

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de Blida

Institut de chimie Industrielle
Laboratoire de Chimie des Surfaces et Colloïdes

THESE

Présentée par:
HADJ-ZIANE Amel

En vue de l'obtention du diplôme
de Magister en Chimie Industrielle

Synthèse De Tensioactifs A Partir De Coupes Pétrolières Algériennes: Caractérisation Et Application En Récupération Assistée Du Pétrole

ABSTRACT

Soutenue publiquement devant le jury:

Président:

Mr. S. DJADOUN

Professeur (USTHB)

Examineurs:

Mr. A. FEGHOULI

Professeur (IAP Boumerdès)

Mr. H. KHALAF

Maître de conférences (UB)

Mr. R. BELLAL

Maître de conférences (UB)

Mr. D. HADJ BOUSSAD

Maître de conférences (UB)

RAPPORTEUR

Mr. M. AOUDIA

Professeur UB

ملخص

تم تحضير سلفنات النفط بإستعمال ثلاث قطفات نفطية كمواد أولية, تتميز هذه الأخيرة بتفاوت في طول السلسلة الهيدروكربونية ونسبة المواد العطرية التي تدخل في تكوين القطفة النفطية. تم تمييز المواد ذات النشاط السطحي المحضرة بتحديد بعض خصائصها كالتركيز الغوري الحرج, درجة كرافت, الإنحلالية, الوزن الجزيئ المكافئ و الأوسط إلخ... في المرحلة الثانية, إستعملنا لتحضير سلفنات النفط قطفة عطرية إستحصلت من قطفة النفطية بواسطة محلول الديمتيلسلفوكسيد. بعد تحديد خصائص المواد المحضرة, قورنت بخصائص المواد المحضرة في الطور الأول.

إستعملت هذه المواد ذات النشاط السطحي في تكوين المستحلبات المجهرية في شروط إحدى طبقات النفط الجزائري. و في الأخير, جربنا هذه المواد في إزالة ترسب الأسفلتان في الحقول البترولية, حيث أثبتت فعاليتها بالمقارنة مع المواد المستوردة.

RESUME

Des sulfonates de pétrole ont été préparés par sulfonation directe de trois coupes pétrolières qui diffèrent par les teneurs en composés aromatiques et les longueurs des chaînes hydrocarbonées. Les rendements en produits tensionactifs obtenus sont de 7,17% pour la coupe légère, 8,69% pour la coupe moyenne et 10,14% pour la coupe lourde.

Les tensioactifs synthétisés ont été caractérisés par détermination des paramètres physico-chimiques tels que: la concentration micellaire critique, la solubilité dans l'eau, la température de KRAFFT, les poids moléculaires équivalent et moyen etc...

Dans la seconde partie, une fraction aromatique extraite à 78,62% de la coupe pétrolière par le procédé d'extraction liquide-liquide en utilisant le diméthylsulfoxyde comme solvant a été sulfonée dans les mêmes conditions opératoires. Les sulfonates de pétrole obtenus avec un rendement de 74% ont été caractérisés par détermination des mêmes paramètres physico-chimiques qui sont ensuite comparés à ceux des tensioactifs synthétisés dans la première étape.

Les tensioactifs synthétisés ont été utilisés pour la formation de microémulsions dans les conditions d'un gisement Algérien. Ainsi, pour une concentration de 2%, le tensionactif synthétisé dans la seconde étape a formulé un système de type WINSOR III avec un paramètre de solubilisation >10 .

Enfin, les tensioactifs ont été testés dans l'inhibition de la précipitation des asphaltènes dans les champs pétroliers avec une efficacité de 52% pour le TA SL.

ABSTRACT

The Petroleum sulfonates were prepared by direct sulfonation of three petroleum fractions which differ by the aromatic compounds contents and the length of carbon chains. The surfactants yields were 7.17% for the light fraction, 8.69% for the middle fraction and 10.14% for the heavy fraction.

The synthesized surfactants were characterized by determination of physico-chemicals parameters such a critical micelle concentration, KRAFFT temperature, equivalent and average molecular weight etc...

In the second part, an aromatic fraction extracted at 78.62% of the petroleum fraction by the liquid-liquid extraction procedure using dimethylsulfoxide as solvent was sulfonated in the same conditions. The petroleum sulfonates obtained with a yield of 74% were characterized by determination of the same physico-chemical parameters which were then compared to the surfactant's parameters prepared in the first stage.

The synthesized surfactants were also in the formulation of microemulsions in an Algerian oil field condition. For a concentration of 2%, the surfactant synthesized in the second part generated a system of WINSOR III with a solubilisation parameter >10 .

Finally an efficiency of 52% is obtained using a TA SL in the inhibition of asphaltene precipitation.

AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de surfaces et colloïdes de l'institut de chimie industrielle sous la direction du Professeur AOUJLA qui m'a orienté et encouragé sans cesse. Son expérience, sa compétence scientifique et ses qualités humaines m'ont été d'une aide précieuse. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et mes remerciements les plus distingués.

Je suis très honoré que M^R S. DJADOUN, professeur à l'USTHB a accepté la présidence du jury de thèse. Je tiens à lui assurer de mon extrême déférence.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M^R H. KHALAF, maître de conférences à l'UB que j'ai eu le privilège de bénéficier de ses précieux conseils, ses suggestions m'ont stimulé et encouragé au travail et m'honore de faire part du jury.

Je tiens à remercier particulièrement le professeur A.FEGHOULL, directeur à l'AP de Boumerdes, M^R R. BELLAL et D. HADJ BOUSSAD, maîtres de conférences à l'UB de bien vouloir juger ce travail.

Cette étude n'a pu être menée à bien sans le concours d'un certain nombre de personnes. Je cite particulièrement

M^{me} FEGHOULL, chef de département des huiles (CRD) de Boumerdes pour m'avoir bien accueilli dans son laboratoire.

Toute l'équipe technique de l'institut de chimie

industrielle (enseignants, administrateurs et techniciens) pour le climat agréable, qu'ils ont su créer durant la réalisation du travail.

M^R S. BENZALD et M^{elle} Z. CHEMAT pour leur contribution à mettre à jour ce mémoire.

M^R M. ZAFOUR pour l'aide précieuse qui restera à jamais gravé dans ma mémoire.

M^{elle} R. BOUDALI, ingénieur à l' LAP pour m'avoir aidé avec toute sympathie.

Tous mes collègues en Post-graduation et mes amis (es) ingénieurs de la promotion 1991 particulièrement M^{me} N. BOUCHENAFÀ pour leur soutien moral.

Enfin ma copine NORA ALLEL qui m'a partagé les bons et mauvais moments durant de longues années passées ensemble avec toute amitié.

Que tous mes amis (es) et tous ceux qui ont eu l'amabilité de m'aider de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

- I-3- Application des agents de surface 14
- II- La réaction de sulfonation et caractérisation des sulfonates de pétrole. 16
- II-1- Les substitutions électrophiles aromatiques. 16
- II-2- Réaction de sulfonation 16
- II-2-1- Mécanisme de la sulfonation 16
- II-2-2- Agents de sulfonation 18
- II-3- Préparation des sulfonates de pétrole. 21
- II-4- Caractérisation des sulfonates de pétrole. 21
- II-5- Nomenclature et analyses des tensioactifs 26

SOMMAIRE

	Page
II-6- Comportement de phase émulsion.	28
II-6-1- Application des microémulsions dans le domaine pétrolier.	29
Notation et Abréviations	30
III-1- Produits et réactifs	30
Introduction.	1
I- Les agents de surface	3
I-1- Définition.	3
I-2- Origine des agents de surface	3
I-2-1- Origine naturelle.	3
I-2-2- Origine synthétique.	4
I-3- Classification des agents de surface.	4
I-3-1- Les agents de surface anioniques.	4
I-3-2- Les agents de surface cationiques.	6
I-3-3- Les agents de surface amphotères.	7
I-3-4- Les agents de surface non ioniques.	7
I-4- Propriétés physico-chimiques des agents de surface.	7
I-4-1- Notion de tension superficielle.	8
I-4-2- Formation de micelles et notion de concentration micellaire critique. ...	8
I-4-3- Phénomène d'adsorption des tensioactifs aux interfaces.	10
I-4-4- Effet hydrophobe.	11
I-4-5- Notion de balance hydrophile-lipophile.	11
I-4-6- Solubilité des tensioactifs et température de KRAFFT.	11
I-4-7- Point de clarification.	12
I-4-8- Point de trouble	12
I-4-9- Micelles inversées	12
I-5- Application des agents de surface	14
II- La réaction de sulfonation et caractérisation des sulfonates de pétrole.	16
II-1- Les substitutions électrophiles aromatiques.	16
II-2- Réaction de sulfonation	16
II-2-1- Mécanisme de la sulfonation	16
II-2-2- Agents de sulfonation	18
II-3- Préparation des sulfonates de pétrole.	21
II-4- Caractérisation des sulfonates de pétrole.	21
II-5- Normes d'analyses des tensioactifs	26

II-6- Comportement de phase et notion de microémulsion.	28
II-6-1- Application des microémulsions dans le domaine pétrolier.	29
III- Partie expérimentale	30
III-1- Produits et réactifs	30
III-2- Caractérisation des coupes pétrolières utilisées.	32
III-2-1- Détermination des paramètres physico-chimiques	32
III-2-2- Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures	33
III-2-3- Détermination des longueurs des chaînes hydrocarbonées	37
III-3- Synthèse des sulfonates de pétrole par sulfonation directe des coupes pétrolières	38
III-3-1- Description du montage expérimental	38
III-3-2- Etapes de préparation des sulfonates de pétrole	38
III-3-3- Purification des tensioactifs synthétisés (élimination de l'huile non sulfonée)	42
III-4- Synthèse des sulfonates de pétrole par sulfonation de la fraction aromatique	42
III-4-1- Extraction des aromatiques.	42
III-4-2- Sulfonation de la fraction aromatique.	45
III-5- Caractérisation des tensioactifs synthétisés	45
III-5-1- Par spectroscopies UV et IR	45
III-5-2- Détermination de la concentration micellaire critique	46
III-5-3- Détermination de la solubilité des tensioactifs	46
III-5-4- Détermination du poids moléculaire moyen.	47
III-5-5- Détermination du pourcentage en matière active.	48
III-6- Etude du comportement de phase.	50
IV- Résultats et discussion	52

Conclusion.	98
---------------------	----

Bibliographie

Annexe

Notations et abréviations

INTRODUCTION

d_{20}^4	: Densité
n_D^{20}	: Indice de réfraction
Pa	: Point d'aniline (°C)
γ	: Tension superficielle (dynes/cm)
μ	: Conductivité ($\mu\text{s/cm}$)
λ_{max}	: Longueur d'onde maximale (nm)
S	: Solubilité (g/l)
T_K	: Température de KRAFFT (°C)
PME	: Poids moléculaire équivalent
CMC	: Concentration micellaire critique
Conc	: Concentration
% MA	: Pourcentage en matière active
\bar{M}_N	: Poids moléculaire moyen
UV	: Ultraviolet
IR	: Infrarouge
CPG	: Chromatographie en phase gazeuse
X_{ar}	: Teneur en composés aromatiques
X_{np}	: Teneur en composés naphténiques
X_{pF}	: Teneur en composés paraffiniques
TA SL	: Tensioactif synthétisé à partir de la coupe solvant lourd
TA KE	: Tensioactif synthétisé à partir de la coupe Kérosène
TA GO	: Tensioactif synthétisé à partir de la coupe Gas-oil
TA GOA	: Tensioactif synthétisé à partir de la fraction aromatique extraite de la coupe Gas-oil
T	: Température (°C)
PA	: Paramètre
D.O	: Densité optique
% mass	: Pourcentage massique
% T	: Pourcentage de transmittance
RAP	: Récupération assistée du pétrole
σ^*	: Paramètre de solubilisation optimum
min	: Minutes
γ_{mh}	: Tension interfaciale phase médiane-huile
γ_{me}	: Tension interfaciale phase médiane-eau

Le caractère amphiphile des molécules de tensioactif est à l'origine de leur comportement remarquable aux interfaces (adsorption avec abaissement de la tension superficielle), en solution diluée (association en micelles ou vésicules) et en

INTRODUCTION

De nos jours, le problème de ressources énergétiques se pose de façon accrue. Malgré les grands efforts déployés pour remplacer le pétrole par d'autres sources d'énergie (énergie solaire, nucléaire, éolienne etc...), il demeure toujours la source d'énergie la plus sûre pour le proche avenir.

Cependant, sur les gisements exploités, en moyenne 75% du pétrole reste piégée à l'intérieur des roches réservoirs sous l'effet des forces capillaires et ne peut être déplacée par l'eau. Comme le pétrole et l'eau ne sont pas miscibles, les deux phases se présentent sous la forme de ce que l'on appelle des émulsions de pétrole brut. Dans les premières années de l'exploitation pétrolière, les difficultés étaient considérables, de nombreux puits ont dû être fermés et abandonnés parce qu'ils donnaient avec le pétrole de l'eau saumâtre que les moyens techniques de l'époque ne permettaient pas de séparer. Ce n'est que dans les années 50 que les recherches chimiques ont réuni les conditions pour un traitement de plus en plus efficace. Ainsi de nouvelles techniques d'exploitation ont été entreprises. Ces nouvelles méthodes appelées techniques de récupération assistée du pétrole (RAP) consistent à fournir au gisement une énergie supplémentaire. Cette énergie est apportée sous forme mécanique, thermique ou chimique [1].

En Algérie, où le pétrole gouverne les conjonctures économiques actuelles, la seule technique utilisée jusqu'à présent est l'injection du gaz, le taux de récupération reste toujours faible. Cependant, on peut améliorer la production du pétrole brut en procédant à la technique de récupération par voie chimique qui utilise des solutions d'additifs chimiques dans l'eau (tensioactif, polymères, soude, ...) pour améliorer l'injection d'eau soit par réduction de la tension interfaciale eau/huile (tensioactif), soit par une augmentation de la viscosité de l'eau d'injection (polymères) soit par une combinaison des deux méthodes [2].

Le caractère amphiphile des molécules de tensioactif est à l'origine de leur comportement remarquable aux interfaces (adsorption avec abaissement de la tension superficielle), en solution diluée (association en micelles ou vésicules) et en

milieu plus concentré (formation d'autres fluides structurés tels que les microémulsions) [3].

La production des tensioactifs croît chaque année vu l'élargissement de leur champ d'application. L'importation de ces produits dans notre pays croît de plus en plus vu leur grande utilisation dans le domaine industriel et domestique. Malgré le développement des matières premières de synthèse, la fabrication de substances tensioactives en Algérie n'a pas encore vu le jour.

L'objectif de notre travail est la synthèse d'un type de ces tensioactifs "Les sulfonates de pétrole" qui ont prouvé leur efficacité en RAP. Le choix de ce type de tensioactif a été basé sur trois critères :

- Critère économique : ce sont des produits relativement peu coûteux
- Critère quantitatif : disponibilité de la matière première grâce à la richesse naturelle de notre pays
- Critère technique : l'utilisation de ces sulfonates de pétrole dans plusieurs applications industrielles et particulièrement l'industrie du pétrole.

Notre étude a été divisée en trois parties :

- Synthèse de tensioactifs par sulfonation directe de trois coupes pétrolières Algériennes et caractérisation des sulfonates de pétrole obtenus.
- Synthèse de tensioactifs par sulfonation d'une fraction aromatique, cette dernière a été extraite de la coupe pétrolière par le procédé d'extraction liquide-liquide en utilisant le Diméthylsulfoxyde comme solvant. Les propriétés physico-chimiques de ce tensioactif ont été comparées à celles des tensioactifs synthétisés dans la première étape.
- Enfin, formulation de microémulsions avec les tensioactifs synthétisés dans les conditions d'un gisement Algérien.





CHAPITRE I

LES AGENTS DE SURFACE

I.1- Définition

Certains produits sont solubles dans l'eau; ils sont dits hydrophiles. D'autres produits sont solubles dans les huiles; ils sont dits hydrophobes ou lipophiles.

Les produits dont la molécule comporte une partie hydrophile et une partie hydrophobe sont dits amphiphiles.

Ces produits se rassemblent à la surface de la solution dans l'eau, ils se rassemblent à la surface de la solution hydrophile de leur molécule soit dans l'eau et la partie hydrophobe, à l'extérieur. Lorsque cette interface est la surface libre de la solution en contact avec l'air, il se forme un film superficiel de molécules orientées qui en modifie les propriétés en diminuant la tension superficielle d'où le nom donné à ces produits : "agents de surface" ou "produits tensioactifs" [4].

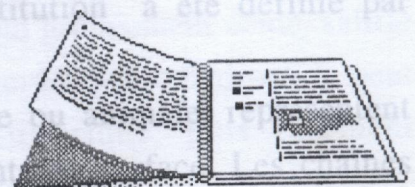
I.2- Origine des agents de surface

Les agents de surface sont d'origine naturelle ou synthétique.

I.2.1- Origine naturelle

Historiquement, le premier agent de surface, le savon, constitué par des corps gras d'origine naturelle était déjà fabriqué par les Gaulois par mélange de corps gras avec des cendres alcalines. Sa constitution a été définie par les travaux de Chevreul [5].

Les corps gras naturels, d'origine végétale, ont toujours été une base importante de la chimie des agents de surface.



CHAPITRE I

LES AGENTS DE SURFACE

I.1- Définition

Certains produits ont une affinité naturelle pour l'eau; ils sont dits hydrophiles. D'autres produits ont une affinité naturelle pour les huiles; ils sont dits hydrophobes ou lipophiles.

Les produits dont la molécule comporte une partie hydrophile et une partie hydrophobe sont dits amphiphiles.

Ces produits sont doués de propriétés particulières : mis en solution dans l'eau, ils se rassemblent aux interfaces en s'orientant afin que la partie hydrophile de leur molécule soit dans l'eau et la partie hydrophobe à l'extérieur. Lorsque cette interface est la surface libre de la solution en contact avec l'air, il se forme un film superficiel de molécules orientées qui en modifie les propriétés en diminuant la tension superficielle d'où le nom donné à ces produits : "agents de surface" ou "produits tensioactifs" [4].

I.2- Origine des agents de surface

Les agents de surface sont d'origine naturelle ou synthétique,

I.2.1- Origine naturelle

Historiquement, le premier agent de surface, le savon, constitué par des chaînes grasses d'origine naturelle était déjà fabriqué par les Gaulois par mélange de corps gras avec des cendres alcalines. Sa constitution a été définie par les travaux de Chevreul [5].

Les corps gras naturels, d'origine végétale ou animale, représentent toujours une base importante de la chimie des agents de surface. Les chaînes

les plus paraffiniques linéaires comportent de 8 à 18 atomes de carbone. En plus de ces chaînes saturées, il existe des chaînes insaturées, spécialement en C₁₈ (oleïque, linoléïque, linoléinique etc . . .) et des chaînes insaturées hydroxylées (ricinoleïque).

I.2.2- Origine synthétique

Historiquement, le premier dérivé tensioactif totalement synthétique était un alkylnaphtalènesulfonate de soude, préparé en 1917 en Allemagne [6] afin d'essayer à partir de la carbochimie de pallier le manque de savon dû à la pénurie de corps gras dont souffrait l'Allemagne à cette époque.

Actuellement, la pétrochimie a pris la relève de la carbochimie et les matières premières de synthèse de l'industrie des agents de surface proviennent de la chimie de l'éthylène, du propylène, des paraffines, des α -oléfinés et des coupes pétrolières [5].

I.3- Classification des agents de surface

Les agents de surface sont répartis en quatre grandes classes selon le caractère ionique de leur groupe hydrophile :

- Les agents de surface anioniques qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un anion organique tensioactif et à un cation de faible masse moléculaire : métal alcalin, ammonium, éthanolamines.

