $55^{\circ}\text{C}$  pendant une heure. Une fois le temps nécessaire à la première étape de réaction est écoulé, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et on laisse reposer pendant toute une nuit afin d'avoir une bonne séparation.
- 2- Après séparation ; on recycle la phase supérieure qui constitue l'huile non sulfonée pour un second traitement dans les mêmes conditions opératoires que premier et enfin un troisième pour récupérer à la fin la phase inférieure issue des trois traitements appelée boue acide et qui contient les sulfonâtes de pétrole.
- 3- On ajoute à la boue d'acide alcool isopropylique, ensuite on neutralise le mélange par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à 20% jusqu'à  $\text{pH} = 7 - 8$ . Une fois neutralisé, on ajoute encore au mélange alcool isopropylique, on laisse décanter et on récupère la phase inférieure contenant les sulfonâtes dans la solution alcoolique.
- 4- On procède ensuite à l'élimination de l'eau par addition de carbonate de sodium anhydre à une température de  $50 - 60^{\circ}\text{C}$  en agitant fortement jusqu'à saturation. Après filtration, l'alcool isopropylique est éliminé par évaporation à une température d'environ  $100^{\circ}\text{C}$ .
- 5- Le produit sera séché à l'étuve, puis purifié de ses sels minéraux (sulfate de sodium) par dissolution dans l'éthanol pur et chaud, suivie d'une filtration et d'une évaporation. Cette purification est répétée plusieurs fois.

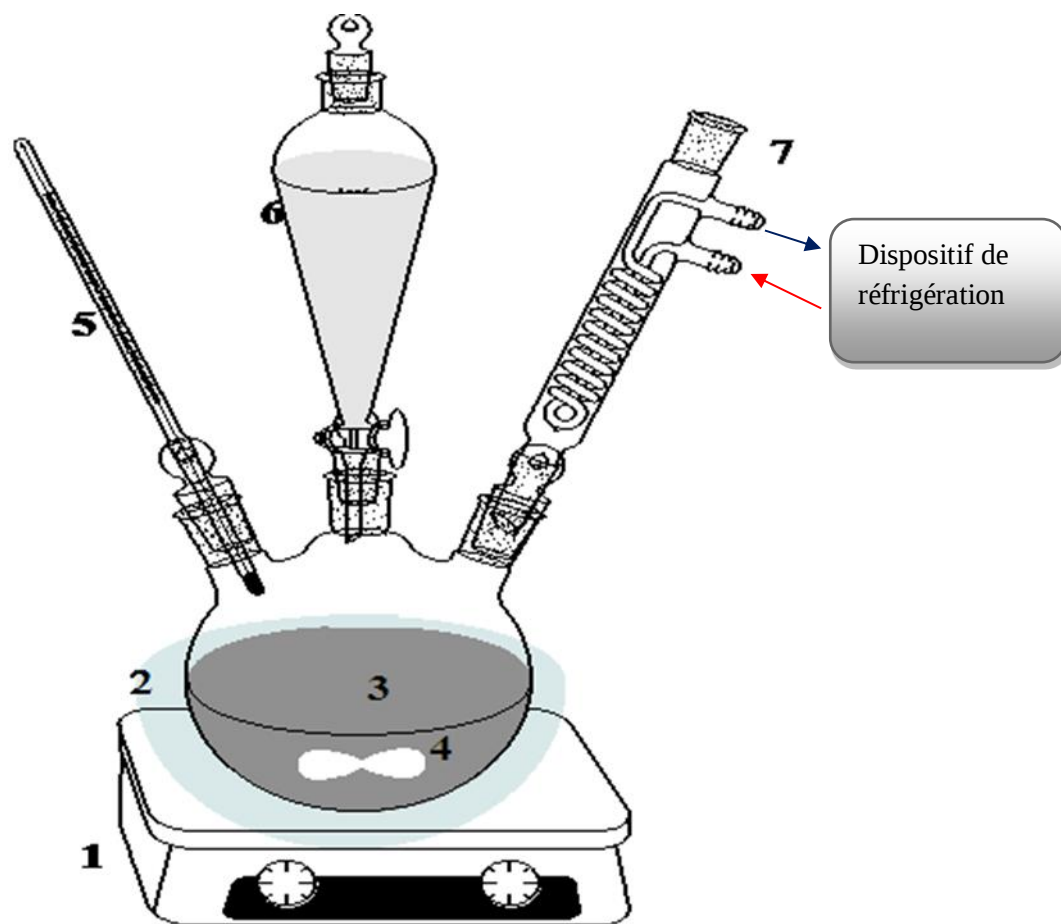


Figure III. 1 : Le montage expérimental adopté pour la réaction de sulfonation.

- 1 : Plaque chauffante.
- 2 : Bain marie.
- 3 : Ballon tricol.
- 4 : Barreau magnétique.
- 5 : Thermomètre.
- 6 : Ampoule d'addition.
- 7 : Réfrigérant.