- Les agents de surface non-ioniques qui ne s'ionisent pas ou peu en solution aqueuse

- Les agents de surface cationiques qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance à un cation organique tensioactif et à un anion de faible masse moléculaire, minéral ou organique.

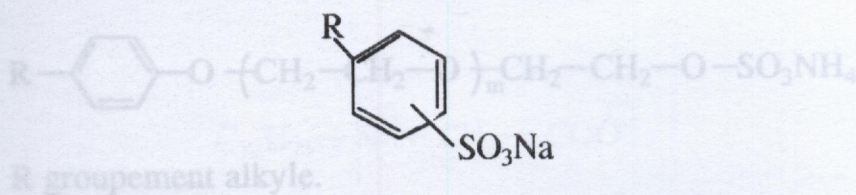
- Les agents de surface amphotères qui s'ionisent en solution aqueuse en donnant naissance, selon le pH de la solution, à un cation ou à un anion organique tensioactif.

I.3.1- Les agents de surface anioniques

Les agents de surface anioniques possèdent un groupement acide, salifié par un métal ou une amine de faible masse moléculaire. La partie hydrophile peut être un groupement carboxylique, sulfonique, sulfurique, plus rarement phosphorique ou phosphonique. On distingue dans cette classe :

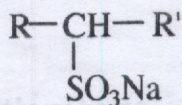
a)- Les sulfonates

C'est la classe d'agents de surface la plus importante (45% de la production totale), principalement à cause du tonnage d'alkylbenzènesulfonates utilisés dans les applications ménagères. Leur formule chimique est :



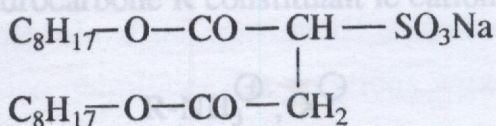
Ils sont obtenus par sulfonation d'un alkylbenzène. Cette sulfonation sur le noyau benzénique est très facile; elle peut se faire à l'acide sulfurique, à l'oléum ou au SO₃ gazeux. Les autres dérivés tensioactifs sulfonés sont les sulfonates de pétrole qui résultent du traitement à l'oléum ou au SO₃ gazeux des coupes pétrolières contenant des dérivés aromatiques. Après séparation des carbures non sulfonés, le produit neutralisé est désigné sous le nom de sulfonate de pétrole. Il s'agit d'un mélange complexe dont la constitution dépend de la coupe utilisée. C'est une base tensioactive importante pour la récupération assistée du pétrole [7]. Ces sulfonates comprennent également :

- Les paraffinesulfonates



- Les α-oléfinesulfonates

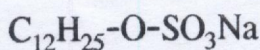
- Les sulfosuccinates



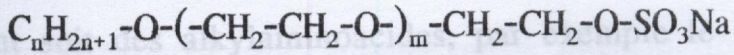
b)- Les sulfates

On distingue particulièrement :

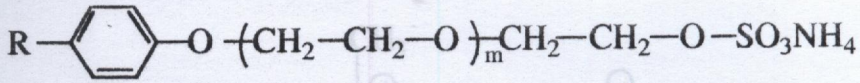
- Les sulfates d'alcools gras



- Les sulfates d'alcools gras éthoxylés



- Les alkylphénols éthoxylés et sulfatés



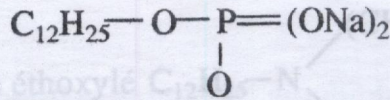
R groupement alkyle.

c)- Les carboxylates

Ils sont obtenus par saponification à l'aide d'agents alcalins des huiles ou graisses naturelles. Un exemple de carboxylate a pour formule : $C_nH_{2n+1}COONa$

d)- Les phosphates et phosphonates

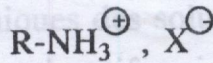
A titre d'exemple, on peut citer le monolaurylphosphate de sodium de formule :



I.3.2- Les agents de surface cationiques

Ce sont les sels d'amines grasses, de formule générale $R-NH_2, HX$.

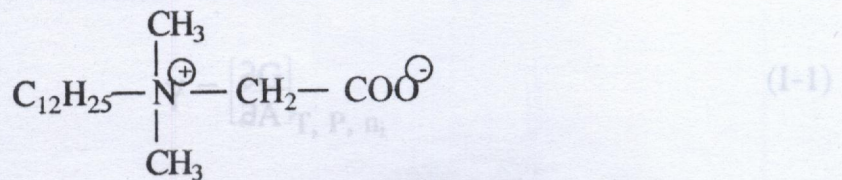
Ils se dissocient en solution aqueuse pour former des produits tensioactifs cationiques, le radical hydrocarboné R constituant le cation :



Ces agents tensioactifs ont la particularité de s'adsorber sur les surfaces chargées négativement.

I.3.3- Les agents de surface amphotères

Ce sont soit des alkylaminoacides, par exemple le N-laurylamine-propionate de sodium de formule : $C_{12}H_{25}-NH-CH_2-CH_2-COONa$, soit des bétaines, par exemple le N-lauryldiméthylbétaine de formule :



I.3.4- Les agents de surface non ioniques

Les deux tiers des agents de surface non ioniques sont obtenus par condensation d'oxyde d'éthylène sur des corps hydrophobes comportant un ou plusieurs hydrogènes actifs (alcools gras, acides gras, alkylphénols, amines grasses etc ...). A titre d'exemple, on peut citer :

- Acide stéarique éthoxylé $C_{17}H_{35}-CO-(-O-CH_2-CH_2)_n-OH$

- Amine laurique éthoxylé $C_{12}H_{25}-N \begin{cases} (CH_2-CH_2-O)_n-H \\ (CH_2-CH_2-O)_m-H \end{cases}$

- Alkylphénol éthoxylé $R-\text{C}_6\text{H}_4-(-O-CH_2-CH_2)_n-H$

I.4- Propriétés physico-chimiques des agents de surface en solution

La présence simultanée d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe dans la molécule d'un tensioactif entraîne une modification de certaines propriétés physico-chimiques des solutions aqueuses, même diluées, de ces composés. En particulier, les tensioactifs agissent sur les interfaces liquide-gaz, liquide-liquide et liquide-solide en modifiant la tension superficielle ou interfaciale. C'est de cette propriété qu'est dérivé le terme tensioactif [8].

I.4.1- Notion de tension superficielle

La tension superficielle, appelée aussi énergie libre superficielle représente la quantité de travail à fournir, pour augmenter la surface libre d'un liquide de façon isotherme et réversible. D'un point de vue thermodynamique, la tension superficielle est définie par :

$$\gamma = \left[\frac{\partial G}{\partial A} \right]_{T, P, n_i} \quad (I-1)$$

où dG représente la variation d'énergie libre du système et dA l'aire de l'interface, γ s'exprime en joule/m². Cependant, il est parfois commode de l'exprimer en dynes/cm. Cette énergie libre est analogue à une force tangentielle appliquée à tout segment de longueur unité tracé sur l'interface. Plusieurs méthodes permettent de déterminer la tension superficielle [9].

I.4.2- Formation de micelles et notion de concentration micellaire critique

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles qui sont associées d'une façon dynamique en solution aqueuse [10]. Au dessus d'une certaine concentration dite concentration micellaire critique (CMC), ces molécules forment de grands agrégats moléculaires de dimensions colloïdales appelés micelles [11]. A une concentration plus faible que la CMC, le surfactant existe généralement sous forme de monomères. Au dessus de la CMC, il existe un équilibre dynamique entre les monomères et les micelles [12]. Dans les micelles, les groupements hydrophiliques sont dirigés vers l'extérieur en contact avec la solution aqueuse, les chaînes hydrocarbonées étant dirigées vers l'intérieur et forment le cœur de la micelle qui est apolaire (Figure I.1). Plusieurs études [13] ont montré que les micelles sont sphériques lorsque la concentration en tensioactif est voisine de sa concentration micellaire critique. En augmentant la concentration totale en tensioactif, plusieurs structures peuvent se former.

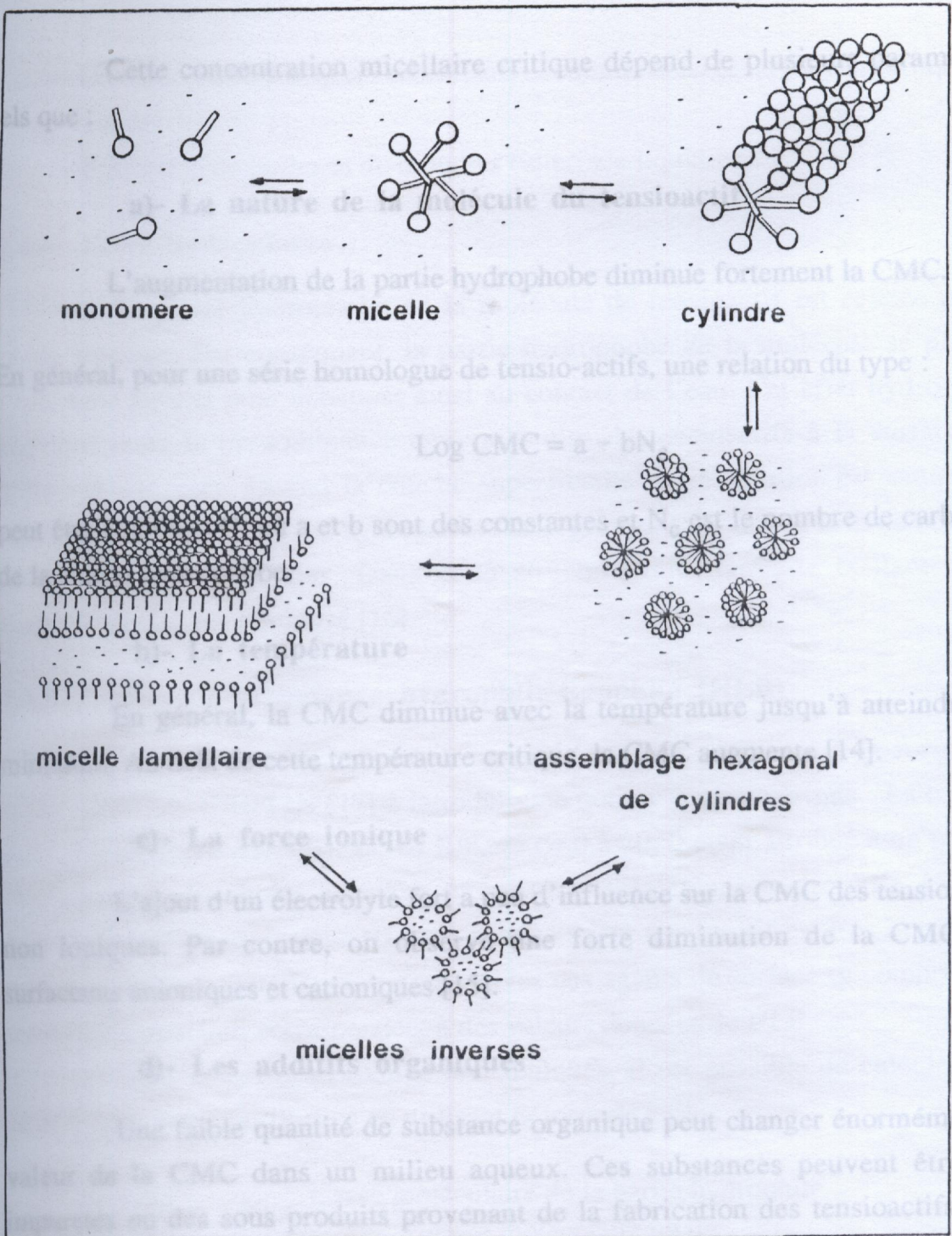


Figure I.1- Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif lorsque la concentration en tensioactif augmente [14].

1.4.3 Mécanisme d'adsorption des tensioactifs aux interfaces

La structure des surfactants entraîne une orientation préférentielle aux interfaces. Cette adsorption est responsable de la plupart des propriétés

— stabilisation des émulsions et microémulsions (interface liquide-liquide)

Cette concentration micellaire critique dépend de plusieurs paramètres tels que :

a)- La nature de la molécule du tensioactif

L'augmentation de la partie hydrophobe diminue fortement la CMC.

En général, pour une série homologue de tensio-actifs, une relation du type :

$$\text{Log CMC} = a + bN_c \quad (I-2)$$

peut être établie [14], où a et b sont des constantes et N_c est le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe.

b)- La température

En général, la CMC diminue avec la température jusqu'à atteindre un minimum. Au delà de cette température critique, la CMC augmente [14].

c)- La force ionique

L'ajout d'un électrolyte fort a peu d'influence sur la CMC des tensioactifs non ioniques. Par contre, on observe une forte diminution de la CMC des surfactants anioniques et cationiques [15].

d)- Les additifs organiques

Une faible quantité de substance organique peut changer énormément la valeur de la CMC dans un milieu aqueux. Ces substances peuvent être des impuretés ou des sous produits provenant de la fabrication des tensioactifs. Les substances organiques polaires (alcool, acide) existant en faible concentration dans la masse du système réduisent la CMC en s'incorporant dans les micelles.

I.4.3- Phénomène d'adsorption des tensioactifs aux interfaces

La structure des surfactants entraîne une orientation préférentielle aux interfaces. Cette adsorption est responsable de la plupart des propriétés tensioactives :

- Stabilisation des émulsions et microémulsions (interface liquide-liquide)

- Utilisation comme agents mouillants et comme détergents (interface liquide-solide)
- Formation de bulles et de mousses (interface liquide-gaz).

I.4.4- Effet hydrophobe

La partie hydrophobe de la molécule de tensioactif est rejetée par la phase aqueuse. Par conséquent, la partie hydrophobe de la molécule se place à l'interface air-eau pour échapper ainsi au contact de l'eau. Cet effet hydrophobe explique donc la prédominance des molécules de tensioactifs à la surface des solutions aqueuses. Quand la couche superficielle de la solution est saturée en agents de surface, les pôles hydrophobes se regroupent à l'intérieur de la solution pour former des micelles. Dans cette structure micellaire, le contact partie hydrophobe-eau est minimisé [16].

I.4.5- Notion de la balance hydrophile-lipophile (HLB)

Afin de sélectionner le tensioactif le mieux approprié à la formation d'une émulsion, GRIFFIN [17] a introduit une notion semi-empirique : La balance hydrophile-lipophile (HLB). Le HLB varie de 0 à 20, 0 étant attribué à un produit totalement hydrophobe et 20 à un produit totalement hydrophile [5]. La connaissance de cette valeur HLB de chaque agent tensioactif est très importante car les diverses caractéristiques applicatives des agents de surface (y compris leur solubilité dans l'eau) correspondent à des valeurs données du HLB.

Dans le cas des produits non ioniques, il est possible de calculer leur HLB d'après leur constitution en utilisant la formule :

$$HLB = 20 \times \frac{\text{masse moléculaire de la partie hydrophile}}{\text{masse moléculaire totale}} \quad (I-3)$$

I.4.6- Solubilité des tensioactifs et température de KRAFFT

En général, la solubilité d'un tensioactif dans l'eau est gouvernée par la valeur de l'énergie libre ΔG de la solution. La solubilité d'un tensioactif décroît avec la chaîne hydrophobe croissante et devient nulle lorsque le caractère hydrophobe est suffisamment prononcé [18].

La solubilité d'un agent de surface ionique augmente au delà d'une

température déterminée dite température de KRAFFT (Figure I-2). Au dessous du point de KRAFFT, la solubilité est très faible, elle est due aux monomères. Au delà du point de KRAFFT, la solubilité augmente rapidement, le cristal est détruit et le tensioactif se dissout essentiellement sous forme de micelles très solubles [14]. Il semble donc qu'une certaine énergie thermique est nécessaire à la destruction du cristal et à la formation des micelles

I.4.7- Point de clarification

Lorsqu'un tensioactif est dissous dans l'eau en présence d'électrolytes, la solution obtenue est souvent turbide. Les solutions peuvent devenir claires par addition d'une quantité suffisante d'alcool ou par changement de température. Le point de clarification correspond à la transition d'une solution turbide à une solution claire

I.4.8- Point de trouble

Le point de trouble est défini comme étant la température au dessus de laquelle les solutions de certains agents de surface non ioniques deviennent hétérogènes par formation de deux phases. Cette apparition de deux phases est liée à la diminution de la solubilité de l'agent de surface. La connaissance de ce point trouble a une importance capitale car les diverses propriétés tensioactives des solutions d'agents de surface non ioniques varient très rapidement au voisinage de cette température. Le point de trouble est influencé par la concentration de la solution, le pH et la présence de sels [20].

I.4.9- Micelles inversées

Dans les solvants apolaires, les molécules de tensioactifs ont tendance à se regrouper avec leurs groupements polaires tendant à exclure le solvant de l'endroit où elles se trouvent. Les molécules de tensioactifs sont orientées de la façon suivante : Les têtes polaires sont tournées vers l'intérieur et les queues hydrophobes vers l'extérieur. Ces agrégats sont appelés micelles inversées. Leur taille est plus petite que celle des micelles directes. Pour les micelles inversées, la présence d'une concentration micellaire critique n'est pas un phénomène aussi général que pour les micelles directes et lorsqu'elle existe, elle se manifeste d'une façon moins nette [16].

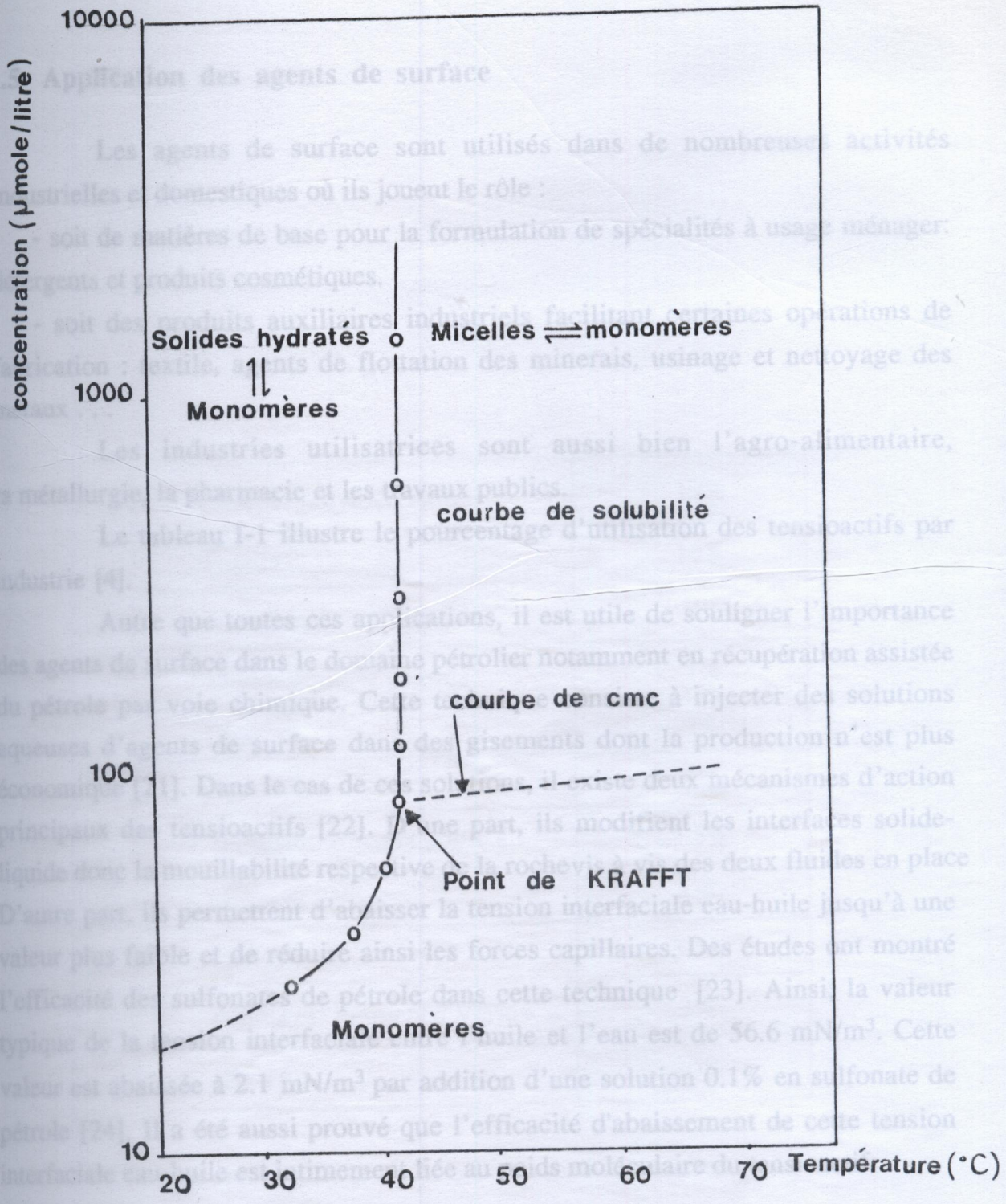


Figure 1.2- Diagramme de phase d'un tensioactif anionique [19].

I.5- Application des agents de surface

Les agents de surface sont utilisés dans de nombreuses activités industrielles et domestiques où ils jouent le rôle :

- soit de matières de base pour la formulation de spécialités à usage ménager: détergents et produits cosmétiques.

- soit des produits auxiliaires industriels facilitant certaines opérations de fabrication : textile, agents de flottation des minerais, usinage et nettoyage des métaux . . .

Les industries utilisatrices sont aussi bien l'agro-alimentaire, la métallurgie, la pharmacie et les travaux publics.

Le tableau I-1 illustre le pourcentage d'utilisation des tensioactifs par industrie [4].

Autre que toutes ces applications, il est utile de souligner l'importance des agents de surface dans le domaine pétrolier notamment en récupération assistée du pétrole par voie chimique. Cette technique consiste à injecter des solutions aqueuses d'agents de surface dans des gisements dont la production n'est plus économique [21]. Dans le cas de ces solutions, il existe deux mécanismes d'action principaux des tensioactifs [22]. D'une part, ils modifient les interfaces solide-liquide donc la mouillabilité respective de la roche vis à vis des deux fluides en place. D'autre part, ils permettent d'abaisser la tension interfaciale eau-huile jusqu'à une valeur plus faible et de réduire ainsi les forces capillaires. Des études ont montré l'efficacité des sulfonates de pétrole dans cette technique [23]. Ainsi, la valeur typique de la tension interfaciale entre l'huile et l'eau est de 56.6 mN/m^3 . Cette valeur est abaissée à 2.1 mN/m^3 par addition d'une solution 0.1% en sulfonate de pétrole [24]. Il a été aussi prouvé que l'efficacité d'abaissement de cette tension interfaciale eau-huile est intimement liée au poids moléculaire du tensioactif.

CHAPITRE II

LA REACTION DE SULFONATION ET CARACTERISATION DES SULFONATES DE PETROLE

Chimie/ polymérisation	19%
Textile	16%
Métallurgie	9%
Phytopsanitaire/ engrais	7%
Cuir	7%
Agro-alimentaire	6%
Bâtiment/ travaux publics	5.5%
Mines et pétrole	4%
Papier	3.5%
Peintures/ Pigments/ Vernis	3%
Divers	20%

Tableau I.1 - Différentes utilisations industrielles des tensioactifs [4].

Le mécanisme de la sulfonation n'est pas encore bien établi, principalement à cause de la difficulté dans l'établissement de la nature des espèces de sulfonation. Ainsi, diverses possibilités existent pour la sulfonation par l'acide sulfurique concentré. Les équilibres suivants montrent la succession des étapes de la réaction :

CHAPITRE II

LA REACTION DE SULFONATION ET CARACTERISATION DES SULFONATES DE PETROLE

II.1- Les substitutions électrophiles aromatiques

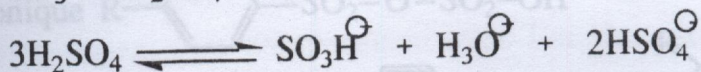
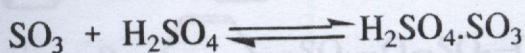
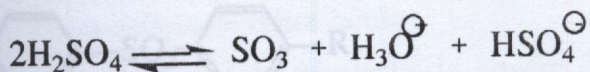
Les composés aromatiques, tout comme les alcènes, sont sensibles aux réactifs électrophiles. La différence du comportement des deux systèmes provient de la grande stabilité des systèmes aromatiques. De ce fait, ces derniers ne sont attaqués que par des réactifs électrophiles puissants et, plus généralement, ils exigent des conditions réactionnelles plus rigoureuses. Leur principale propriété chimique est la réaction de substitution électrophile [25].

II.2- Réaction de sulfonation

Une des réactions de substitution électrophile est la réaction de sulfonation. L'introduction d'un groupement SO_3H dans une molécule par action de l'acide sulfurique est appelée sulfonation. Le noyau du composé aromatique cède un hydrogène et l'acide sulfurique un résidu aqueux. Les valences libérées sur le carbone et sur le soufre se saturent mutuellement.

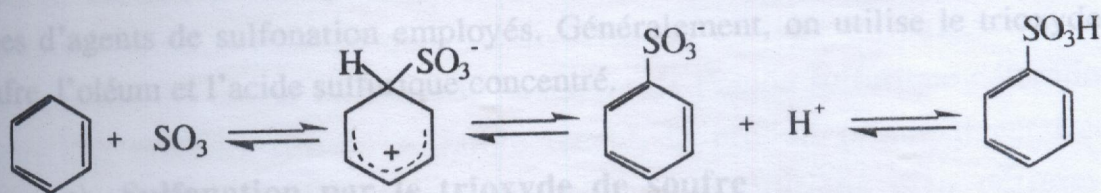
II.2.1- Mécanisme de la sulfonation

Le mécanisme de la sulfonation n'est pas encore bien établi, principalement à cause de la difficulté dans l'établissement de la nature des espèces de sulfonation. Ainsi, diverses possibilités existent pour la sulfonation par l'acide sulfurique concentré. Les équilibres suivants montrent la succession des étapes de la réaction :

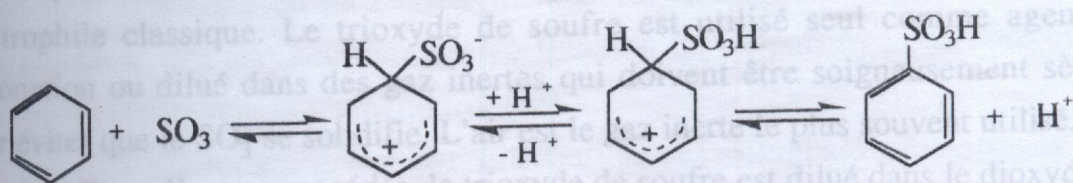


Les essais expérimentaux basés sur les études cinétiques dans l'acide sulfurique concentré et dans l'oléum favorisent fortement la théorie que l'espèce active est le trioxyde de soufre [26].

En effet, pour l'acide sulfurique concentré, le mécanisme proposé est :

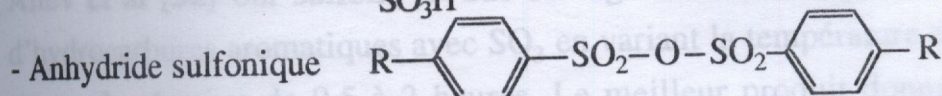
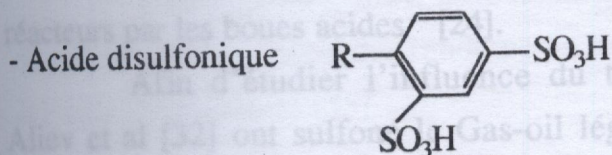


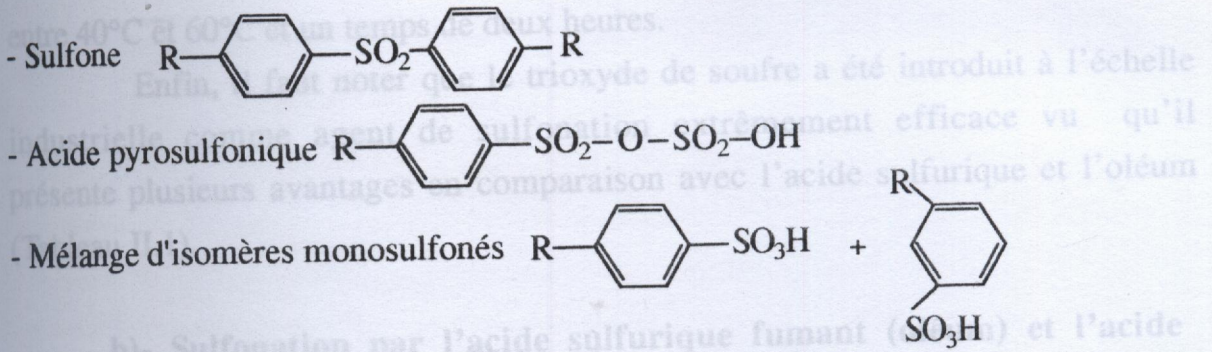
En ce qui concerne l'oléum, le mécanisme proposé est :



La sulfonation possède la particularité d'être réversible à haute température [27]. La réversibilité de la réaction est aussi démontrée par l'isomérisation des produits initialement formés en produits plus stables à haute température.

D'après la littérature [28], la réaction de sulfonation conduit selon les conditions opératoires aux différents produits suivants :





II.2.2- Agents de sulfonation

La nature et la qualité du produit obtenu dépendent principalement des types d'agents de sulfonation employés. Généralement, on utilise le trioxyde de soufre, l'oléum et l'acide sulfurique concentré.

a)- Sulfonation par le trioxyde de soufre

La réaction de sulfonation des composés aromatiques et leurs dérivés par le trioxyde de soufre a lieu aisément selon le mécanisme de substitution électrophile classique. Le trioxyde de soufre est utilisé seul comme agent de sulfonation ou dilué dans des gaz inertes qui doivent être soigneusement séchés pour éviter que le SO_3 se solidifie. L'air est le gaz inerte le plus souvent utilisé.

Dans d'autres procédés, le trioxyde de soufre est dilué dans le dioxyde de soufre ou le dichloroéthane [29]. Le dioxyde de soufre est considéré comme solvant idéal à cause de sa stabilité et sa miscibilité avec le trioxyde de soufre et les acides sulfoniques [30]. En plus de ces deux propriétés, l'utilisation du dioxyde de soufre permet d'opérer à de basses températures, condition qui minimise la formation des produits secondaires tels que les sulfones et les anhydrides [31]. En outre, le trioxyde de soufre dilué dans le dichloroéthane permet d'obtenir des produits de bonne qualité. L'utilisation du dichloroéthane évite aussi la contamination des réacteurs par les boues acides [24].

Afin d'étudier l'influence du temps de réaction et la température, Aliev et al [32] ont sulfoné le Gas-oil léger contenant approximativement 50% d'hydrocarbures aromatiques avec SO_3 en variant la température de 10 à 60°C et le temps de réaction de 0.5 à 2 heures. Le meilleur produit donnant la plus faible tension interfaciale entre l'eau et l'huile fût obtenu avec la sulfonation réalisée

entre 40°C et 60°C et un temps de deux heures.

Enfin, il faut noter que le trioxyde de soufre a été introduit à l'échelle industrielle comme agent de sulfonation extrêmement efficace vu qu'il présente plusieurs avantages en comparaison avec l'acide sulfurique et l'oléum (Tableau II.1).

b)- Sulfonation par l'acide sulfurique fumant (oléum) et l'acide sulfurique concentré

L'oléum est une solution de SO_3 dans 100% d'acide sulfurique, c'est un agent de sulfonation très efficace vu la variété de produits obtenus. Ainsi, on peut produire l'acide arylsulfonique, l'anhydride de l'acide arylsulfonique et le diarylsulfone. La teneur en trioxyde de soufre de l'acide sulfurique détermine la nature des produits finaux. A faible teneur, le produit principal est l'acide sulfonique [33]. Par sulfonation énergétique (conditions bien définies de température et de teneur en trioxyde de soufre etc . . .), on peut introduire dans le cycle du composé non pas un mais deux ou trois groupements SO_3H [30].

Il faut noter qu'un modèle mathématique a été développé pour décrire la sulfonation des alkylaromatiques en fonction du rapport hydrocarbure/oléum, le temps de réaction et la température [34].

Les produits obtenus par sulfonation des composés aromatiques avec l'oléum possèdent un pourcentage en matière active de 86 à 87% tandis que ceux obtenus en utilisant le trioxyde de soufre possèdent un pourcentage en matière active de 97 à 98%, raison qui limite l'utilisation de l'oléum dans l'industrie.

En présence de l'acide sulfurique concentré, on obtient comme seul produit de réaction l'acide sulfonique. La réaction a lieu dans des solvants organiques [25].

Pour conclure, il est utile de noter qu'une sulfonation en plusieurs étapes de courtes durées donne des rendements meilleurs qu'une sulfonation en une seule étape de longue durée [35].

II.3- Préparation des sulfonates de pétrole

Les sulfonates de pétrole sont des alkylarylsulfonates de poids moléculaire équivalent compris entre 400-600. Avant, on les obtenait pendant le raffinage des "Spindel oil" avec l'oléum. Actuellement, on les obtient directement à partir des fractions pétrolières sulfonées avec le trioxyde de soufre, l'oléum ou l'acide sulfurique suivi d'une neutralisation [36].

Les fractions pétrolières sont essentiellement composées de molécules

Facteurs de comparaison	H ₂ SO ₄	SO ₃
Température d'ébullition	290-317	45
Vitesse de réaction	lente	instantanée
Chaleur nécessaire	nécessite de la chaleur pour compléter la réaction	exothermique
Réaction secondaire	faible	quelque fois forte
Viscosité du mélange réactionnel	basse	quelque fois élevée
Degré de réaction	partielle	complète
Solubilité dans les solvants halogénures	très basse	miscible

Tableau II.1 - Comparaison de la sulfonation des composés aromatiques par l'acide sulfurique et le trioxyde de soufre [33].

II.3- Préparation des sulfonates de pétrole

Les sulfonates de pétrole sont des alkylarylsulfonates de poids moléculaire équivalent compris entre 400-600. Avant, on les obtenait pendant le raffinage des "Spindel oil" avec l'oléum. Actuellement, on les obtient directement à partir des fractions pétrolières sulfonées avec le trioxyde de soufre, l'oléum ou l'acide sulfurique suivi d'une neutralisation [36].

Les fractions pétrolières sont essentiellement composées de molécules résultant de la combinaison d'atomes de carbone et d'hydrogène appelés hydrocarbures. Elles contiennent également du soufre, essentiellement sous forme de composés sulfurés (H_2S), disulfurés ($R-S-S-R$), polysulfurés ($R-S-R-S$)_n, les mercaptants ($R-SH$) ainsi que des composés oxygénés et azotés. Les fractions lourdes contiennent à l'état de traces des composés organométalliques à base de Fer, Nickel, Vanadium et un peu d'eau salée provenant des gisements [37].

II.4- Caractérisation des sulfonates de pétrole

A cause de leur méthode de préparation, les sulfonates de pétrole sont des produits de structure très complexe. En général, chaque tensioactif commercial est un mélange complexe d'oligomères comportant entre autres des impuretés. Aussi, des recherches considérables ont été consacrées afin de les caractériser [38]. On caractérise les sulfonates de pétrole par leur poids moléculaire équivalent, solubilité, activité de surface, concentration micellaire critique, température de KRAFFT, etc . . .

La solubilité des sulfonates de pétrole dans les solvants dépend du poids moléculaire équivalent, de la longueur de la chaîne hydrophobe et de la nature du cation. Certaines études faites sur les propriétés interfaciales [39] montrent que la tension superficielle de l'eau peut être considérablement réduite en présence de sulfonate de pétrole.

Une importante caractéristique des sulfonates de pétrole est leur poids moléculaire équivalent. Il est défini par le rapport du poids moléculaire moyen de l'échantillon sur le nombre de groupements sulfonés présents dans la molécule. Le poids moléculaire équivalent est d'une grande importance puisqu'il est lié au taux de récupération du pétrole (Figure II.1). Ainsi, les sulfonates de pétrole ayant un poids moléculaire équivalent compris entre 300 et 400 présentent un caractère très hydrophile. Le caractère très hydrophobe est attribué aux sulfonates de pétrole ayant un poids moléculaire équivalent supérieur à 500. Les sulfonates de pétrole ayant un poids moléculaire équivalent compris entre 450 et 500 possèdent des propriétés amphiphiles. Cette caractéristique permet une bonne solubilisation du système eau-huile. Ce phénomène est la conséquence directe du fait que les sulfonates de pétrole permettent d'abaisser la tension interfaciale entre l'huile et l'eau à des valeurs plus faibles [24].

Le poids moléculaire équivalent peut être déterminé par titrage volumétrique à deux phases [40]. La figure II.3 montre le calcul du poids moléculaire équivalent pour certains alkylarylsulfonates.

Les méthodes spectroscopiques permettent aussi de caractériser les sulfonates de pétrole. Ainsi, la spectroscopie UV permet la mise en évidence des noyaux aromatiques, en particulier ceux des alkylarylsulfonates et des alkylphénols éthoxylés. Tous les composés aromatiques présentent une absorbance dans le domaine 260-280 nm. A titre d'exemple, le tensioactif commercial TRS 10-80 présente un pic à une longueur d'onde de 261 nm (Figure II.4).