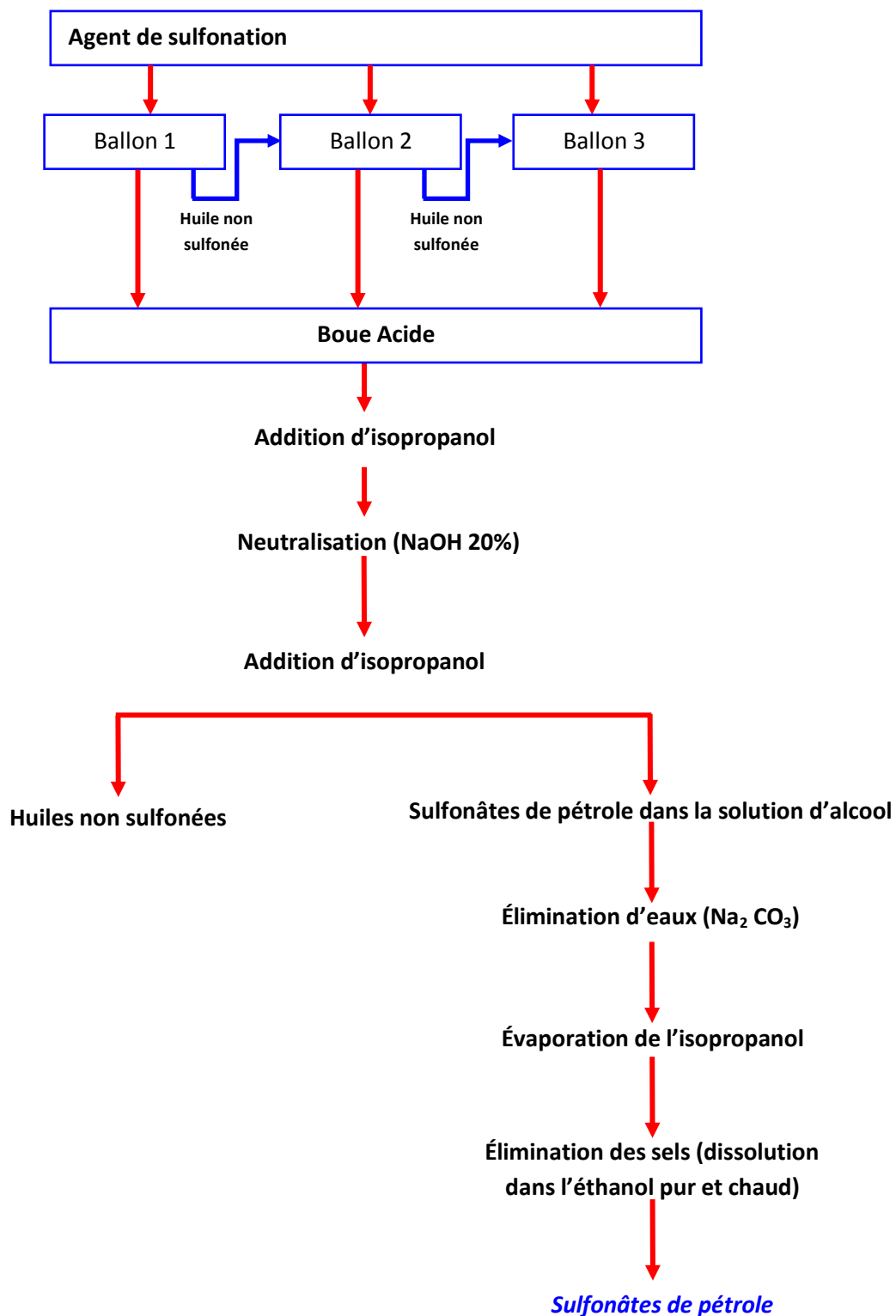


Figure III. 2 : Les étapes de préparation des sulfonâtes de pétrole.

### **III. 4. Caractérisation des tensioactifs synthétisés :**

La caractérisation des produits de synthèse concerne l'analyse spectroscopique par Ultraviolet et par Infrarouge d'une part, et la détermination de quelques caractéristiques physicochimiques importantes telles que la CMC et la solubilité d'autre part.

#### **a. Spectroscopie UV:**

Les composés aromatiques présentent une absorbances dans le domaine 260-280 nm ; avons procédé à un balayage dans ce domaine afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. Vu que les tensioactifs synthétisés sont colorés, leur dilution au maximum s'est avérée nécessaire avant l'analyse.

Les analyses ont été réalisées sur un spectrophotomètre SHIMADZU 1201 UV-Visible. Les solutions analysées sont placées dans des cuves de quartz Helma.

#### **b. Spectroscopie IR :**

Pour identifier les groupements fonctionnels caractéristiques des sulfonâtes de pétrole, nous avons utilisé la spectrophotométrie FTIR. Les spectres Infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) spectrum de Perkin-Elmer avec une résolution spectrale de 4cm<sup>-1</sup>. Les échantillons de tensioactifs ont été mis en contact avec le cristal « diamant »

#### **c. Détermination de la Concentration Micellaire Critique (CMC) :**

La concentration micellaire critique (CMC) été déterminée par mesure des conductivités en fonction des concentrations moyennant un conductimètre type EC 214 - 215 Hanna Instruments. Le dispositif est d'abord calibré avant toute action en utilisant des solutions tampon de NaCl Hanna Instruments. La concentration micellaire critique est établie à partir de la courbe de la conductivité en fonction de la concentration en tensioactif.

#### **d. Détermination de la solubilité :**

Pour déterminer la solubilité des tensioactifs dans des solutions aqueuses, on a procédé à la préparation de solutions saturées en tensioactifs; les solutions sont agitées puis centrifugées pendant au moins 15 min et laissées au repos à température ambiante. Après équilibre, le surnageant est analysé après dilution par spectroscopie UV à une longueur d'onde caractéristique. Des solutions à des concentrations connues ont été aussi préparées afin de

tracer la courbe d'étalonnage à partir de laquelle on détermine la solubilité exprimée en mg/l.