La spectroscopie infrarouge donne encore des résultats plus intéressants. Elle renseigne l'analyste d'une part sur les fonctions principales du mélange (groupements hydroxyde, sulfonates, éthers, esters, aromatiques etc . . .). D'autre part, elle permet d'avancer les hypothèses sur la constitution d'un mélange de tensioactifs.

taux de récupération

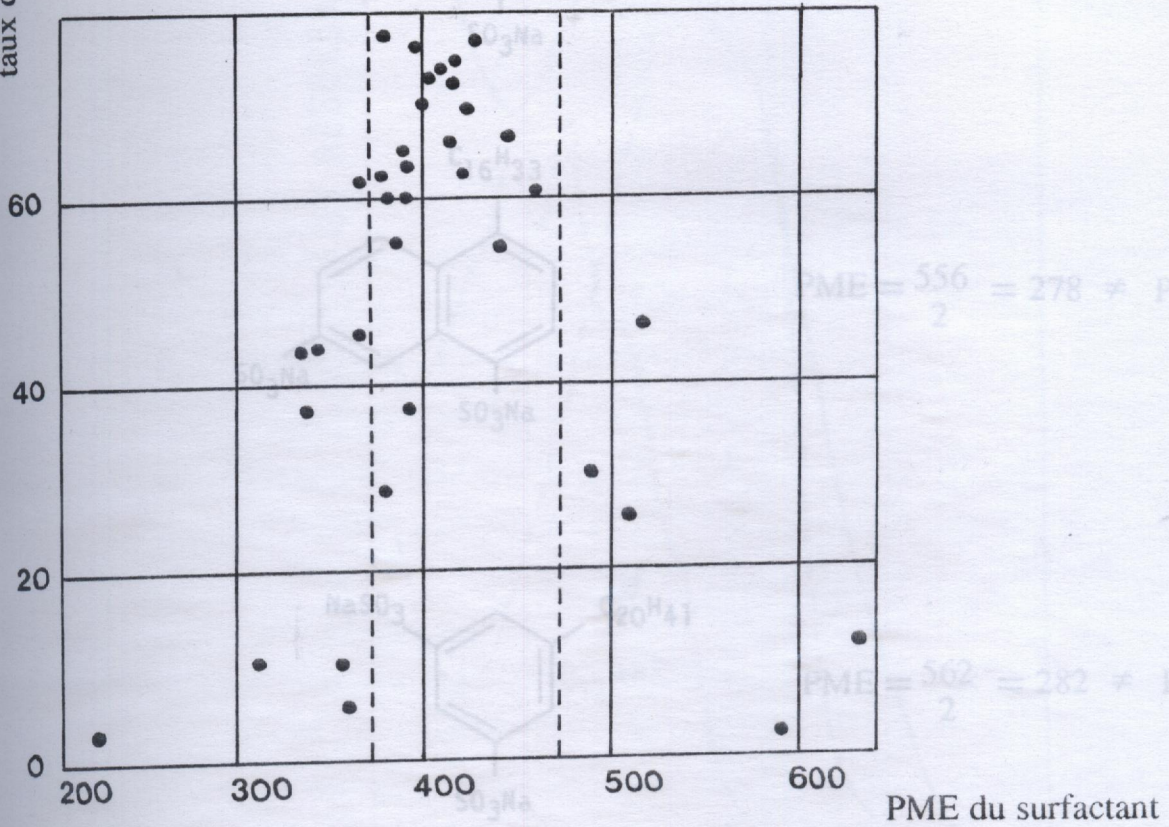


Figure II.1 Influence du poids moléculaire équivalent du surfactant sur le taux de récupération du pétrole [40]

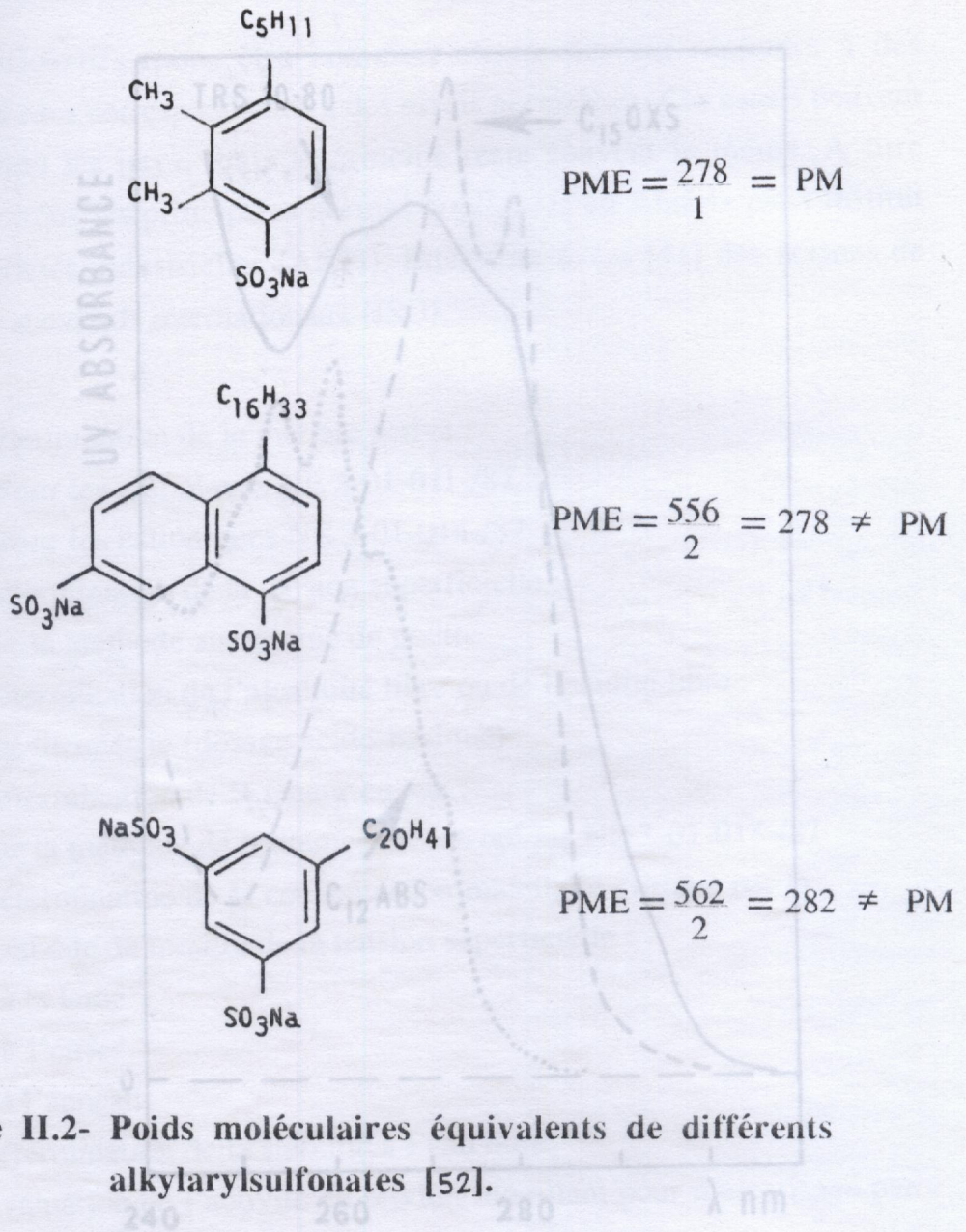


Figure II.2- Poids moléculaires équivalents de différents alkylarylsulfonates [52].

Figure II.3 Spectres UV de quelques tensioactifs commerciaux [52].

TRS 10-80 : Sulfonate de pétrole commercial

$C_{12}ABS$: Dodécylbenzène sulfonate de sodium

$C_{15}OXS$: Pentadécylorthoxyliènesulfonate

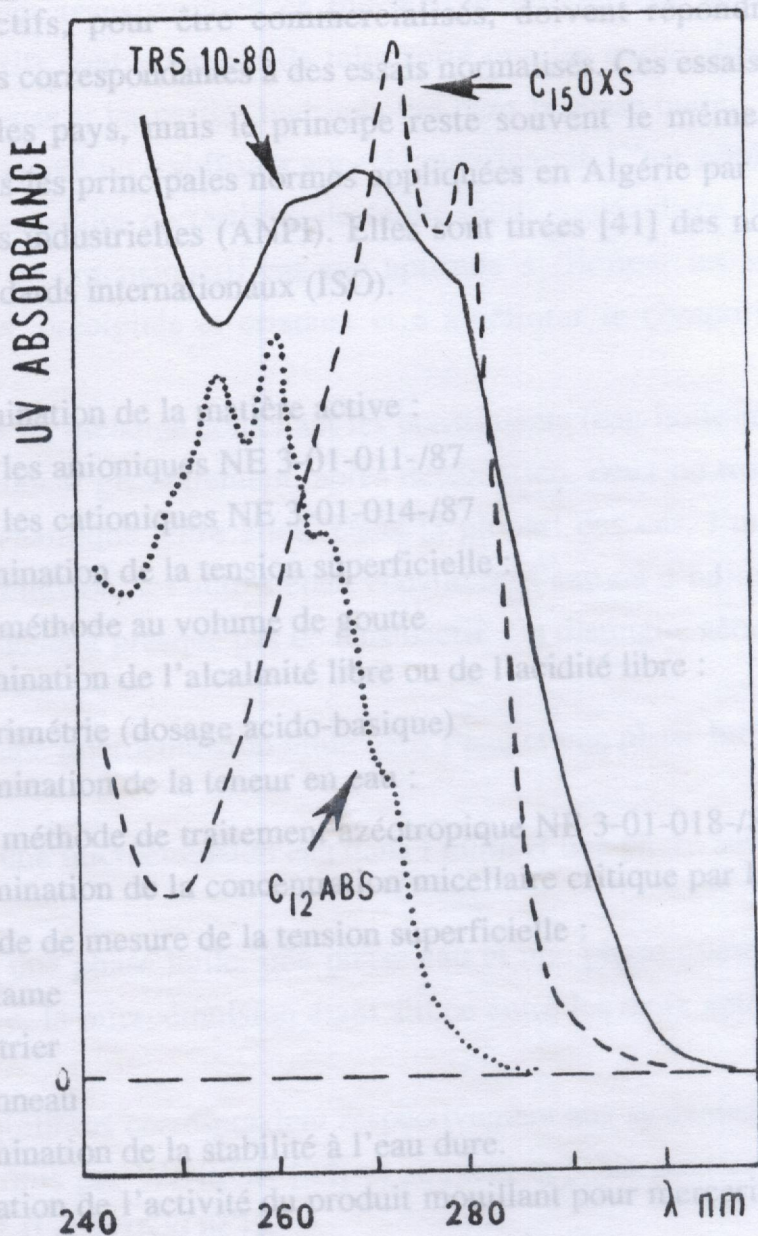


Figure II.3 Spectres UV de quelques tensioactifs commerciaux [52].

TRS 10-80 : Sulfonate de pétrole commercial

C₁₂ ABS : Dodécylbenzène sulfonate de sodium

C₁₅ OXS : Pentadécylorthoxylènesulfonate

II.5- Normes d'analyse des tensioactifs

Les tensioactifs, pour être commercialisés, doivent répondre à des propriétés bien définies correspondantes à des essais normalisés. Ces essais peuvent être différents selon les pays, mais le principe reste souvent le même. A titre d'exemple, nous citons les principales normes appliquées en Algérie par l'institut national des propriétés industrielles (ANPI). Elles sont tirées [41] des normes de l'organisation des standards internationaux (ISO).

a- Détermination de la matière active :

- Pour les anioniques NE 3-01-011-/87

- Pour les cationiques NE 3-01-014-/87

b- Détermination de la tension superficielle :

Par la méthode au volume de goutte

c- Détermination de l'alcalinité libre ou de l'acidité libre :

Par titrimétrie (dosage acido-basique)

d- Détermination de la teneur en eau :

Par la méthode de traitement azéotropique NE 3-01-018-/87

e- Détermination de la concentration micellaire critique par la

méthode de mesure de la tension superficielle :

- à la lame

- à l'étrier

- à l'anneau

f- Détermination de la stabilité à l'eau dure.

g- Evaluation de l'activité du produit mouillant pour mercerisage par

détermination de la vitesse de rétraction du coton.

II.6- Comportement de phase et notion de microémulsion

L'eau et les hydrocarbures sont des liquides non miscibles. Si on les mélange à l'aide d'une forte agitation mécanique, on obtient une émulsion qui est absolument instable et peut être stabilisée par ajout d'un agent tensioactif [42]. BOWCOTT et SCHULMAN (1955) ont donné à ces systèmes la dénomination de microémulsion [43].

Les microémulsions sont des dispersions d'huile, d'eau et de tensioactif. Elles sont optiquement transparentes et thermodynamiquement stables. Les molécules de tensioactifs sont orientées de telle sorte que les parties hydrophiles sont dans la phase aqueuse et les parties hydrophobes dans la phase huile.

Souvent, on ajoute un stabilisant appelé cotensioactif. C'est généralement un alcool primaire, secondaire ou tertiaire de faible poids moléculaire (C_3 à C_6). Le rôle important de ce cotensioactif est son aptitude à éliminer les structures rigides telles que gels, précipités et cristaux et à améliorer le comportement de phase du système [44].

En préparant un mélange contenant les constituants (eau-huile-tensioactif et cotensioactif), on obtient généralement, après décantation, deux ou trois phases en équilibre thermodynamique entre elles. Dans la plupart des cas, l'une de ces phases est une microémulsion, les autres étant constituées d'eau ou d'huile, presque pures, en excès, ne contenant presque pas de tensioactif. On distingue généralement trois cas :

- a- équilibre entre une microémulsion huile dans l'eau et une phase huile en excès
- b- équilibre entre une microémulsion eau dans l'huile et une phase aqueuse en excès
- c- équilibre entre une phase huile, une phase eau et une phase microémulsion de structure bicontinue, la microémulsion étant située entre les deux autres phases ("phase moyenne").

Ces trois équilibres correspondent respectivement aux systèmes de type I, type II et type III définis par WINSOR [45] et souvent appelés pour cette raison WINSOR I, WINSOR II et WINSOR III.

Le système en équilibre peut être représenté conventionnellement par un diagramme pseudoternaire en utilisant un triangle équilatéral comme le montre la figure II.4 . Il est possible de réaliser la transition I-II-III par variation de certains paramètres tels que la salinité, le poids moléculaire de la phase huile, la température, la structure moléculaire du tensioactif, le rapport eau-huile, la concentration du composé amphiphile et la concentration du cotensioactif [46]. Le système de type IV ou WINSOR IV correspond à un système monophasique ne comprenant que la microémulsion.

Les microémulsions de la phase moyenne (type III) ont des propriétés intéressantes. Particulièrement, elles exhibent une faible tension interfaciale avec les phases en contact d'huile et d'eau, ce qui correspond à une grande solubilisation. Ceci explique leur grande importance dans les procédés de récupération assistée chimique.

L'application des microémulsions dans le domaine pétrolier

En 1967, une méthode de récupération assistée par injection d'un émulsion de microémulsion est proposée [47]. Améliorer le drainage de l'huile qui

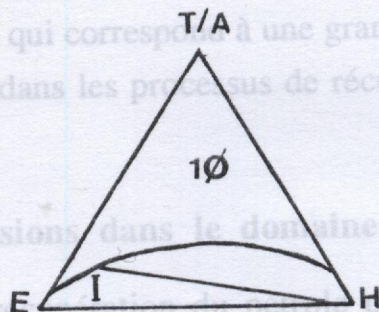
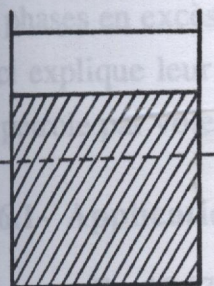
reste après déplétion primaire du gisement est un souci qui devient chaque jour plus grand. Le drainage par le gaz ou l'eau laissent encore en place une grande

quantité d'huile. Après un déplacement par l'huile, le pétrole non récupéré est le meilleur des cas à une saturation inductible du fait des forces

L'intérêt d'utiliser des microémulsions est évident. Plus clairement : elles permettent de contrôler le rapport entre la viscosité du

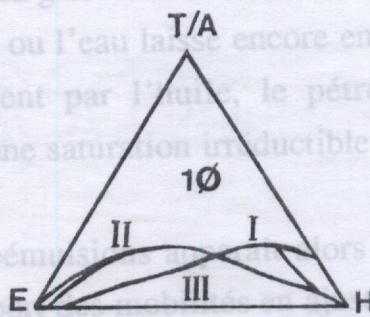
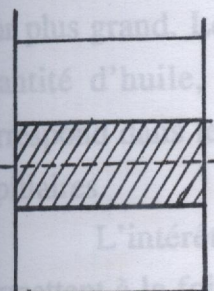
émulsion et de drainer les fluides en place par mise en évidence [48].

TYPE I



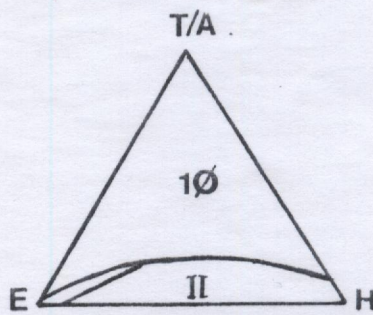
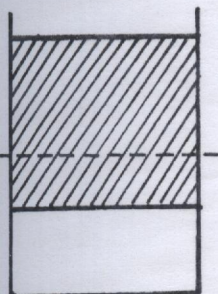
(a)

TYPE III



(b)

TYPE II



(c)

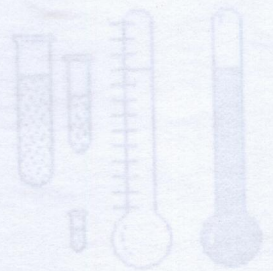
Figure II 4 Diagramme de phase classique de Winsor pour le système : Tensioactif (T)-Alcool (A)-Eau (E)-Huile (H).

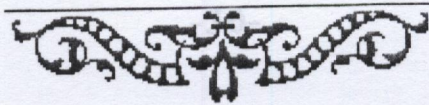
Les microémulsions de la phase moyenne (type III) ont des propriétés intéressantes. Particulièrement, elles exhibent une faible tension interfaciale avec les phases en excès d'huile et d'eau, ce qui correspond à une grande solubilisation. Ceci explique leur grande importance dans les processus de récupération assistée du pétrole par voie chimique.

II.6.1- Application des microémulsions dans le domaine pétrolier

En 1967, une méthode de récupération du pétrole par injection d'un bouchon de microémulsion est proposée [47]. Améliorer le drainage de l'huile qui reste en place après déplétion primaire du gisement est un souci qui devient chaque jour plus grand. Le drainage par le gaz ou l'eau laisse encore en place une grande quantité d'huile, après un déplacement par l'huile, le pétrole non récupéré correspond dans le meilleur des cas à une saturation irréductible du fait des forces capillaires.

L'intérêt d'utiliser des microémulsions apparaît alors clairement : elles permettent à la fois de contrôler le rapport des mobilités en ajustant la viscosité du bouchon et de drainer les fluides en place par miscibilité apparente [48].





CHAPITRE III

PARTIE EXPERIMENTALE

III- Produits et réactifs

Les coupes pétrolières utilisées durant notre étude sont fournies par la raffinerie d'Alger. Elles sont constituées de pétrole brut provenant du gisement de Hassi-Messaoud. Les températures initiales et finales des coupes pétrolières utilisées sont mentionnées sur le Tableau III.1.

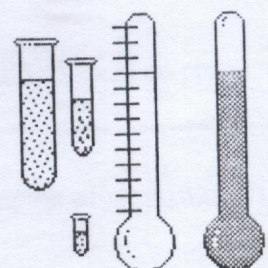
PARTIE

EXPERIMENTALE

Coupe solvant lourd	102	177
Coupe Kérosène	142	250
Coupe Gas-oil	183	363

Tableau III.1 - Températures de coupure des différentes fractions pétrolières utilisées.

Les produits chimiques utilisés durant notre étude sont mentionnés sur le tableau III.2



CHAPITRE III

Produits

PARTIE EXPERIMENTALE

Destinations

III.1- Produits et réactifs

Les coupes pétrolières utilisées durant notre étude sont fournies par la raffinerie d'Alger. Elles sont obtenues par distillation du pétrole brut provenant du gisement de Hassi-Messaoud. Les dénominations ainsi que les températures initiales et finales des coupes pétrolières utilisées sont mentionnées sur le Tableau III.1.

Dénomination	Température initiale	Température finale
Coupe solvant lourd	102	177
Coupe Kérosène	142	250
Coupe Gas-oil	183	363

Tableau III.1 - Températures de coupure des différentes fractions pétrolières utilisées.

Les produits chimiques utilisés durant notre étude sont mentionnés sur le tableau III. 2

Tableau III.2 - Produits chimiques utilisés avec leurs puretés et destinations.

Les produits chimiques utilisés tout au long de notre travail n'ont subi aucune purification supplémentaire. Le tableau suivant résume les principaux produits utilisés avec leurs puretés, origines et destinations.

Produits	Origine	Pureté	Destinations
Aniline	Prolabo	pur	Point d'aniline
Oléum	Merck	65%	Agent de sulfonation
Alcool isopropylique			Extraction des sulfonates
Soude caustique	Merck	pur	Neutralisation du mélange réactionnel
Carbonate de sodium	Merck	pur	Agent déshydratant
Alcool éthylique	Merck	99%	Purification des tensioactifs
Gel de silice	Fluka	pur	Elimination de l'huile non sulfonée
Chloroforme	Fluka	99%	
Méthanol	Fluka	99,5%	
Diméthylsulfoxide	Prolabo	pur	Extraction des aromatiques
Chlorure de potassium	Fluka	98%	Etalonnage du conductivimètre
Chlorure de sodium	Merck	pur	Tests de solubilité
Toluène	Cheminova S. A.	99%	Osmométrie
Hyamine	Merck	pur	Détermination du pourcentage en matière active
Bleu de méthylène	Merck		
Acide sulfurique	Merck	96%	
Sulfate de sodium	Merck		
Phénolphtaleïne	Fluka	99%	
Pétrole brut	Tinfouyé		Comportement de phase

Tableau III. 2 · Produits chimiques utilisés avec leurs puretés et destinations.

III.2- Caractérisation des coupes pétrolières

III.2.1- Détermination des paramètres physico-chimiques des coupes pétrolières

a- Détermination de la densité

La densité est un paramètre physique sans dimension, spécifique à chaque produit. C'est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon sur un même volume d'eau à une température standard (4°C). C'est un critère très simple qui ne peut définir à lui seul, un produit pétrolier, mais qui permet de faire une approche dans la caractérisation.

La densité d_{20}^4 est déterminée expérimentalement à 20°C à l'aide d'un picnomètre et calculée par la formule :

$$d_{20}^4 = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (\text{III.1})$$

où m_1 est la masse du picnomètre vide, m_2 la masse du picnomètre rempli d'eau distillée et m_3 la masse du picnomètre rempli de produit à analyser

Cependant, des appareils sophistiqués permettent de donner ce paramètre par simple lecture.

b- Indice de réfraction

L'indice de réfraction exprime la capacité d'un produit à imposer un changement de direction à la lumière qui le traverse. C'est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et celui de l'angle de réfraction pour une radiation qui traverse le produit.

L'indice de réfraction est mesuré à l'aide d'un réfractomètre type Hügler-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.

c- Point d'aniline

$$1039.4 n - 470.4 d_{20}^4 - 0.315 Pa - 1094.3 \quad (III.2)$$
$$X_{mp} = -1573.3 n + 840.15 d_{20}^4 - 0.4619 Pa + 1662.2 \quad (III.3)$$

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle deux volumes égaux d'aniline et de produit à analyser sont complètement miscibles. La rupture de la miscibilité se manifestera par l'apparition d'un trouble net.

Pour déterminer le point d'aniline, nous avons utilisé la méthode à tube ouvert et un chauffage à air à cause de l'hygroscopie de l'aniline. Le volume total du mélange est de 40 cc, le chauffage est effectué à l'aide d'un bec bunsen à raison de 2°C/min. L'agitation est assurée manuellement. Le refroidissement, après une miscibilité totale est effectué à raison d'un degré par minute en moyenne jusqu'à l'apparition d'un trouble net. La température relevée sur le thermomètre exprime le point d'aniline.

III.2.2- Détermination de la teneur en familles d'hydrocarbures

Plusieurs méthodes d'analyse permettent de déterminer la composition des fractions pétrolières. Certaines de ces méthodes basées sur un calcul empirique, ne peuvent pas assurer une bonne précision, mais actuellement, c'est le moyen le plus pratique d'analyse des fractions pétrolières. D'autres méthodes plus élaborées ont pris leur importance pour l'identification des composants des fractions pétrolières telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie en phase liquide (CPL) ainsi que la spectrométrie de masse, la spectroscopie infrarouge et la CPG couplée à la spectrométrie de masse.

a- Méthodes basées sur des calculs empiriques

La détermination individuelle des composés dans les coupes étant impossible, toutes les méthodes développées s'intéressent aux proportions des hydrocarbures paraffiniques, naphténiques et aromatiques présentes dans la fraction. Parmi ces méthodes, on cite la méthode de RIAZI-DAUBERT et la méthode ndPa.

La méthode ndPa est basée sur la résolution d'un système d'équations où figurent les paramètres suivants : l'indice de réfraction n, la densité d_{20}^4 et le point d'aniline Pa. Le système d'équations se présente comme suit :

$$X_{ar} = 1039.4 n - 470.4 d_{20}^4 - 0.315 Pa - 1094.3 \quad (III.2)$$

$$X_{np} = -1573.3 n + 840.15 d_{20}^4 - 0.4619 Pa + 1662.2 \quad (III.3)$$

$$X_{pF} = 100 - (X_{ar} + X_{np}) \quad (III.4)$$

où X_{ar} , X_{np} et X_{pF} représentent respectivement les teneurs en composés aromatiques, naphtériques et paraffiniques.

b- Méthode par spectroscopie infrarouge

Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est lié aux variations de l'énergie de vibration moléculaire. En première approximation, la vibration d'une molécule peut être considérée comme harmonique et décomposée de ce fait en un nombre fini de vibrations simples. Ces vibrations qui impliquent une variation du moment dipolaire, créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence, l'intensité d'absorption étant proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire.

Il a été vérifié que les bandes d'absorption spécifiques aux liaisons et aux groupements particuliers à l'intérieur d'une molécule se produisent aux fréquences attendues. La relation entre les déplacements, sensiblement constants des fréquences de bandes et des changements de structure ou d'environnement externe des molécules nous servira comme base à l'analyse qualitative de notre produit [49].

C'est précisément le grand nombre de vibrations, chacune donnant naissance à une bande d'absorption et l'ensemble caractérisant la molécule, qui fait l'intérêt du spectre infrarouge pour la définition d'un composé.

L'évaluation des teneurs paraffiniques dans l'échantillon se fait sur le spectre à l'aide de la bande située à la longueur d'onde égale à $13.9 \mu m$, correspondant au nombre d'onde égal à 725 cm^{-1} caractérisant des vibrations de squelette (Tableau III.3). L'évaluation des aromatiques se fait à l'aide de la bande située à la longueur d'onde égale à $6.25 \mu m$ correspondant au nombre d'onde égal à 1600 cm^{-1} caractérisant les vibrations de valence dans le plan.

Pour les analyses quantitatives, nous avons utilisé la méthode de la ligne de base de BRANDES [50], où il a démontré la proportionnalité entre les teneurs en carbones aromatiques, paraffiniques et naphtériques et les coefficients

Nombre d'onde	Nature de la vibration	Types de composé et (d'intensités)	observation sur les bandes d'absorption	
2950	-CH ₃	(moyenne)	La présence de plusieurs groupements donne une forte absorption	
2915	-CH ₂ -	(moyenne)		
2880	-CH-	paraffines, naphènes (faible)		
2720		amino-acides de toutes sortes (attribution de valeur limitée)		
1600	-C=C- de valence dans le plan	composés homocycliques aromatiques (variable)		
1470	C-H de valence	alcanes -CH ₂ (faible)		cisaillement de -CH ₂
1378	C-CH ₃ de formation symétrique	H.C aliphatique à chaîne lineaire (faible)		
1270	C(CH ₃) de ballancement	3 méthyl-paraffines (faible)		doublets
720	-(CH ₂) ₄ de squelette	alcanes (faible)		
1150-1360	SO ₂	Dérivés des acides sulfoniques		

Tableau III.3 - Fréquences d'absorption dans l'IR de quelques groupements organiques [50].

d'extinction pour les maximums des bandes correspondants aux groupements paraffiniques et aromatiques. Cette méthode est valable pour la détermination des trois teneurs dans les fractions pétrolières. Elle utilise l'absorbance A qui est déterminée par les tracés de la ligne de base entre deux longueurs d'ondes limites sélectionnées pour chaque bande et de la tangente à la courbe en ces deux points. L'absorbance A est donnée par :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{III.5})$$

où I_0 et I sont respectivement les intensités des lumières incidente et transmise. La tangente nous permet de calculer I_0 en utilisant la proportionnalité entre les deux longueurs d'ondes sélectionnées et le nombre d'onde caractéristique (725 ou 1600 cm^{-1}). L'intensité I , sera la valeur correspondant à l'intersection de la perpendiculaire $I_0 V_0$ avec le spectre.

Les formules donnant les pourcentages en familles d'hydrocarbures sont :

$$X_{pF} = 29.9 + 6.6 \epsilon (13.9) \quad (\text{III.6})$$

$$X_{ar} = 1.2 + 9.8 \epsilon (6.25) \quad (\text{III.7})$$

$$X_{np} = 100 - (X_{pF} + X_{ar}) \quad (\text{III.8})$$

où $\epsilon = A/d$, étant le coefficient d'extinction et d , l'épaisseur traversée en millimètres.

La détermination du trajet optique, d , de la cellule se fait par la méthode des franges d'interférences qui se résume en deux points :

- Placer la cellule vide dans le spectrophotomètre, puis chercher sur le spectre, le nombre d'onde minimum pour obtenir des franges d'interférences mesurables.

- Ensuite repérer le milieu des deux creux sur le graphique et compter le nombre de franges. Le trajet optique est obtenu à partir de la formule suivante :

$$d = \frac{5 N}{V_{\max} - V_{\min}} \quad (\text{III.9})$$

avec V_{\max} et V_{\min} étant les nombres d'ondes (cm^{-1}) et N le nombre de franges.

Les analyses sont faites à l'aide d'un spectrophotomètre type PHILIPS ANALYTICAL PU 9800 FTIR.

III.2.3- Détermination des longueurs des chaînes carbonées

Pour déterminer les longueurs des chaînes carbonées, nous avons utilisé l'analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse.

a- Principe de la méthode

La chromatographie en phase gazeuse est une technique d'analyse largement utilisée depuis son développement en 1952 [51]. Elle permet de séparer des mélanges complexes pouvant être vaporisés sans être décomposés. Une colonne est souvent remplie d'un solide poreux (support) imprégné d'un liquide non volatil (phase stationnaire) dans le cas d'un partage gaz-liquide. La colonne est constamment traversée par un gaz inerte (gaz vecteur) à débit constant. Le mélange des constituants à séparer est injecté dans l'appareil où il est vaporisé, dilué dans le gaz vecteur et ensuite entraîné à travers la colonne. Les constituants sont soumis à deux forces, la première tend à les entraîner à la même vitesse que le gaz vecteur et la seconde à les retenir dans la phase stationnaire. Ces forces varient d'un constituant à un autre, ce qui se reflète par une vitesse de déplacement différente selon le constituant. Il en résulte que les constituants sortent de la colonne à des temps différents, appelés temps de rétention.

Les échantillons sont alors détectés automatiquement à la sortie de la colonne. Le signal est amené à un enregistreur où les pics sont enregistrés en fonction du temps. En mesurant le temps de rétention (temps entre l'injection de l'échantillon et l'apparition du pic correspondant) et en le comparant au temps de rétention d'un mélange étalon, il est possible d'identifier le pic.

b- Conditions opératoires

Dans notre étude, nous avons utilisé un chromatographe type HP 5890 series II muni d'un détecteur à ionisation de flamme. Un tel détecteur permet la détection de très petites quantités de soluté, de l'ordre du nanogramme.

Une programmation de la température est nécessaire vu que le mélange à analyser renferme des constituants de volatilités très différentes.

Au cours de toutes les mesures, les conditions opératoires suivantes ont été maintenues :

- Colonne capillaire du type Db 5.
- Le gaz vecteur (Helium) à un débit de 1.5 ml/min.
- Températures d'injection et de détection de 300°C.
- Débit d'alimentation 0.1 μ l
- La programmation de température est de 2°/min.

III.3- Synthèse des sulfonates de pétrole par sulfonation directe des coupes pétrolières

Dans cette première étape de notre étude, les sulfonates de pétrole ont été préparés par sulfonation directe des coupes pétrolières en utilisant l'oléum comme agent de sulfonation.

III.3.1- Description du montage expérimental

Le dispositif expérimental de sulfonation est constitué d'un ballon de 1000 ml à quatre cols muni d'une ampoule d'addition de 250 ml, d'un agitateur mécanique à moteur, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote. L'ensemble est plongé dans un bain marie à température contrôlable (Figure III.1).

III.3.2- Etapes de préparation des sulfonates de Pétrole

La préparation se fait en plusieurs étapes :

1- Une quantité de la coupe pétrolière est chargée dans le ballon à quatre cols. L'oléum, contenu dans l'ampoule à décanter, est ajouté goutte à goutte sous forte agitation pendant 10 minutes. Une fois le contenu de l'ampoule est entièrement versé dans le ballon, on porte ce dernier à la température réactionnelle désirée pendant une heure sous courant d'azote afin d'éviter les réactions d'oxydation. Une fois le temps nécessaire à la première étape de la 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 le premier et enfin un troisième traitement pour récupérer à la fin la phase inférieure issue des trois traitements appelée boue acide et qui contient les sulfonates de Pétrôle.

3- On ajoute à la boue acide, 10% en volume d'alcool isopropylique, ensuite on neutralise le mélange par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à 20% jusqu'à pH = 7. Une fois neutralisé, on ajoute encore ce mélange 10% en volume d'alcool isopropylique, on laisse reposer et on récupère la phase inférieure contenant les sulfonés 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 55-60°C en agitant fortement jusqu'à saturation. L'alcool isopropylique est éliminé par évaporation sous vide à une température d'environ 30°C.

5- Le produit obtenu est alors séché dans l'étuve sous vide durant toute une nuit. Le produit final est séché dans des récipients secs. Pour le purifier, on le dissout dans l'alcool isopropylique chaud. Après filtration, l'alcool est évaporé sous vide. Cette purification est répétée plusieurs fois [30].
Le procédé général de préparation des sulfonates de Pétrôle est schématisé ci-après.

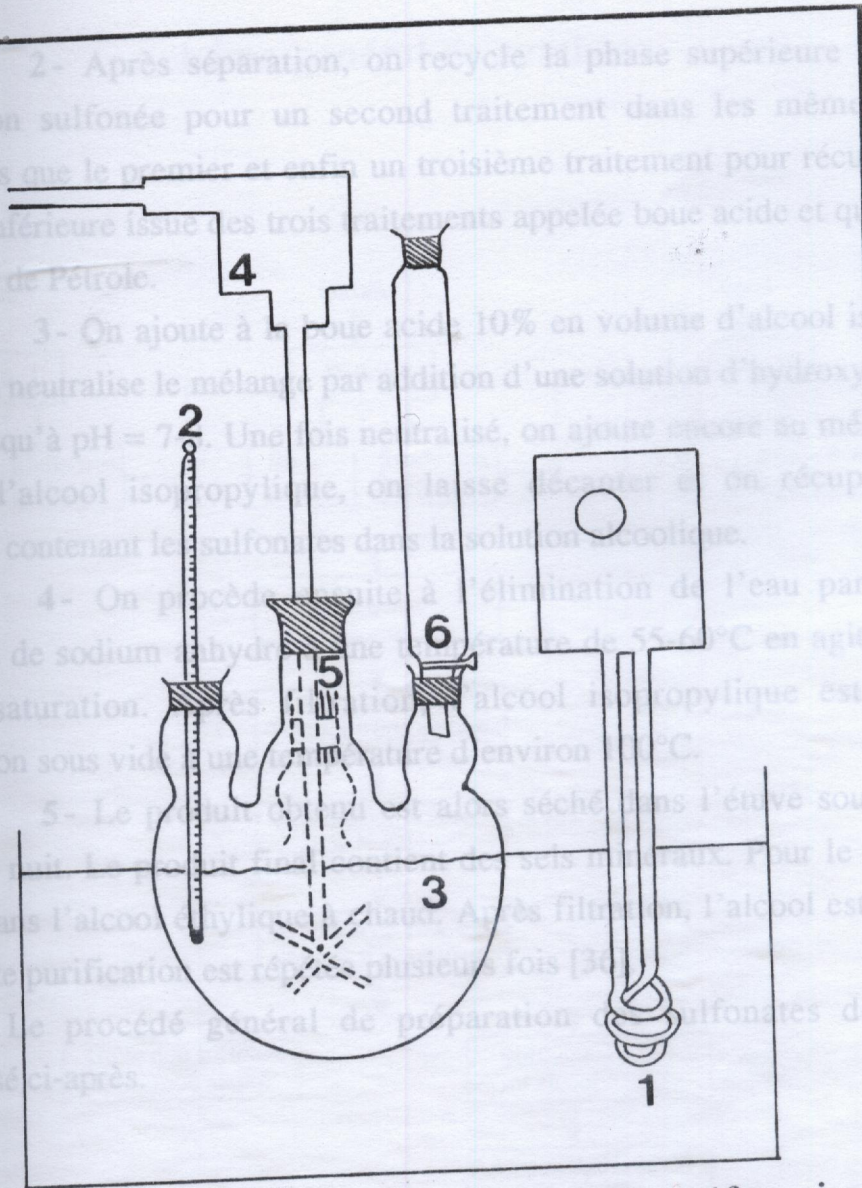


Figure III.1- Montage experimental de sulfonation

- 1- Bain marie
- 2- Thermomètre
- 3- Ballon à 4 cols
- 4- Agitateur à moteur
- 5- Arrivée d'azote
- 6- Ampoule d'addition

2- Après séparation, on recycle la phase supérieure qui constitue l'huile non sulfonée pour un second traitement dans les mêmes conditions opératoires que le premier et enfin un troisième traitement pour récupérer à la fin la phase inférieure issue des trois traitements appelée boue acide et qui contient les sulfonates de Pétrole.

3- On ajoute à la boue acide 10% en volume d'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 10% en volume d'alcool isopropylique, on laisse décanter et on récupère la phase inférieure contenant les sulfonates 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 $55-60^\circ\text{C}$ en agitant fortement jusqu'à saturation. Après filtration, l'alcool isopropylique est éliminé par évaporation sous vide à une température d'environ 100°C .

5- Le produit obtenu est alors séché dans l'étuve sous vide durant toute une nuit. Le produit final contient des sels minéraux. Pour le purifier, on le dissout dans l'alcool éthylique à chaud. Après filtration, l'alcool est évaporé sous vide. Cette purification est répétée plusieurs fois [36].

Le procédé général de préparation des sulfonates de Pétrole est schématisé ci-après.

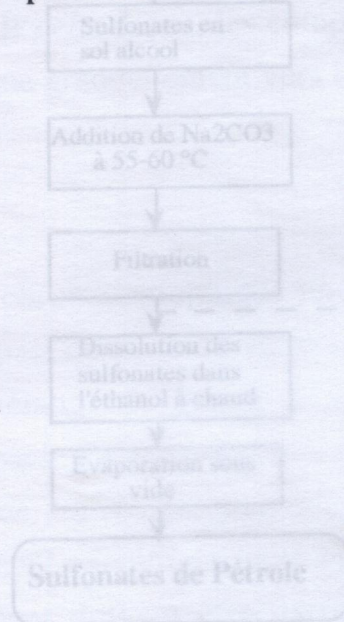


Schéma général de synthèse

(élimination de l'huile non sulfonée) :

Certaines industries utilisant les tensioactifs nécessitent des produits très purs.

L'chromatographie sur colonne est une des méthodes permettant d'obtenir des produits à un degré très élevé de pureté [52].