### III. 5. Extraction des asphaltènes :

**Boussingault (1837) et Marcusson (1931)** ont fait un travail remarquable développé par **Nellensteyn (1933)**, en établissant une procédure pour la séparation des asphaltènes du pétrole basée sur la solubilité d'asphaltènes dans le tétrachlorure carbonique. Cette procédure a convergé à la méthode connue aujourd'hui pour la séparation d'asphaltènes utilisant n-heptane ou n-pentane comme un agent flocculant.

L'Institut du Pétrole de Londres (Méthodes Standard pour Analyse et Test de Produits de Pétrole et dérivés) a développé une méthodologie, qui est un test **normalisé IP 143-57**, et qui consiste à la précipitation d'une partie du pétrole avec le n-heptane et ensuite la dissolution du précipité dans le toluène ; ce précipité est alors appelé asphaltènes. Cette méthodologie, aussi bien que sa version américaine (**ASTM 6560-00**), est généralement utilisée par l'industrie pétrolière pour la quantification d'asphaltènes. [38]

La norme française **AFNOR T 60 - 115** et la norme allemande **DIN 51-595** reposent sur le même principe. Autres alcanes peuvent être utilisés comme le  $nC_5$  (**ASTM D893- 69**) [28] ou (**ASTM D2007-80**) [39] et le  $nC_6$ .

Le procédé d'extraction des asphaltènes été réalisé selon le protocole suivant :

- On prélève un volume  $V_1$  du résidu qu'on introduit dans un erlenmeyer et sera mélangé avec 40 fois le volume  $V_1$  en n-heptane, le mélange est porté à ébullition pendant une heure et gardé à l'obscurité pendant deux heures.
- Les matières insolubles constituées principalement d'asphaltènes et de certains composés paraffineux sont séparées par filtration sur un papier filtre de 0.45 micromètre. L'extrait est rincé par le n-heptane chaud jusqu'à ce qu'il soit incolore. Le précipité obtenu est séché à une température de 100°C sur une plaque chauffante jusqu'à ce que la masse demeure constante.

## IV. Résultats et discussion

### IV. 1. Caractérisations des coupes pétrolières

#### a. Détermination des teneurs en familles d'hydrocarbures :

Les teneurs en familles d'hydrocarbures des deux coupes pétrolières ont été calculés à partir de **la Corrélation de n-d-Pa de Robert**. L'utilisation de cette corrélation nécessite la connaissance de la densité ( $d_{20}^4$ ), l'indice de réfraction ( $n_D^{20}$ ), et le point d'aniline (Pa).

**Tableau IV.1. Paramètres physico-chimiques et teneurs en familles d'hydrocarbures des coupes pétrolières.**

| Coupes           | $d_{20}^4$ | $n_D^{20}$ | Pa (°C) | $X_{ar}$     | $X_{pf}$ | $X_{np}$ |
|------------------|------------|------------|---------|--------------|----------|----------|
| Kérosène         | 0.79       | 1.444      | 65      | <u>14.50</u> | 61.45    | 24,05    |
| Gas-oil<br>lourd | 0.863      | 1.485      | 90      | <u>14.90</u> | 75.77    | 9.33     |

Les résultats obtenus montrent que les composés paraffiniques sont les composés prédominants dans le brut Algérien.

Nous constatons aussi que le Gasoil lourd et le Kérosène contiennent pratiquement le même pourcentage en aromatiques ; ce taux restent acceptable [40] selon la littérature définissant les charges pétrolières susceptibles d'être sulfonées comme étant les coupes comprenant entre 10% à 95% d'aromatiques ou préférablement entre 20% et 80% et plus préférablement celles qui contiennent entre 25% et 75% de composés aromatiques [41].

### IV. 2. Caractérisation des tensioactifs synthétisés :

#### a. Calcul du rendement :

Les tensioactifs synthétisés sont sous forme de poudre de couleur blanchâtre et marron avec le kérosène et Gasoil lourd comme matière de base respectivement. Les rendements calculés par rapport à la quantité initiale de la coupe pétrolière sont regroupés dans le tableau IV. 2

Tableau IV.2 : Rendement en produit de sulfonations des fractions pétrolières

| Coupe pétrolière | Pourcentage d'aromatique (ndPa) | Oléum comme agent de sulfonation | Acide sulfurique comme agent de sulfonation |
|------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|
|                  |                                 | Rendement %                      | Rendement %                                 |
| Kérosène         | 14.50                           | 40.65                            | 17.72                                       |
| Gasoil lourd     | 14.90                           | 46.34                            | 35.92                                       |

D'après ces résultats, les rendements sont étroitement liés à la teneur en composés aromatiques des fractions utilisées comme matière de base; le rendement augmente avec l'augmentation du pourcentage en composés aromatiques.

L'agent de sulfonation est aussi un paramètre déterminant, nous avons procédé à la sulfonation des mêmes fractions avec l'acide sulfurique à titre comparatif avec l'oléum ; il ressort clairement que le rendement est meilleur avec l'oléum.

Le rendement dépend aussi de la température de réaction qui doit être maintenue entre 55 et 60°C ; au-delà de cet intervalle la réaction donnera lieu à des sous-produits tels que les sulfones.

#### b. Analyses par spectroscopie ultraviolette :

Le tableau IV. 3 représente les différentes longueurs d'onde du maximum d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ) des produits synthétisés.

Tableau. IV. 3 : Les longueurs d'onde du maximum d'absorption des produits synthétisés.

| Tensioactif synthétisés  | La longueur d'onde maximum (nm) |
|--------------------------|---------------------------------|
| TA KE <sub>(Oléum)</sub> | 277.5                           |
| TAGO <sub>(Oléum)</sub>  | 286.5                           |

Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature ou la présence de composés aromatiques est confirmée. La différence entre les valeurs des longueurs d'onde d'adsorption maximale obtenues est justifiée par la présence de différents substituants attachés aux noyaux aromatiques.