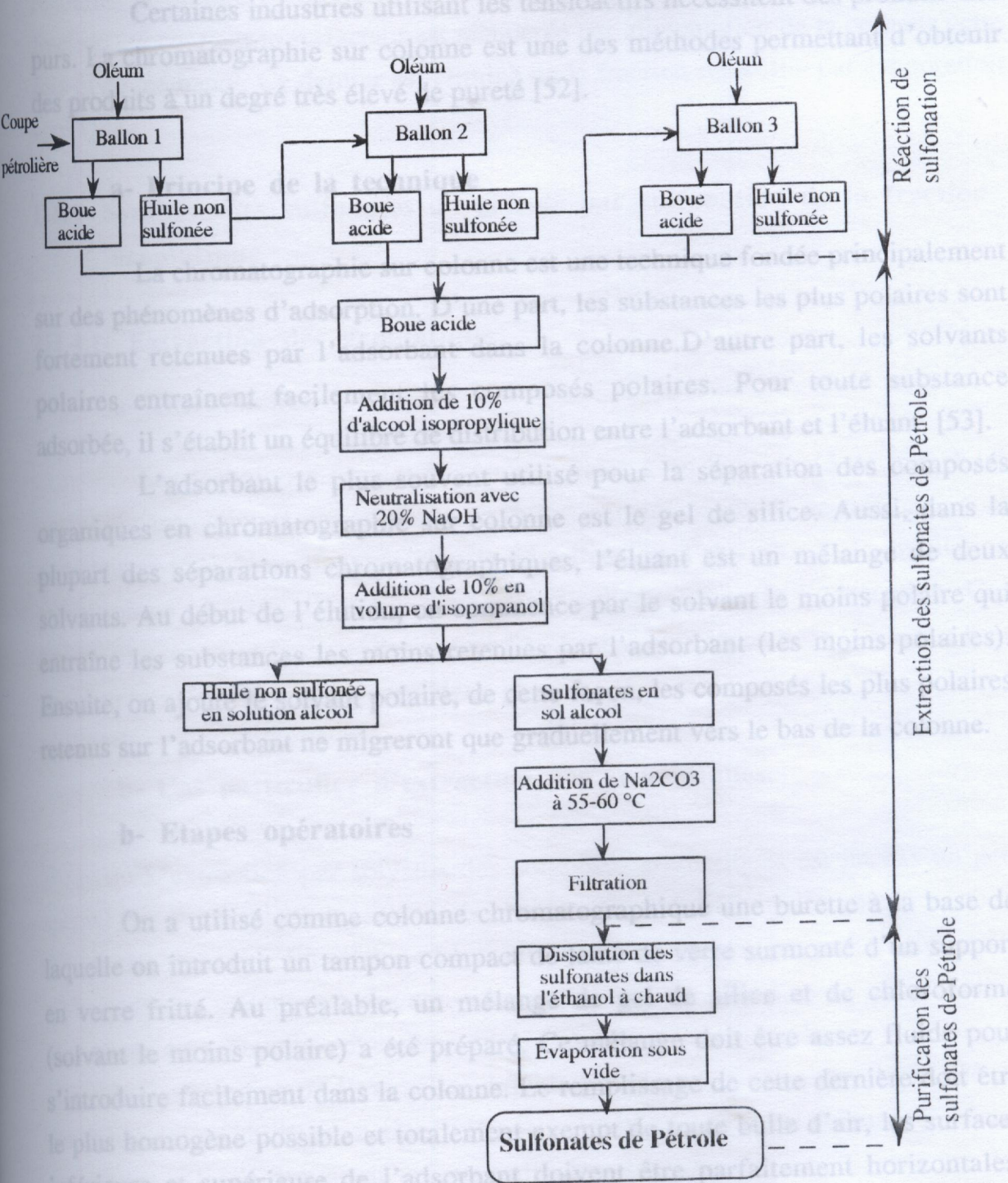
Le principe de la technique est de séparer les composés principalement sur des phénomènes d'adsorption. En fait, les substances les plus polaires sont fortement retenues par l'adsorbant de la colonne. D'autre part, les solvants polaires entraînent facilement les substances moins polaires. Pour toute substance adsorbée, il s'établit un équilibre entre l'adsorbant et l'éluant [53].

L'adsorbant le plus couramment utilisé pour la séparation des composés organiques en chromatographie est le gel de silice. Aussi, dans la plupart des séparations chromatographiques, l'éluant est un mélange de deux solvants. Au début de l'éluant, le solvant le moins polaire qui entraîne les substances les moins retenues par l'adsorbant (les moins polaires). Ensuite, on ajoute progressivement le solvant le plus polaire qui est retenu sur l'adsorbant ne migreront que graduellement vers le bas de la colonne.

b- Etapes opératoires

On a utilisé comme colonne chromatographique une burette à la base de laquelle on introduit un tampon compact de silice surmonté d'un support en verre fritté. Au préalable, un mélange de solvants polaires et de chloroforme (solvant le moins polaire) a été préparé. Ce mélange doit être assez liquide pour s'introduire facilement dans la colonne.

Le produit à purifier (tensioactif) est dissout dans une petite quantité de méthanol (solvant polaire), cette solution doit être le plus concentré possible et est introduite au sommet de la colonne à l'aide d'une pipette capillaire.



Réaction de sulfonation

Extraction des sulfonates de Pétrole

Purification des sulfonates de Pétrole

III.3.3- Purification des tensioactifs synthétisés (élimination de l'huile non sulfonée) :

Certaines industries utilisant les tensioactifs nécessitent des produits très purs. La chromatographie sur colonne est une des méthodes permettant d'obtenir des produits à un degré très élevé de pureté [52].

a- Principe de la technique

La chromatographie sur colonne est une technique fondée principalement sur des phénomènes d'adsorption. D'une part, les substances les plus polaires sont fortement retenues par l'adsorbant dans la colonne. D'autre part, les solvants polaires entraînent facilement les composés polaires. Pour toute substance adsorbée, il s'établit un équilibre de distribution entre l'adsorbant et l'éluant [53].

L'adsorbant le plus souvent utilisé pour la séparation des composés organiques en chromatographie sur colonne est le gel de silice. Aussi, dans la plupart des séparations chromatographiques, l'éluant est un mélange de deux solvants. Au début de l'éluant, on commence par le solvant le moins polaire qui entraîne les substances les moins retenues par l'adsorbant (les moins polaires). Ensuite, on ajoute le solvant polaire, de cette façon, les composés les plus polaires retenus sur l'adsorbant ne migreront que graduellement vers le bas de la colonne.

b- Etapes opératoires

On a utilisé comme colonne chromatographique une burette à la base de laquelle on introduit un tampon compact de laine de verre surmonté d'un support en verre fritté. Au préalable, un mélange de gel de silice et de chloroforme (solvant le moins polaire) a été préparé. Ce mélange doit être assez fluide pour s'introduire facilement dans la colonne. Le remplissage de cette dernière doit être le plus homogène possible et totalement exempt de toute bulle d'air, les surfaces inférieure et supérieure de l'adsorbant doivent être parfaitement horizontales. Le produit à purifier (tensioactif) est dissout dans une petite quantité de méthanol (solvant polaire), cette solution doit être le plus concentré possible et est introduite au sommet de la colonne à l'aide d'une pipette capillaire.

L'alimentation de la colonne en solvant s'effectue à l'aide d'une ampoule de coulée disposée au dessus de la colonne, le débit d'écoulement est réglé à l'aide du robinet. Au début de l'élution, on alimente la colonne en chloroforme et on recueille la première fraction qui constitue l'huile non sulfonée, la deuxième fraction qui contient le surfactant est récupérée par alimentation de la colonne cette fois-ci de méthanol. Ce dernier est éliminé de la fraction recueillie par évaporation sous vide.

Procédé	Solvant	Point d'ébullition du solvant à P normale (°C)	Conditions d'extraction	Rapport de Solvant/matière première
III.4- Synthèse des sulfonates aromatique	Udex (Uéthylenglycol)	245	130-150°C 5-8 bar	6-8 : 1
III.4.1- Extraction des aromatiques		287	100°C 2 bar	3-6 : 1
a- Introduction	(Largi) (pyrrolidone)	206	20-40°C 1 bar	4-5 : 1

Les techniques employées pour extraire à un haut degré de pureté les composés aromatiques des essences produites par des procédés de raffinage sont nombreuses [54]. Nous pouvons citer la cristallisation, l'absorption, la distillation azéotrope ou extractive, l'extraction par solvants et enfin l'adsorption. Ces traitements reposent tous sur des processus physico-chimiques dont la plupart font appel au transfert de matière entre deux phases.

b- Cas particulier d'extraction des aromatiques

Pour extraire les composés aromatiques des fractions pétrolières, nous avons utilisé le procédé au diméthylsulfoxyde (DMSO) dans le solvant appelé spécial, assez complexe à cause de la charge qui rend difficile l'application de la théorie des ternaires. En effet, en approximant notre système par un ternaire, nous assimilons des mélanges à des constituants uniques en considérant comme soluté tout ce qui est aromatique et comme diluant tout ce qui ne l'est pas.

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur la différence de solubilité des produits aromatiques et non aromatiques dans les solvants polaires. Le solvant sélectif doit avoir un intervalle de miscibilité dans le diagramme des phases, une basse viscosité et une densité relativement élevée.

l'extract est récupérée dans une deuxième ampoule à décanter. Le solvant est éliminé par lavage de l'extract avec de l'eau distillée. Le lavage est répété plusieurs fois.

c- Choix du solvant

Plusieurs procédés sont utilisés industriellement pour l'extraction des composés aromatiques. Les solvants utilisés dans certains procédés ainsi que les conditions opératoires de l'extraction sont représentés sur le tableau III.4

Procédé	Solvant	Point d'ébullition du solvant à P normale (°C)	Conditions d'extraction	Rapport de Solvant/matière première
Udex (UOP-DOW)	Diéthylenglycol	245	130-150°C 5-8 bar	6-8 : 1
Sulfolane (Shell-UOP)	Sulfolane	287	100°C 2 bar	3-6 : 1
Arosolvan (Lurgi)	N-méthyl pyrrolidone	206	20-40°C 1 bar	4-5 : 1
IFP (IFP)	Diméthylsulfoxyde	189	20-40°C 1 bar	3-5 : 1

Tableau III.4 - Conditions opératoires de l'extraction par solvants des composés aromatiques

d- Mode opératoire

Pour extraire les composés aromatiques des fractions pétrolières, nous avons utilisé le procédé au diméthylsulfoxyde développé par l'Institut Français du Pétrole. Les caractéristiques de ce solvant sont un point d'ébullition de 189°C, une densité de 1.10, un indice de réfraction de 1.4796 et une miscibilité totale avec l'eau en toutes proportions.

Nous avons opéré à température ambiante (20°C) et à pression atmosphérique. La quantité nécessaire de la coupe pétrolière est introduite dans une ampoule à décanter avec la quantité appropriée de solvant. Le mélange est bien agité manuellement pendant 30 minutes. Après ce temps, on laisse décanter. La phase supérieure riche en composés aromatiques dissouts dans le solvant appelée extrait est récupérée dans une deuxième ampoule à décanter. Le solvant est éliminé par lavage de l'extrait avec de l'eau distillée. Le lavage est répété plusieurs fois.

e- Analyse de l'extrait

L'identification individuelle des composés aromatiques s'avère impossible vu la complexité du mélange. Ainsi, l'analyse des composés aromatiques s'est limitée à la détermination du pourcentage en composés aromatiques et l'identification des pics caractéristiques par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie ultraviolet.

Pour la détermination du pourcentage en composés aromatiques, nous avons utilisé la méthode ndPa préalablement décrite. A cette fin, nous avons mesuré l'indice de réfraction, la densité et le point d'aniline.

III.4.2- Sulfonation de la fraction aromatique

Dans une deuxième étape, les sulfonates de Pétrole sont préparés par sulfonation de la fraction aromatique. Le montage expérimental ainsi que toutes les étapes de préparation suivies pour la sulfonation directe des coupes pétrolières sont maintenus constants. Le tensioactif obtenu est purifié par dissolution dans l'alcool éthylique, ce dernier est éliminé par évaporation sous vide.

Pour l'élimination de l'huile non sulfonée, on a utilisé la technique de l'adsorption sur gel de silice, méthode préalablement décrite.

III.5- Caractérisation des tensioactifs synthétisés

III.5.1- Par Spectroscopies UV et IR

Etant donné que les composés aromatiques présentent une absorbance dans le domaine 260-280 nm, nous avons procédé à un balayage dans ce domaine afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. Avant l'analyse, une dilution maximale des solutions de tensioactifs s'est avéré nécessaire vu que les tensioactifs synthétisés sont colorés. Les analyses sont faites à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Specnd M40 (cellule 1 cm).

Pour identifier les groupements fonctionnels caractéristiques des sulfonates de pétrole, nous avons utilisé la spectrophotométrie IR. Pour ce, des pastilles en KBr ont été préparées et placées à travers la source de lumière Infrarouge.

III.5.2- Détermination de la concentration micellaire critique

Pour la détermination de la concentration micellaire critique, nous avons utilisé deux méthodes, à savoir, les mesures des tensions superficielles à différentes concentrations et la conductivimétrie.

La tension de surface a été mesurée à l'aide d'un tensiomètre type (TD 2000-PROLABO). Cette méthode consiste à déterminer les tensions superficielles et interfaciales des liquides par mesure des forces dynamiques effectives sur un corps dont la géométrie est parfaitement connue (méthode à arrachement de lame). Avant toute mesure, le tensiomètre doit être étalonné avec une solution de tension superficielle connue. Comme étalon, une solution d'éthanol de tension superficielle de 22.3 dynes/cm a été utilisée.

Pour un tensioactif ionique, la détermination des conductivités à différentes concentrations permet de déterminer la concentration micellaire critique. Cette conductivité définit la mobilité des ions en solution. L'appareil utilisé pour mesurer ces conductivités est un conductivimètre de type LM 302. Un étalonnage avec une solution de KCl (0.1N) est nécessaire avant toute mesure.

Pour mettre en évidence l'influence de la température sur la concentration micellaire critique, on a procédé à la détermination des CMC à différentes températures en mesurant les conductivités en fonction de la concentration pour chaque température.

III.5.3- Détermination de la solubilité des tensioactifs

Afin de déterminer la solubilité des tensioactifs dans des solutions aqueuses, on a procédé à la préparation des solutions saturées en tensioactifs dans l'eau pure. Les solutions saturées sont agitées et centrifugées pendant un quart d'heure et laissés en repos à température ambiante. Après équilibre, la phase aqueuse est analysée (après dilution) par spectroscopie UV à une longueur d'onde caractéristique. La solubilité est alors déterminée à partir des courbes d'étalonnage préalablement établies. Elle est égale à la concentration du tensioactif dans la phase aqueuse et est exprimée en g/l.

La solubilité des tensioactifs à différentes salinités a été aussi déterminée à partir de la courbe d'étalonnage comme auparavant, mais dans ce cas, les solutions saturées sont préparées dans de l'eau salée. La concentration de NaCl étant variée de 1 à 8%. La température étant maintenue à 20°C.

Pour la détermination des solubilités à différentes températures, on a procédé à la préparation dans des tubes à essai de solutions saturées en tensioactifs. Les tubes sont alors maintenues à température constante dans des bains d'huile à température réglable. Une fois l'équilibre établi, la phase aqueuse est analysée par spectroscopie UV. La courbe d'étalonnage permet de déduire la solubilité pour chaque température.

III.5.4- Détermination du poids moléculaire moyen

Le poids moléculaire moyen a été déterminé par osmométrie.

a- Principe de l'osmométrie

L'osmométrie est la méthode la plus utilisée pour la détermination des poids moléculaires par mesure de la pression de vapeur osmotique. La valeur de la pression mesurée est fonction de la nature du solvant et de sa constante diélectrique.

L'osmomètre utilisé (Type VPO) est muni de deux thermistances dont le fonctionnement est similaire à celui du pont de Weastone. En effet, le contact des gouttelettes (solvant/solution) laisse apparaître une condensation de la vapeur du solvant due à la basse pression de vapeur de la solution avec dégagement de chaleur qui provoque une élévation de température. La condensation de la vapeur du solvant s'arrête automatiquement quand la pression de vapeur de la solution due à la haute température est égale à la pression de vapeur du solvant pur contenu dans la cellule.

b- Technique d'analyse

L'appareil de mesure doit être étalonné avec précaution. L'étalonnage est assuré avec une solution de dodécane en utilisant le toluène comme solvant.

On prépare des solutions de tensioactifs dans le toluène, pour notre cas,

trois concentrations ont été choisies.

Le poids moléculaire moyen est déterminé par la formule

$$\bar{M}_N = \frac{K_{et}}{K_{mes}} \quad (III.10)$$

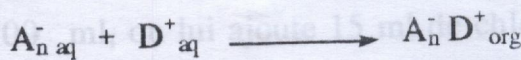
avec K_{et} , la constante d'étalonnage (valeur fixée à 200) et K_{mes} étant la valeur déterminée graphiquement en extrapolant à concentration nulle la droite représentant les variations de $\Delta T/C$ en fonction de la concentration C du tensioactif. ΔT , la variation de la température est affichée par l'appareil de mesure.

III.5.5- Détermination du pourcentage en matière active

La teneur en matière active anionique contenue dans le surfactant a été déterminée par un titrage volumétrique à deux phases [55].

a- Principe

Le titrage volumétrique à deux phases est une technique rapide et simple pour l'estimation de la quantité de matière active anionique contenue dans une variété extrêmement vaste de substances [56]. Cette méthode est basée sur le fait que les surfactants anioniques et cationiques réagissent de façon stœchiométrique en formant un sel insoluble ou faiblement soluble dans l'eau mais très soluble dans les solvants organiques. Généralement on utilise des indicateurs colorés (ex : bleu de méthylène). Le changement de couleur qui se produit dans la phase organique à la fin du titrage dépend de la nature de l'indicateur, ce dernier forme initialement une petite quantité de sel coloré avec le surfactant anionique ($A_n^- D^+$) qui est extrait dans la phase organique :



Quand le mélange est titré, le surfactant cationique (Hyamine) forme un sel ($A_n^- Cat^+$) avec le surfactant anionique et celui-ci est aussi extrait dans la phase organique :



Au point final, avec A_n^- consommé, Cat^+ déplace l'indicateur du sel ($A_n^-D^+$), ce qui produit la décoloration de la phase organique et ainsi l'indicateur libre se trouve à la fin dans la phase aqueuse :



b- Etapes opératoires

- Préparation des solutions titrante et indicatrice

Pour la préparation de la solution titrante, on a fait dissoudre 1.729 g \pm 0.001 g d'hyamine 1622 séchée la veille à 105°C dans 1000 ml d'eau distillée. Cette solution d'hyamine est 0.004 M.

La solution indicatrice mère est préparée dans une fiole jaugée de 100 ml où on fait dissoudre 0.3 g de bleu de méthylène dans de l'eau distillée. Pour préparer la solution indicatrice de travail, on dilue 10 ml de la solution mère à 300 ml avec de l'eau distillée, on ajoute 6.6 g d'acide sulfurique et 50 g de sulfate de sodium, on agite jusqu'à dissolution complète et enfin on dilue à 1000 ml avec de l'eau distillée. Ainsi la solution est 0.000089 M en bleu de méthylène.

- Préparation de l'échantillon

On fait dissoudre une quantité de l'échantillon (tensioactif) dans de l'eau distillée. On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine et on neutralise avec de l'acide sulfurique 1 N ou avec de l'hydroxyde de sodium selon que la solution est acide ou basique. Enfin, on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 1000 ml.

- Titrage et calculs

Pour réaliser le titrage, on prélève 20 ml de la solution de tensioactif dans un erlenmeyer de 100 ml, on lui ajoute 15 ml de chloroforme, 25 ml de la solution de bleu de méthylène. On titre avec la solution d'hyamine contenue dans la burette. Au début, on verse 5 ml de la solution titrante, après séparation des phases, la phase inférieure est bleue. On continue le titrage par additions successives d'un ml du titrant 0.004 M avec agitation violente après chaque addition. Le point final est atteint lorsque la couleur est la même dans les deux phases.

Le calcul du pourcentage en matière active se fait à l'aide de la formule :

$$\% \text{ surfactants anioniques} = \frac{V_M}{1000} \times M_w \times \frac{100}{S} = \frac{V_M \cdot M \cdot M_w}{10 S} \quad (\text{III.11})$$

où V_M est le volume du titrant consommé en millilitre, M est la molarité du titrant, M_w est le poids moléculaire du titrant et S le poids de l'échantillon en grammes

III.6- Etude du comportement de phase

L'étude du comportement de phase du système tensioactif-pétrole-eau-cotensioactif s'est limitée à la formulation de microémulsions avec les tensioactifs synthétisés. Pour ce, nous avons préparé plusieurs séries de tubes contenant le tensioactif, la concentration de ce dernier a été variée de 1 à 4% (mass), le cotensioactif utilisé est l'isopropanol à une concentration de 4% (mass). La concentration de NaCl a été variée de 0.1 à 5% (mass). Nous avons utilisé comme phase huile le pétrole de Tinfouyé dont les caractéristiques sont regroupées sur le tableau III.5

Les tubes préparés sont hermétiquement fermés, fortement agités et mis à l'étuve à 69°C, température du gisement. Durant les premières vingt quatre heures, les tubes sont périodiquement agités et remis de nouveau à l'étuve. On procède alors à la lecture des volumes des différentes phases formées. L'équilibre thermodynamique est alors atteint lorsque les volumes des phases restent constants. En général, une période de trois jours est nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Pour les systèmes à phase moyenne optimale, nous avons déterminé le paramètre de solubilisation σ^* qui est un facteur important en récupération assistée du pétrole par injection de microémulsion

$$\sigma^* = \frac{(V_h=V_e)}{V_s} \quad (\text{III.12})$$

avec $V_h=V_e$ les volumes respectifs d'huile et d'eau solubilisées dans la microémulsion. et V_s le volume du tensioactif

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Densité à 20°C	0.8222
Degré API	40.6
Viscosité cinématique (cst)	
à 20°C	5.93
à 30°C	5.01
Point de congélation (°C)	- 34
Point d'écoulement (°C)	- 31
Teneur en aromatiques *	10.46
Teneur en saturés *	83.98
Teneur en asphaltènes *	1.44
Température (°C)	69
Acidité (mg KOH/g)	0.33

Tableau III 5. Caractéristiques physico-chimiques du brut de Tinfouyé (SONATRACH).

Coupe	PA	X _{ar}	X _{sat}	X _{asp}
SL	0.7479	1.4241	64.46	20.45
KE	0.7962	1.4481	64.46	20.96
GO	0.8438	1.4725	62.98	20.71

* Teneur en % massique.

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

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

Fraction	PA	ϵ	Xar
SL		1.303	13.97
KE		1.415	15.06
GO		1.645	17.33

IV.1- Propriétés physico-chimiques des différentes coupes pétrolières

Dans une première étape, nous avons déterminé la teneur en familles d'hydrocarbures des différentes coupes pétrolières ainsi que les longueurs des chaînes aliphatiques pour chaque coupe.

IV.1.1- Teneur en familles d'hydrocarbures

La composition des coupes pétrolières en composés aromatiques, paraffiniques et naphéniques a été déterminée par deux méthodes : la méthode ndPa et la méthode par spectrophotométrie Infrarouge.

Pour la méthode ndPa, les différentes caractéristiques (indice de réfraction, densité et point d'aniline) ont été déterminées pour les trois coupes pétrolières et sont reportées dans le tableau IV-1. Dans ce même tableau figurent aussi les différentes teneurs en hydrocarbures contenues dans chaque coupe.

Coupe	PA	d_{20}^4	n_D^{20}	Pa (°C)	Xar	X _{pF}	X _{np}
SL		0.7479	1.4241	64	13.93	65.61	20.45
KE		0.7962	1.4481	69	14.58	64.46	20.96
GO		0.8438	1.4725	73	16.30	62.98	20.71

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

Le pourcentage en composés aromatiques a été déterminé aussi par la méthode infrarouge. Le tableau IV. 2 résume les résultats trouvés.

Fraction \ PA	ϵ	X _{ar}
SL	1.303	13.97
KE	1.415	15.06
GO	1.645	17.33

Tableau IV.2 - Coefficients d'extinction et teneurs en composés aromatiques des coupes pétrolières.

Les coefficients d'extinction ont été déterminés à partir des spectres infrarouges des coupes pétrolières. La figure IV.1 représente le spectre IR de la coupe Gas-oil.

L'analyse de ces teneurs montre que le pourcentage en composés aromatiques croît d'une façon progressive avec l'augmentation des températures initiales et finales des fractions pétrolières étudiées.

En comparant les valeurs trouvées, on remarque que les teneurs en composés aromatiques calculées par des formules empiriques ou en se basant sur le spectre infrarouge sont sensiblement égales. Cependant, la méthode par spectrophotométrie infrarouge s'avère la plus précise vu qu'elle présente le moins d'erreurs accidentelles qui sont plus fréquentes lors de la détermination des paramètres tels que la densité, l'indice de réfraction et le point d'aniline.

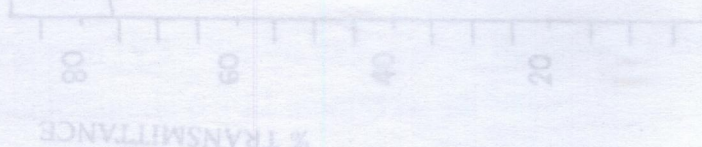


Figure IV.1 - Spectre IR de coupe pétrolière Gas-oil.

IV.3 Détermination des longueurs des chaînes carbonées

La chromatographie en phase gazeuse nous a permis de déterminer le nombre de carbones contenus dans les hydrocarbures qui composent les coupes pétrolières. Le mélange étalon renferme des hydrocarbures contenant de 6 à 22 atomes de carbone. Le chromatogramme de ce mélange ainsi que les temps de rétention sont représentés respectivement dans la figure IV.2 et le tableau IV.3.

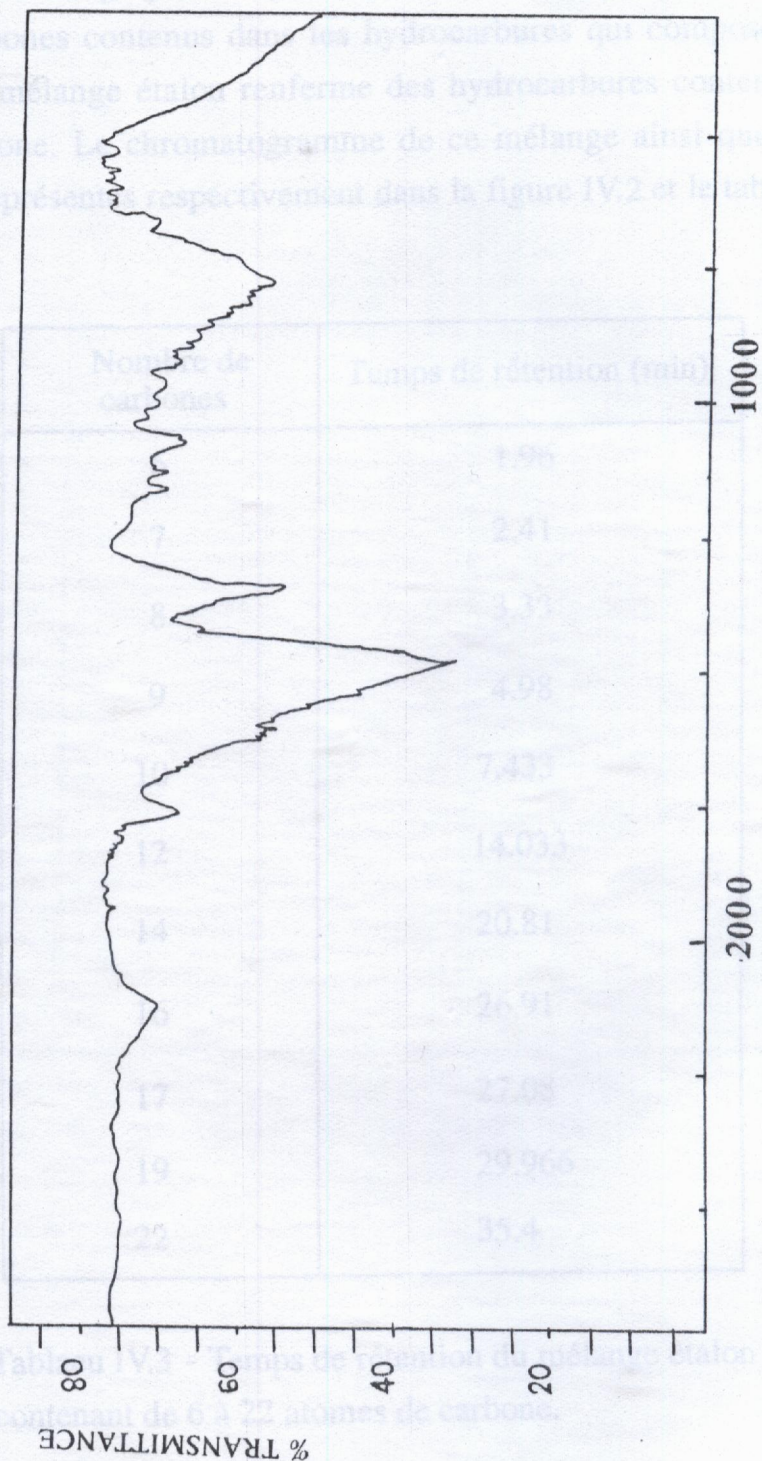


Figure IV.1- Spectre IR de la coupe pétrolière Gas-oil.

En comparant ces temps de rétention des pics du mélange étalon à ceux donnés par les coupes pétrolières, nous avons déterminé de façon approximative les longueurs des chaînes carbonées qui sont regroupés sur le tableau IV.4.

IV.1.2- Détermination des longueurs des chaînes carbonées

La chromatographie en phase gazeuse nous a permis de déterminer le nombre de carbones contenus dans les hydrocarbures qui composent les coupes pétrolières. Le mélange étalon renferme des hydrocarbures contenant de 6 à 22 atomes de carbone. Le chromatogramme de ce mélange ainsi que les temps de rétention sont représentés respectivement dans la figure IV.2 et le tableau IV.3.

Nombre de carbones	Temps de rétention (min)
6	1.96
7	2.41
8	3.33
9	4.98
10	7.433
12	14.033
14	20.81
16	26.91
17	27.08
19	29.966
22	35.4

Tableau IV.3 - Temps de rétention du mélange étalon contenant de 6 à 22 atomes de carbone.

En comparant ces temps de rétention des pics du mélange étalon à ceux donnés par les coupes pétrolières, nous avons déterminé de façon approximative les longueurs des chaînes carbonées qui sont regroupés sur le tableau IV.4.

Les chromatogrammes des différentes coupes pétrolières sont similaires.

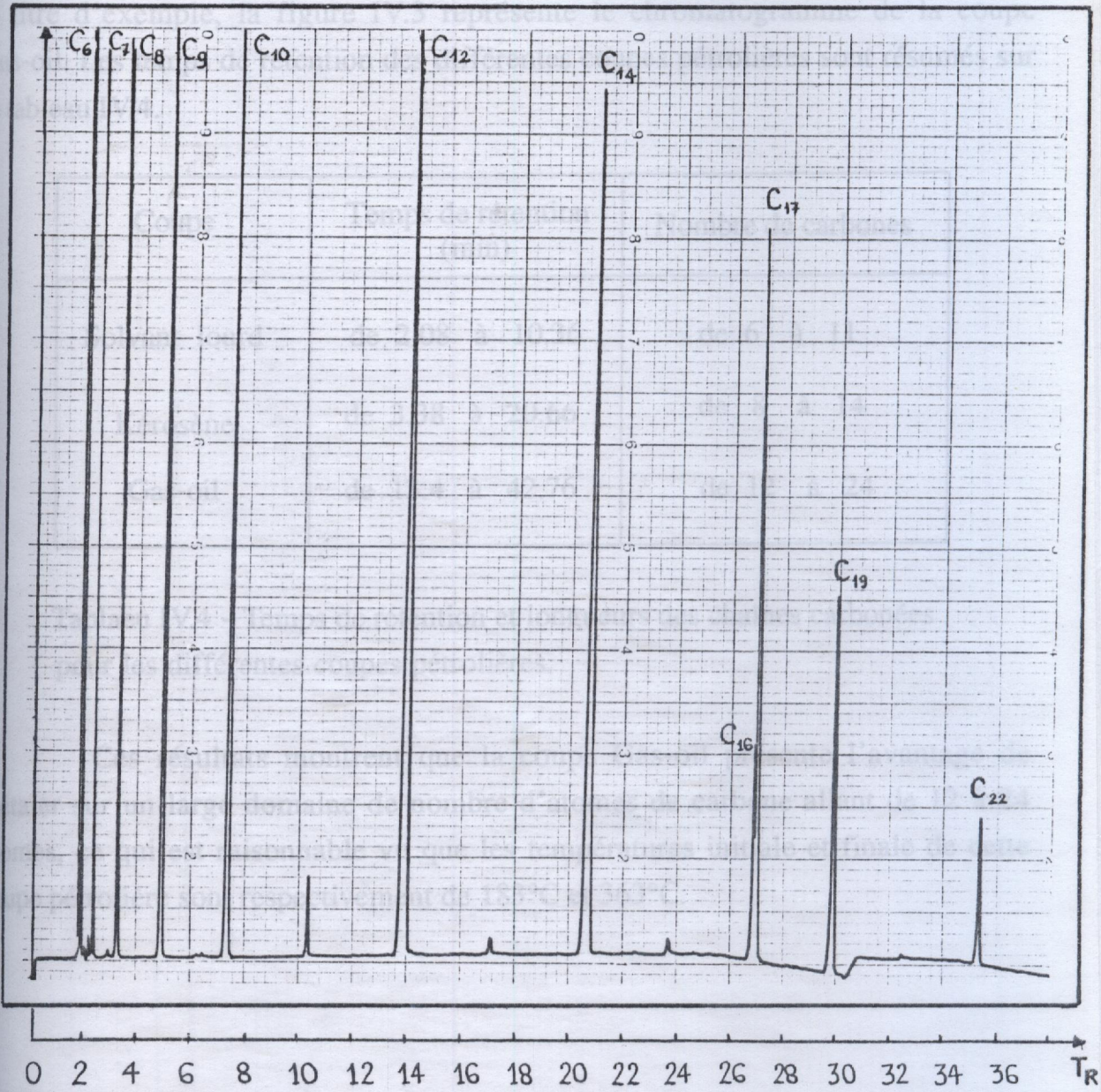


Figure IV- 2. Chromatogramme du mélange étalon.

Les chromatogrammes des différentes coupes pétrolières sont similaires. A titre d'exemple, la figure IV.3 représente le chromatogramme de la coupe Gas-oil. Les temps de rétention des différentes coupes pétrolières sont résumés sur le tableau IV.4.

Coupe	Temps de rétention (min)	Nombre de carbones
Solvant lourd	de 2.08 à 10.36	de 6 à 11
Kérosène	de 3.38 à 20.66	de 8 à 14
Gas-oil	de 13.4 à 42.76	de 12 à 24

Tableau IV.4 - Temps de rétention et longueurs des chaînes carbonées pour les différentes coupes pétrolières.

Ces résultats montrent que la coupe Gas-oil présente l'avantage de s'étaler sur un large domaine de nombre d'atomes de carbone allant de 12 à 24 atomes, ce qui est raisonnable vu que les températures initiale et finale de cette coupe pétrolière sont respectivement de 183°C et 363°C.

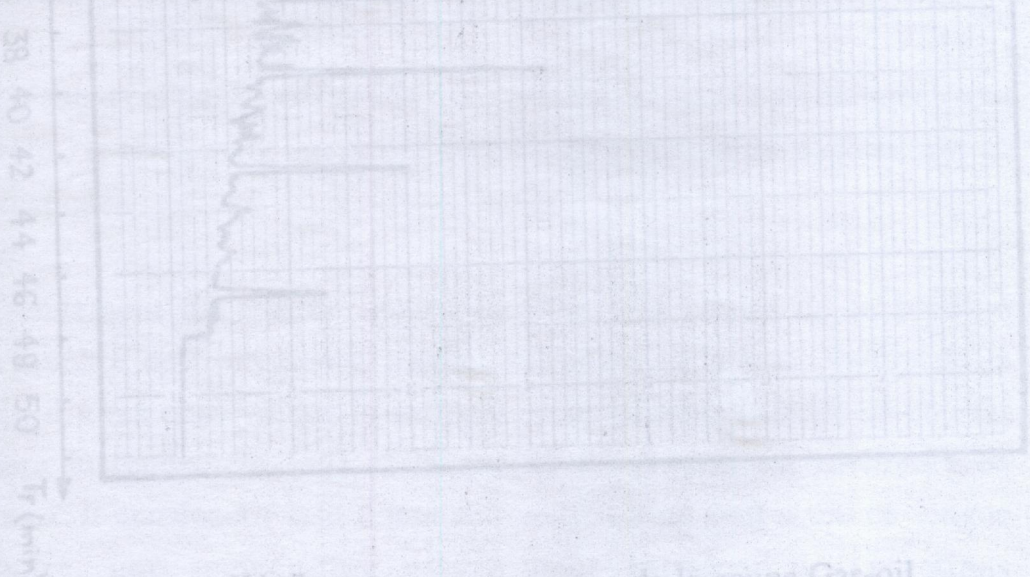


Figure IV- 3- Chromatogramme de la coupe Gas-oil.

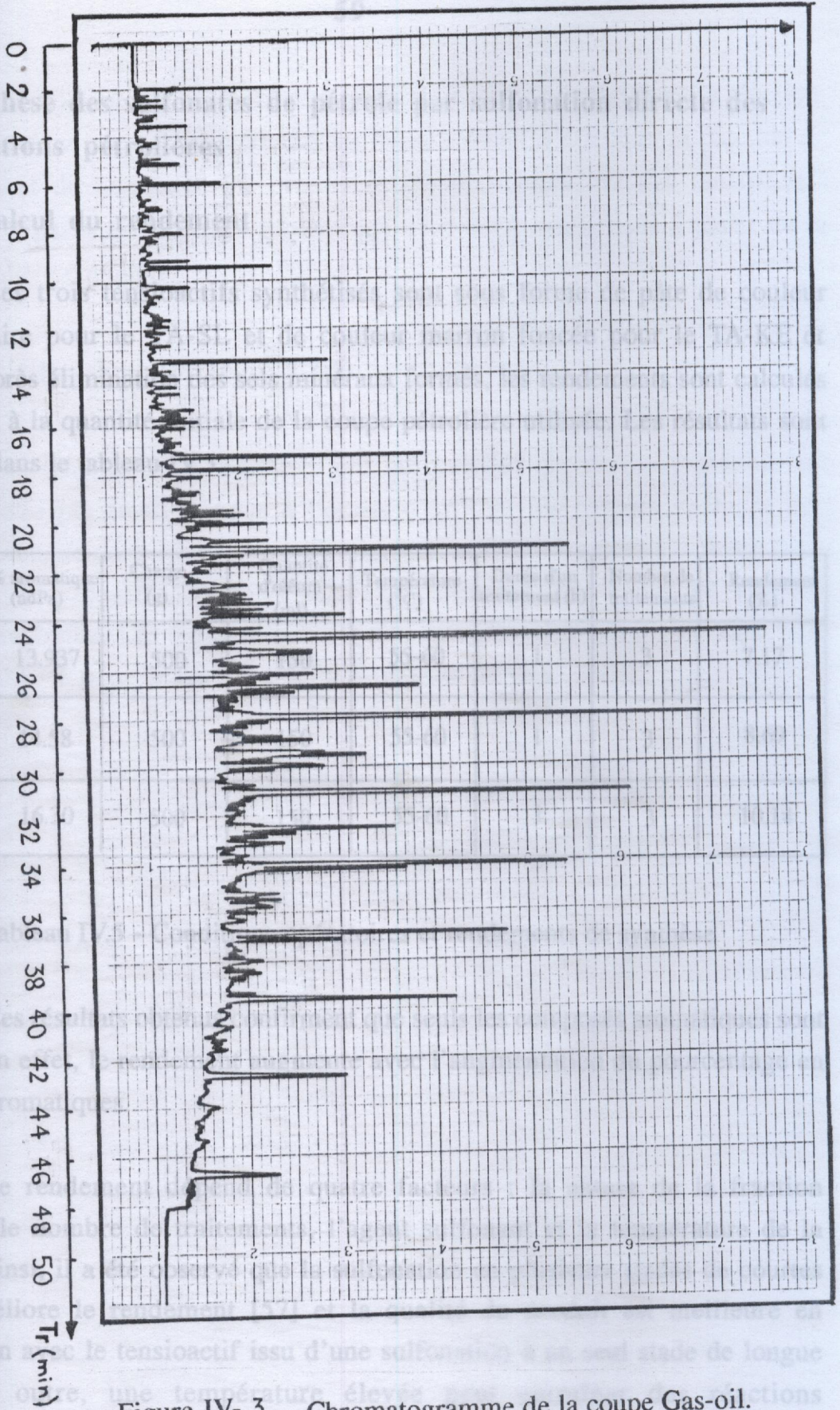


Figure IV- 3.- Chromatogramme de la coupe Gas-oil.