**c. Analyses par spectroscopie IR :**

Les figures (IV. 2 et 3) représentent respectivement les spectres IR des produits obtenus. Sur le tableau IV. 4 sont indiqués les nombres d'ondes, les types de liaisons et les intensités des différentes vibrations des molécules.

**Tableau IV. 4 : Types de liaisons et nombres d'ondes correspondants aux groupements dans les sulfonates de pétrole.**

| Nombre d'onde Cm-  | Liaison ou groupement        | Composé                             | Tensioactif    |
|--------------------|------------------------------|-------------------------------------|----------------|
| 608.13<br>607.64   | S-C                          | C-SO <sub>2</sub> -OH               | TA GO<br>TA KE |
| 3411.61<br>3361.61 | O-H                          | Dans les ROH et ArOH avec liaison H | TA GO<br>TA KE |
| 1653.25<br>1653.42 | C=C                          | Dans les hydrocarbures aromatiques  | TA GO<br>TA KE |
| 1078.21<br>1084.80 | SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |                                     | TA GO<br>TA KE |

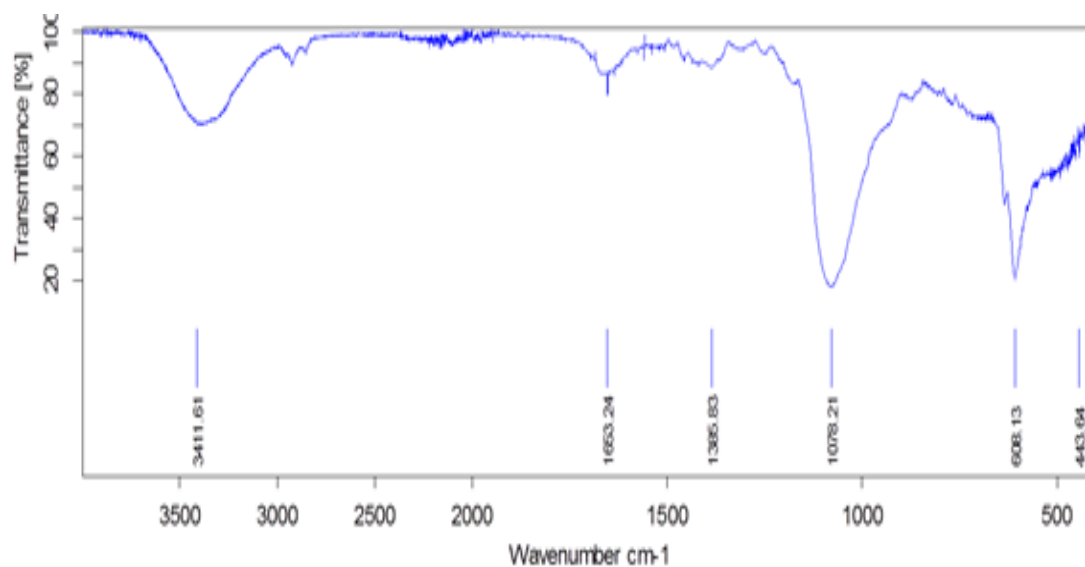


Figure .IV. 2 : Spectre IR du tensioactif de gasoil lourd.

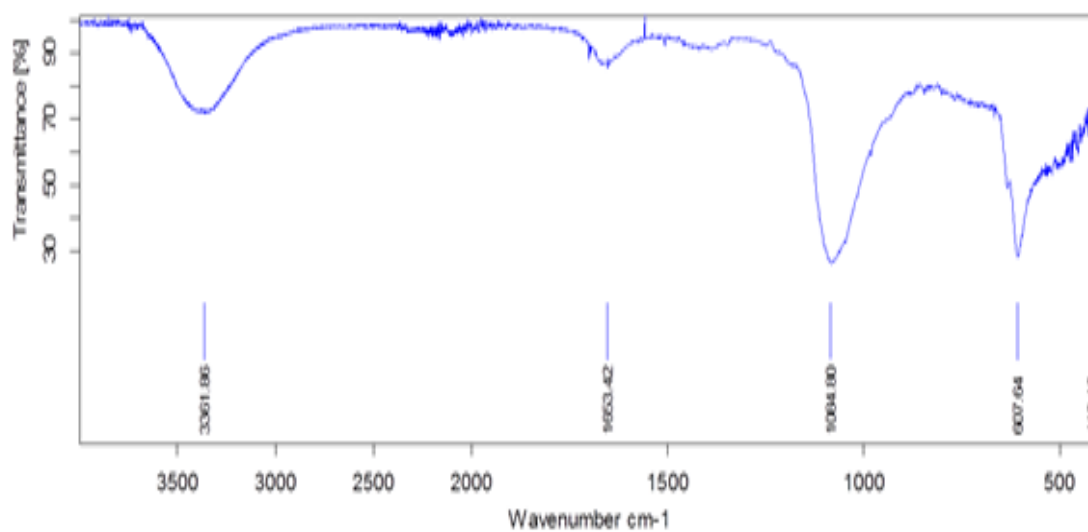


Figure IV. 3 : Spectre IR du tensioactif de kérosène.

L'analyse des spectres IR des tensioactifs synthétisés représentés sur les figures IV. 2 et 3, nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels caractérisant les sulfonates de pétrole.

La présence de la liaison O-H doit être probablement liée au traitement des produits synthétisés par de l'alcool (isopropanol dans la phase extraction et l'éthanol utilisé dans la phase purification).

Les liaisons C-S et C=C ainsi que l'existence des groupements  $-\text{SO}_3^-$  caractérisent exactement les molécules d'alkylbenzènesulfonates. L'existence de certains pics ou bandes d'absorption justifie la présence de produits parasites qui se sont formés au cours de la réaction tels que les sulfones etc...

#### d. Détermination de la CMC :

Les concentrations micellaires critiques des différents tensioactifs synthétisés ont été déterminées par la méthode des conductivités à différentes concentrations.

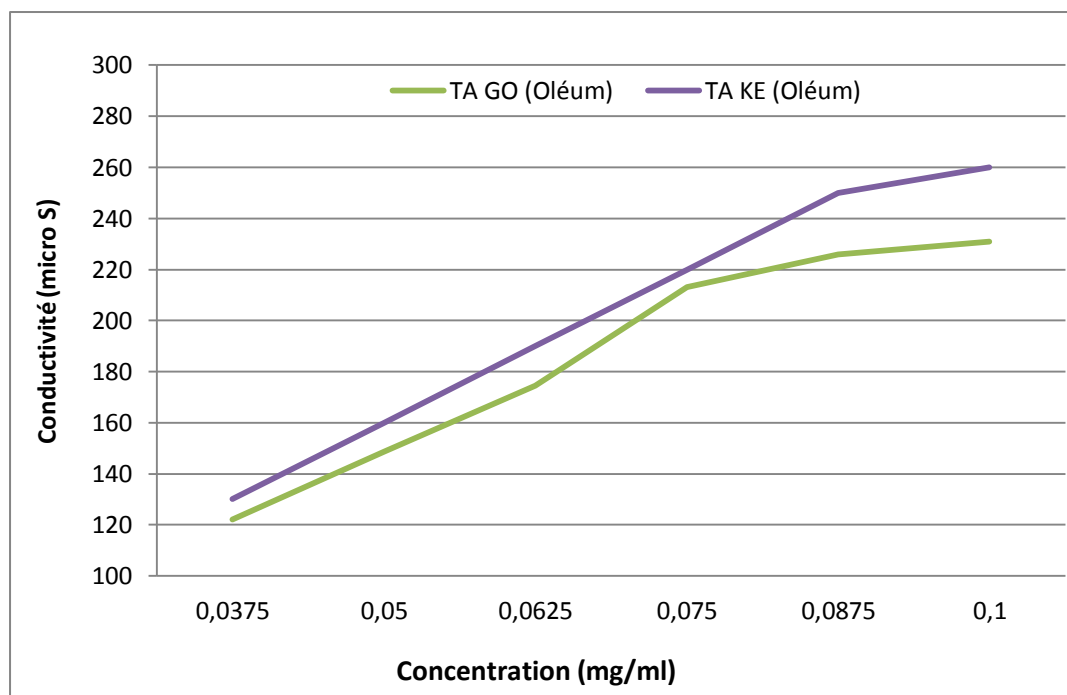


Figure. IV. 4 : Variation de la conductivité en fonction des concentrations en tensioactifs synthétisés.

**Tableau. IV. 5 : Les résultats de la CMC (Concentration Micellaire Critique)**

|           | TA KE <sub>(Oléum)</sub> | TAGO <sub>(Oléum)</sub> |
|-----------|--------------------------|-------------------------|
| CMC mg/ml | <b>0.0875</b>            | <b>0.075</b>            |

La figure IV. 4. montre la variation de la conductivité des solutions aqueuses des tensioactifs synthétisés en fonction de leurs concentrations. La conductivité augmente rapidement en deçà d'une certaine concentration puis croît faiblement et l'allure de la courbe change ainsi à partir de cette concentration qui représente en fait, la CMC.

A partir de cette concentration, toute addition d'amphiphile supplémentaire participe à la formation de micelles de moindre mobilité.

La CMC est principalement contrôlée par la longueur de la chaîne aliphatique : elle diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle en raison de l'augmentation des interactions attractives hydrophobes entre chaînes.

#### **e. Solubilité :**

La détermination de solubilité a été effectuée, pour les produits élaborés, dans l'eau distillée, en utilisant les courbes d'étalonnage représentées sur les figures A1 et A2. données en annexe. Les valeurs des solubilités sont reportées dans le tableau IV.6.

**Tableau VI. 6 : Solubilités des différents tensioactifs dans l'eau pure.**

| Tensioactifs        | TA KE <sub>(Oléum)</sub> | TA GO <sub>(Oléum)</sub> |
|---------------------|--------------------------|--------------------------|
| Solubilité en mg/ml | <b>0.128</b>             | <b>0.119</b>             |

La première constatation qu'on puisse faire et que la solubilité du tensioactif synthétisé diminue quand les chaînes alkyles sont plus longues. Aussi ces résultats montrent que la solubilité croît avec la CMC, en accord avec la littérature.

#### IV. 3. Application : utilisation des sulfonates de pétrole pour l'inhibition de la précipitation des asphaltènes :

La masse initialement précipitée des asphaltènes a été déterminée suivant le protocole cité dans paragraphe III.5.

La teneur en asphaltènes de la prise d'essai « A » est exprimée en pourcentage selon la formule suivante :

$$A = \left( \frac{M_1}{M_2} \right) * 100$$

Ou

$M_1$  est la masse des asphaltènes récupérée ;

$M_2$  la masse de la prise d'essai.

Nous définissons l'efficacité d'inhibition « E » comme étant le rapport entre la teneur initiale des asphaltènes dans le brut «  $X_a$  » diminuée de la quantité d'asphaltènes restante après inhibition «  $X_1$  » sur la quantité d'asphaltènes initiale.

$$E = \frac{X_a - X_1}{X_a}$$

Le tensioactif à base du Gasoil lourd été testé en tant qu'inhibiteur de la précipitation des asphaltènes.

Le tensioactif TA GO a été solubilisé dans de l'eau distillée et dans le reformat; son efficacité a été comparée par rapport à la masse des asphaltènes précipitée initialement. Les résultats obtenus sont reportés dans les tableaux IV.7 et IV.8.

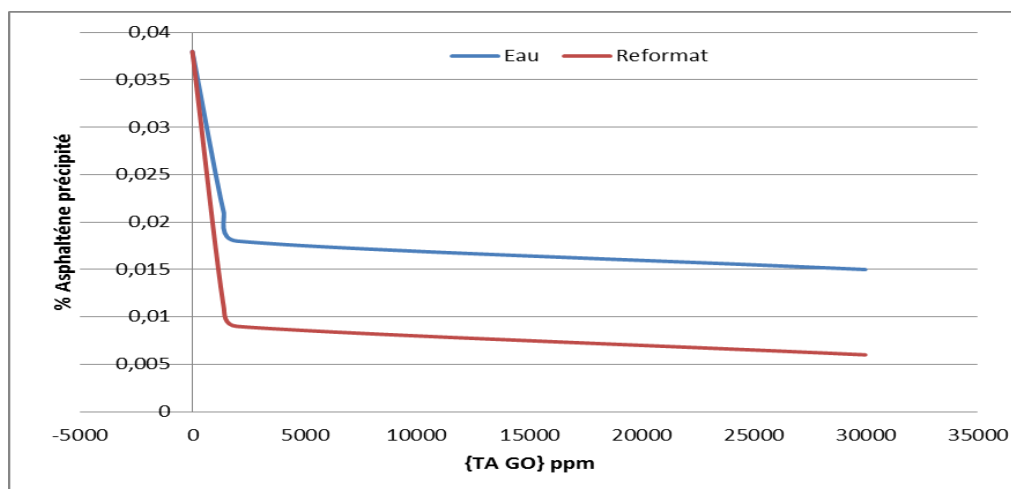


Figure IV.5. Effet d'inhibition des asphaltènes par le TA GO.

**Tableau IV. 7. Effet d'inhibition par GO lourd dans l'Eau.**

| <b>Concentration (ppm)</b>     | <b>0</b> | <b>1400</b> | <b>2000</b> | <b>30000</b> |
|--------------------------------|----------|-------------|-------------|--------------|
| <b>% asphaltène précipités</b> | 0,038    | 0.021       | 0.018       | 0,015        |
| <b>E (%)</b>                   | 0        | 44.73       | 52.63       | 60.52        |

**Tableau IV. 8. Effet d'inhibition par GO lourd dans le reformat.**

| <b>Concentration (ppm)</b>     | <b>0</b> | <b>1400</b> | <b>2000</b> | <b>30000</b> |
|--------------------------------|----------|-------------|-------------|--------------|
| <b>% asphaltène précipités</b> | 0,038    | 0.011       | 0.009       | 0,006        |
| <b>E (%)</b>                   | 0        | 71.05       | 76.13       | 84.21        |

L'ajout des amphiphiles est une solution pratiquée pour l'inhibition de la précipitation des asphaltènes ; ces composés s'adsorbent à la surface des asphaltènes empêchant ainsi l'agréation des asphaltènes entre eux.

Les fractions pétrolières sulfonées ont manifesté cet effet, en réduisant le pourcentage des asphaltènes précipités. Cette efficacité a été améliorée par ajout du mélange TA GO et reformat en raison du double pouvoir dispersif du tensioactif et du reformat.

Aussi, l'efficacité peut être plus améliorée en allant vers les fractions pétrolières plus riches en aromatiques au-delà de 60% comme indiqué précédemment.

Le mécanisme d'inhibition de la déposition d'asphaltènes dépend ainsi de la nature et de la composition chimique de l'inhibiteur. En raison de la complexité de la chimie structurale des asphaltènes, les mécanismes d'interaction asphaltènes-inhibiteur sont très difficiles à identifier.

## Conclusion

En plus du domaine de la détergence, les tensioactifs sont présents dans plusieurs secteurs notamment celui du pétrole, où ils sont utilisés comme inhibiteur de corrosion, dans la récupération assistée du pétrole et comme inhibiteur de la précipitation des asphaltènes.

Le but de ce travail était de synthétiser des tensioactifs anioniques à partir de fractions pétrolières et tester leur efficacité en tant que péptisant des asphaltènes.

La synthèse a été réalisée à partir de deux fractions qui sont le kérosène et le Gasoil lourd en utilisant deux agents de sulfonation à savoir l'oléum et l'acide sulfurique, le protocole expérimental est facile et ne nécessite pas de gros moyens.

Les rendements en produits de sulfonation étaient meilleurs avec l'oléum, de ce fait seuls ces produits ont été caractérisés et utilisés.

La caractérisation des sulfonates de pétrole par des méthodes spectroscopiques et physico-chimiques a mis en évidence la présence des fractions aromatiques et des groupements fonctionnels caractéristiques des acides sulfoniques.

Ces tensioactifs ont manifesté *effectivement* un effet dispersant sur les asphaltènes avec une efficacité de 85% pour une teneur de 30000 ppm en tensioactif.

L'efficacité de ces sulfonates de pétrole peut être améliorée en utilisant une fraction pétrolière contenant une forte teneur en *composés aromatiques*. On pourra suggérer dans ce cas d'utiliser les extraits aromatiques issus des unités des lubrifiants de la raffinerie d'Arzew comme matière de base à sulfoner, ceci permettra de valoriser ce sous-produit qui est actuellement commercialisé tel quel.

Notre objectif initial semble être atteint, mais ce travail offre tout de même de nombreuses perspectives tant du point de vue de la synthèse des sulfonates de pétroles et de l'étude de leur attraction avec les molécules complexes des asphaltènes que du point de vue de leur application en tant que dispersants d'asphaltènes dans les conditions réelles du gisement (température, pression et produits injectés lors de la production du brut) régnant dans la zone 1 des champs de Hassi Messaoud qui présente ce problème de précipitation des Asphaltènes.

Aussi la rentabilité économique de l'application des tensioactifs doit être bien examinée pour une évaluation meilleure et complète sur la faisabilité de cette solution qui semble très prometteuse dans l'industrie de l'or noir.

- [1] Prix Nobel de physique en 1993 ;
- [2] Fraction la plus lourde dans le pétrole et qui génère des problèmes de bouchage au niveau des installations pétrolières ;
- [3] Alfred MATHIS; « Les Produits Tensioactifs », Bulletin de l'union des physiciens ; Vol.86, (1992).
- [4] P.Le Perchec; « Familles De Tensioactifs. Les Molécules De La Beauté, De l'hygiène Et De La Production » édition Nathan.
- [5] Chems Eddine CHITOUR; « Physico-Chimie Des Surfaces », vol.1 édition OPU, (1979).
- [6] T.MAYSOUNABE; « Notions Générales Sur La Physico-Chimie Des Interfaces Notions De Tensioactifs » (perso.wanadoo.fr).
- [7] J.P. Marty ; « Progrès En Dermato-Allergologie », Dijon (2002).
- [8] F.PUISIEUX- M.SELLIER; « Les Systèmes Dispersés Agents De Surfaces Et Emulsions », Galinica 5, Editions Lavoisier, France, (1983).
- [9] B. F. Greek; « Chemical & Engineering News »; (1990).
- [10] Jérôme Lavoué ; Denis Bégin ; Michel Gérin ; « La Substitution Des Solvants Par Les Nettoyants Aqueux » Rapport, Université de Montréal, (2002)
- [11] Estelle MAYOT; « Monobactames et triazoles fluorocarbones amphiphiles : vers des systèmes cationiques a propriétés multiples » Mémoire de Doctorat, Université Henri POINCARÉ; (2007)
- [12] Cristel ONESIPPE; « Etude des systèmes poly électrolyte / tensioactif en phase aqueuse et a l'interface liquide / gaz : application à l'élaboration de microcapsule », Mémoire de Doctorat, Université Montpellier II sciences et techniques du Languedoc; (2005)
- [13] A. HADJ-ZIANE , « Synthèse de tensioactifs à partir de coupes pétrolière Algériennes ; Caractérisation et application en application en récupération assistée du pétrole », Mémoire de Magister, université de Blida, (1994).
- [14] JULIEN ; « Les composés aromatique » ; (2006)
- [15] CLAUDE Anies ; « La réactivité des composés aromatiques » ; (2013)
- [16] JONATHAN CLAYDAN ;  
« Chimie organique ». Amazon France ; (2002)

- [17] C. KURT PETER ; « Traité de chimie organique » Amazon France; (2004).
- [18] «Sulfonation of base oils as corrosion inhibitor for temporary protection of steel in atmospheric environment- Progress in Organic Coatings, Pages 39 – 45 »; (May 2006)
- [19] Boauziz Aicha; « Inhibition des asphaltènes par des sulfonates du pétrole synthétisés à partir des fractions pétrolières et des extraits aromatiques issu du pétrole brut algérien » - Thèse de magister - IAP/CRD ; (2005)
- [20] COMMISSION EUROPÉENNE ; « Produits organiques fabriqués en grand volume - Document de référence sur les meilleures techniques disponibles ; (Février 2003)
- [21] Définition officielle selon « US Food and Drugs Administration ».
- [22] [http://users.skynet.be/Champignons\\_passion/AcideSulfurique.pdf](http://users.skynet.be/Champignons_passion/AcideSulfurique.pdf)
- [23] « Application de la technologie de l'intensification des procédés HIGEE dans la synthèse d'un tensioactif de sulfonate de pétrole » ; (May 2010).
- [24] Jean PAUL CANSELIER; « The production of alkanesulfonates and related compounds (high molecular weight sulfonates) » Handbook of detergents, Part F, 7
- [25] Patent 6225267 Issued on May 1, (2001).
- [26] B. E. Chistyakov, N. A. Aleinikov, UDC, A. A. Petrov, and A. A. Mirknovskaya; « Sulfonates from high molecular weight aromatic fractions from Romashkino petroleum »
- [27] Jean BRIANT;« Physico-chimie des lubrifiants ; analyses et essais » Edition technip-Paris ; (1997).
- [28] Malika BOUKHERISSA ; « Etude de la stabilité des asphaltènes dans le pétrole brut Choix de dispersants et le mécanisme d'action » Mémoire de Doctorat, Université Paul Verlaine; (2008).
- [29] A. PINA, P MOUGIN and E. BEHAR; « Characterisation of asphaltenes and modeling of flocculation – state of the art » - Institut français du pétrole - France (2006).
- [30] Lamia GOUAL; « Petroleum Asphaltenes - University of Wyoming USA»
- [31] Emilie CLOMBEL ; « Cristallisation et agglomération de particules d'hydrate de freon dans une émulsion eau dans huile : étude expérimentale et modélisation » - Mémoire de doctorat - École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, (2008)

[32] « Asphaltenes- Problematic but Rich in Potential »; (2008).

[33] G Ali MANSOORI; « Remediation of asphaltenes and other heavy organic deposits in wells and in pipelines » présentation lors d'un séminaire; Proceeding Socar; (2010).

[34] QUANTUM APPLICATION, SHIVAJI PARK, RANADE ROAD, DADAR - MUMBAI 400 028;

EMAIL: niranjanbilgi@yahoo.com; quantumapplications@ymail.com

[35] Asphaltene Control: fourth Chapter.

[36] Murillo-Hernández José-Alberto<sup>1</sup> and Aburto Jorge<sup>2</sup>; « Current Knowledge and Potential Applications of Ionic Liquids in the Petroleum Industry » 1- Universidad Nacional Autónoma de México, 2- Instituto Mexicano del Petróleo Mexico; (2011).

[37] Chems Eddine CHITOUR ; « Raffinage Tome 1 : Les propriétés physiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières » - offices des publications universitaires ; (1999).

[38] Erika CHRISMAN, Viviane LIMA and Priscila MENECHINI; « Asphaltenes -Problems and Solutions in E&P of Brazilian Crude Oils », Federal University of Rio de Janeiro; DOPOLAB Brazil

[39] Jianxin WANG and Jill BUCKLEY; « Standard Procedure for Separating Asphaltenes from Crude Oils »; PRRC, New Mexico Tech

[40] Zornes; « Petroleum sulfonation »; United States patent 4,269,789, (Mai 1981).

[41] Nussbaum et al; « Processe for sulfonation »; United States patent 4,148,821, (Avril 1979).

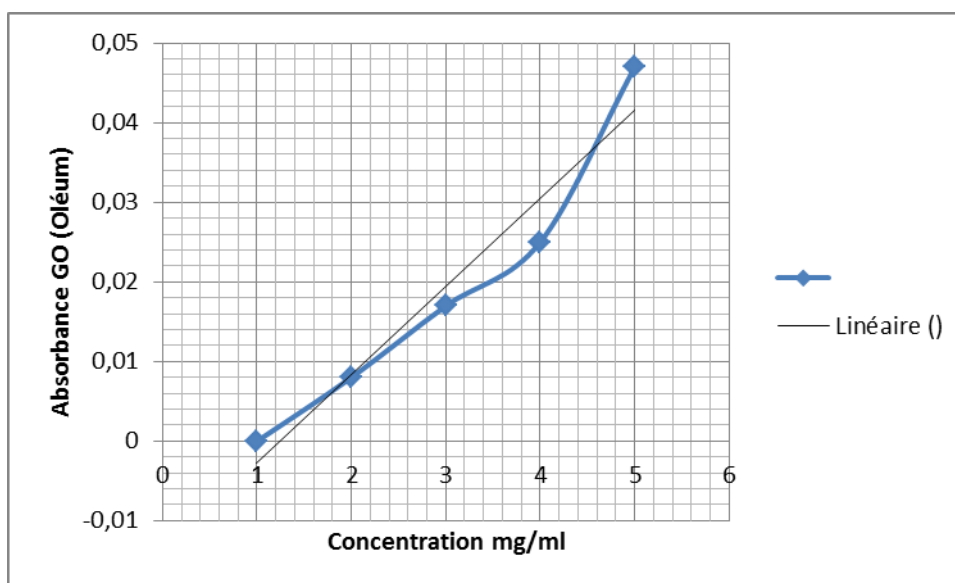


Figure A.1. La courbe d'étalonnage de l'absorbance du TA GO en fonction de sa concentration

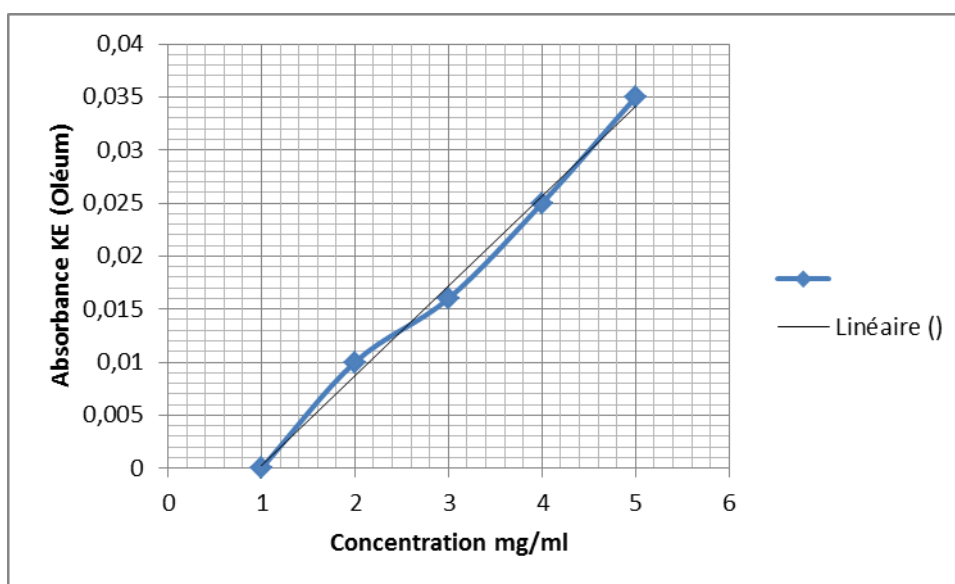


Figure A.1. La courbe d'étalonnage de l'absorbance du TA KE en fonction de sa concentration