IV.2- Synthèse des sulfonates de pétrole par sulfonation directe des fractions pétrolières

a- Calcul du rendement

Les trois tensioactifs synthétisés sont sous forme de pâte de couleur marron claire pour le TA-SL et de couleur marron foncée pour le TA-KE et TA-GO. Après élimination des sels minéraux formés, les rendements sont calculés par rapport à la quantité initiale de la coupe pétrolière utilisée. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.5.

Fraction	% aromatique (ndPa)	Charge (g)	Quantité d'oléum (ml)	Température (°C)	Durée d'un traitement (h)	Nombre de traitements	Rendement (%)
SL	13.937	500	150	55-60	1	3	7.17
KE	14.58	500	150	55-60	1	3	8.69
GO	16.30	500	150	55-60	1	3	10.14

Tableau IV.5 - Conditions opératoires et rendements de synthèse

Ces résultats obtenus confirment que seuls les composés aromatiques sont sulfonés. En effet, le rendement augmente avec l'augmentation du pourcentage en composés aromatiques.

Le rendement dépend de quatre facteurs : la nature de la fraction pétrolière, le nombre de traitements, l'agent sulfonant et la température de la réaction. Ainsi, il a été observé que la sulfonation en plusieurs stades de courtes durées améliore le rendement [57] et la qualité du produit est meilleure en comparaison avec le tensioactif issu d'une sulfonation à un seul stade de longue durée. En outre, une température élevée peut entraîner des réactions d'isomérisation, déshydrogénation, cyclisation etc . . . [58]. Dans l'ensemble, les rendements obtenus sont en accord avec la littérature [36].

Etant donné que seuls les composés aromatiques participent à la réaction, on a procédé dans une seconde étape à les extraire avant d'effectuer la réaction de sulfonation et de comparer les propriétés physico-chimiques des tensioactifs synthétisés à partir de la coupe aromatique avec ceux synthétisés à partir de la coupe pétrolière complète.

b- Purification des tensioactifs synthétisés

Les tensioactifs synthétisés ont été purifiés par chromatographie sur colonne, cette purification nous a permis d'estimer les teneurs en huile non sulfonée contenue dans les tensioactifs. Ces teneurs sont évaluées par pesée de la masse du tensioactif avant et après le passage à travers la colonne chromatographique. Les teneurs en huile non sulfonée sont estimées à 26% pour le TA SL, 28.3% pour le TA KE et 27.9% pour le TA GO.

Ce pourcentage élevé prouve l'efficacité du procédé IFP et les performances du diméthylsulfoxyde utilisé comme solvant d'extraction et sa sélectivité élevée pour les composés aromatiques. Néanmoins, le rendement d'extraction peut être encore amélioré en se plaçant dans les conditions optimales d'extraction qui sont l'utilisation des extracteurs permettant de maintenir la température et la pression constantes durant l'opération et muni d'agitateurs mécaniques qui permettent de mettre la charge et le solvant en contact intime.

L'étude spectroscopique en UV de cette fraction aromatique extraite a révélée un maximum d'absorption à une longueur d'onde de 261.3 nm, la densité optique étant de 1.1. Avant l'extraction, le maximum d'absorption a été détecté à une longueur d'onde de 265.7 nm avec une densité optique de 0.4. La fig. IV.4 montre ces maximums avant et après l'extraction.

Aussi, par spectroscopie infrarouge, on a pu caractériser la fraction aromatique extraite en comparant les spectres de la coupe pétrolière Gas-oil avant et après l'extraction. Ces spectres sont reproduits sur les figures IV.5 et IV.6.

Le spectre IR de la figure IV.5 de la coupe pétrolière montre un pic situé aux environs de 2920 cm^{-1} caractérisant les vibrations de valence de la liaison C-H dans les composés paraffiniques et naphthéniques.

IV.3- Sulfonation de la fraction aromatique

IV.3.1- Extraction des composés aromatiques

La fraction récupérée appelée extrait est soumise à plusieurs lavages pour éliminer le maximum de solvant. Les composés aromatiques ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques à savoir la spectroscopie UV et la spectroscopie IR. Aussi, pour déterminer la teneur en composés aromatiques de la fraction récupérée, nous avons utilisé la méthode basée sur des calculs empiriques (ndPa). Pour cette fin, la détermination de quelques paramètres physico-chimiques s'est avérée nécessaire.

Pour cette partie de notre travail, on s'est limité à l'étude d'une seule coupe pétrolière : la coupe Gas-oil. La fraction aromatique extraite de cette coupe présente une densité de 0.7051, un indice de réfraction de 1.47 et un point d'aniline de 74°C, ce qui donnera en utilisant l'équation (III.2) une teneur en composés aromatiques de 78.62%.

Ce pourcentage élevé prouve l'efficacité du procédé IFP et les performances du diméthylsulfoxyde utilisé comme solvant d'extraction et sa sélectivité élevée pour les composés aromatiques. Néanmoins, le rendement d'extraction peut être encore amélioré en se plaçant dans les conditions optimales d'extraction qui sont l'utilisation des extracteurs permettant de maintenir la température et la pression constantes durant l'opération et muni d'agitateurs mécaniques qui permettent de mettre la charge et le solvant en contact intime.

L'étude spectroscopique en UV de cette Fraction aromatique extraite a révélée un maximum d'absorption à une longueur d'onde de 261.3 nm, la densité optique étant de 1.1. Avant l'extraction, le maximum d'absorption a été détecté à une longueur d'onde de 265.7 nm avec une densité optique de 0.4. La fig. IV.4 montre ces maximums avant et après l'extraction.

Aussi, par spectroscopie infrarouge, on a pu caractériser la fraction aromatique extraite en comparant les spectres de la coupe pétrolière Gas-oil avant et après l'extraction. Ces spectres sont reproduits sur les figures IV.5 et IV.6.

Le spectre IR de la figure IV.5 de la coupe pétrolière montre un pic situé aux environs de 2920 cm^{-1} caractérisant les vibrations de valence de la liaison C-H dans les composés paraffiniques et naphéniques.

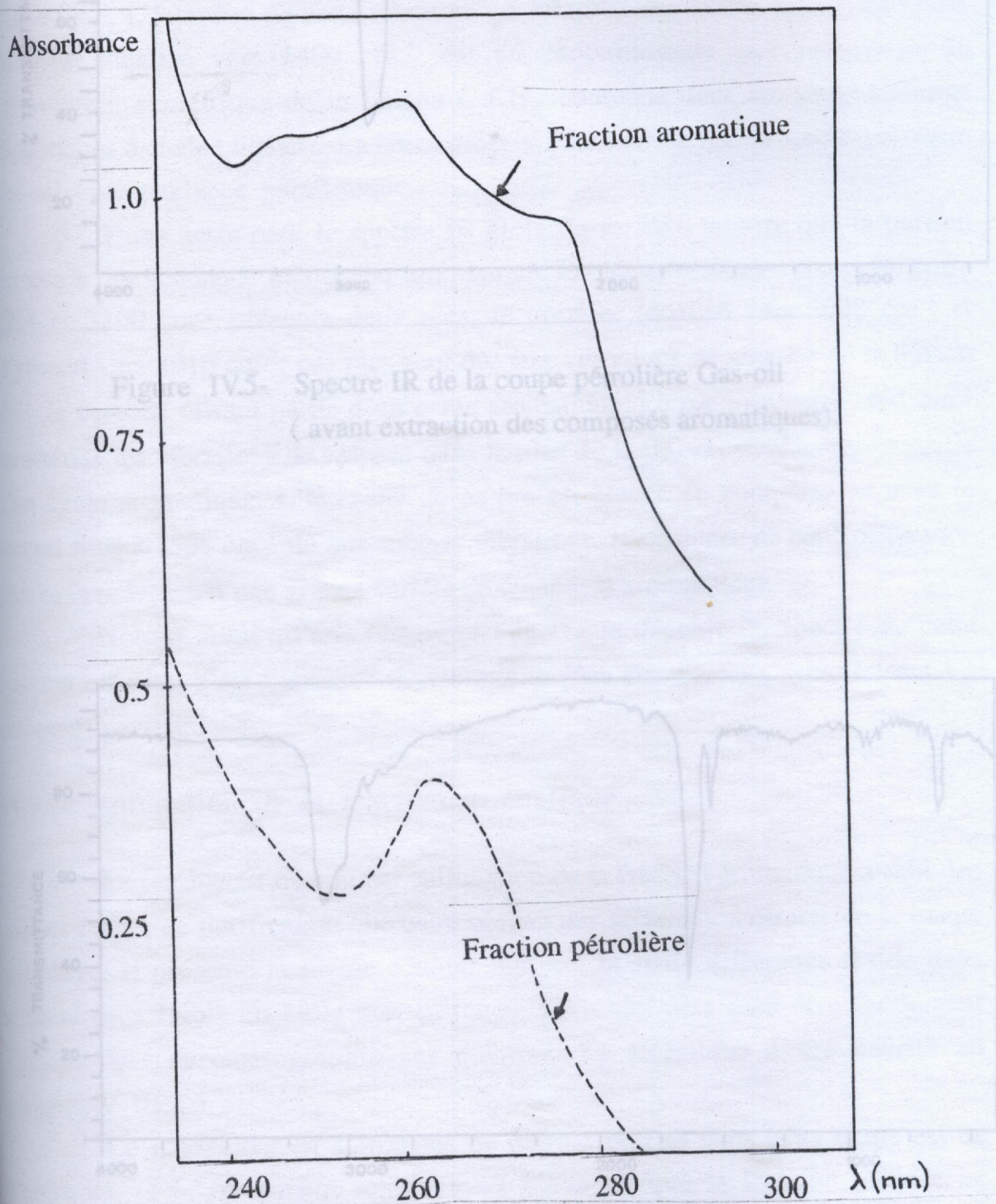


Figure IV 4.- Spectres UV de la coupe Gas-Oil (avant et après extraction des composés aromatiques).
Figure fraction aromatique extraite de la coupe Gas-oil.

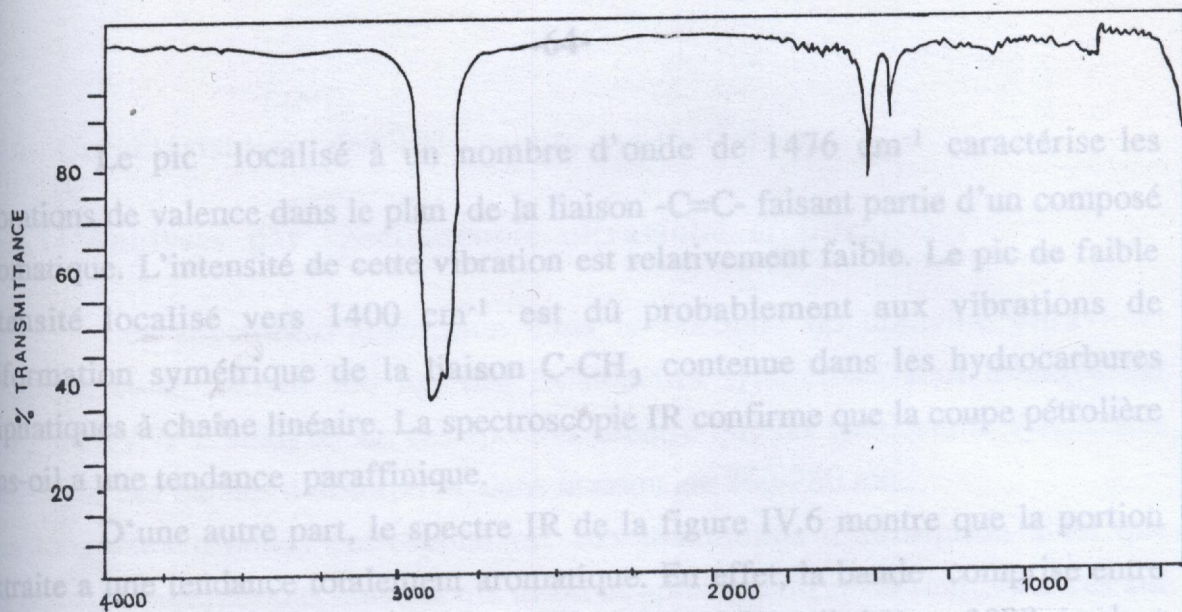


Figure IV.5- Spectre IR de la coupe pétrolière Gas-oil
(avant extraction des composés aromatiques).

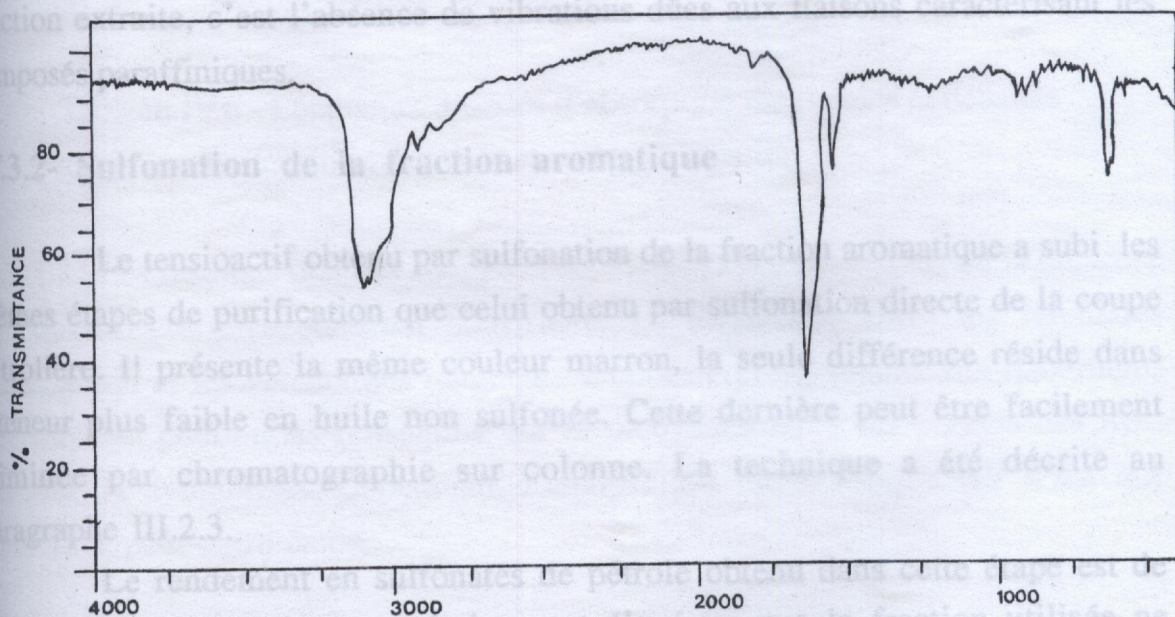


Figure IV.6- Spectre IR de la fraction aromatique extraite
de la coupe Gas-oil.

Le pic localisé à un nombre d'onde de 1476 cm^{-1} caractérise les vibrations de valence dans le plan de la liaison -C=C- faisant partie d'un composé aromatique. L'intensité de cette vibration est relativement faible. Le pic de faible intensité localisé vers 1400 cm^{-1} est dû probablement aux vibrations de déformation symétrique de la liaison C-CH_3 contenue dans les hydrocarbures aliphatiques à chaîne linéaire. La spectroscopie IR confirme que la coupe pétrolière Gas-oil a une tendance paraffinique.

D'une autre part, le spectre IR de la figure IV.6 montre que la portion extraite a une tendance totalement aromatique. En effet, la bande comprise entre 2934 et 3200 cm^{-1} présente deux pics, le premier localisé vers 3098 cm^{-1} et le second vers 3016 cm^{-1} ; ces pics sont dûs aux vibrations de valence de la liaison C-H , le carbone faisant partie d'un cycle aromatique. Le pic localisé à 1491 cm^{-1} caractérise les vibrations de valence dans le plan de la liaison -C=C- faisant partie d'un cycle aromatique. L'intensité de ce pic est élevée en comparaison avec le second situé à 1508 cm^{-1} dû aux mêmes vibrations. L'existence de cette différence prouve la présence d'une grande variété de composés aromatiques.

Notons aussi qu'une remarque importante découle du spectre de cette fraction extraite, c'est l'absence de vibrations dûes aux liaisons caractérisant les composés paraffiniques.

IV.3.2- Sulfonation de la fraction aromatique

Le tensioactif obtenu par sulfonation de la fraction aromatique a subi les mêmes étapes de purification que celui obtenu par sulfonation directe de la coupe pétrolière. Il présente la même couleur marron, la seule différence réside dans la teneur plus faible en huile non sulfonée. Cette dernière peut être facilement éliminée par chromatographie sur colonne. La technique a été décrite au paragraphe III.2.3.

Le rendement en sulfonates de pétrole obtenu dans cette étape est de l'ordre de 74%, rendement relativement élevé vu que la fraction utilisée ne présente pas une pureté de 100% en composés aromatiques.

IV.4- Caractérisation des tensioactifs synthétisés

IV.4.1- Analyses par spectroscopie ultraviolet et infrarouge

Les spectres d'absorption dans la portion du domaine ultraviolet comprise entre 240 et 300 nm des tensioactifs synthétisés sont illustrés sur la figure IV.7. L'analyse de ces spectres montre que les tensioactifs synthétisés présentent des bandes d'absorption dans le domaine 260-280 nm.

Les longueurs d'ondes correspondants aux maximums d'absorption ainsi que les densités optiques des tensioactifs avant et après purification sont reportées sur le tableau IV.6.

Tensioactif	λ_{\max} (nm)	DO (avant purification)	DO (après purification)
SL	269.8	1.233	1.325
KE	273.9	1.229	1.375
GO	270.6	1.042	1.263

Tableau IV.6 - Longueurs d'ondes d'absorption maximales et densités optiques des tensioactifs avant et après purification

Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature [52] où la présence de composés aromatiques est confirmée. La différence entre les intensités d'absorption et les valeurs des longueurs d'ondes correspondants aux maximums d'absorption peut nous renseigner sur la différence entre les puretés des trois tensioactifs synthétisés. Cependant, l'analyse par spectroscopie UV n'est que qualitative pour notre étude.

Aussi l'analyse des spectres IR des tensioactifs synthétisés représentés sur les figures IV.8-10, nous a permis d'identifier les groupements fonctionnels caractérisant les sulfonates de Pétrole [59]. Sur le tableau IV.7 sont illustrés les types de liaisons et les nombres d'ondes correspondants aux différentes vibrations des molécules dans les trois tensioactifs synthétisés.

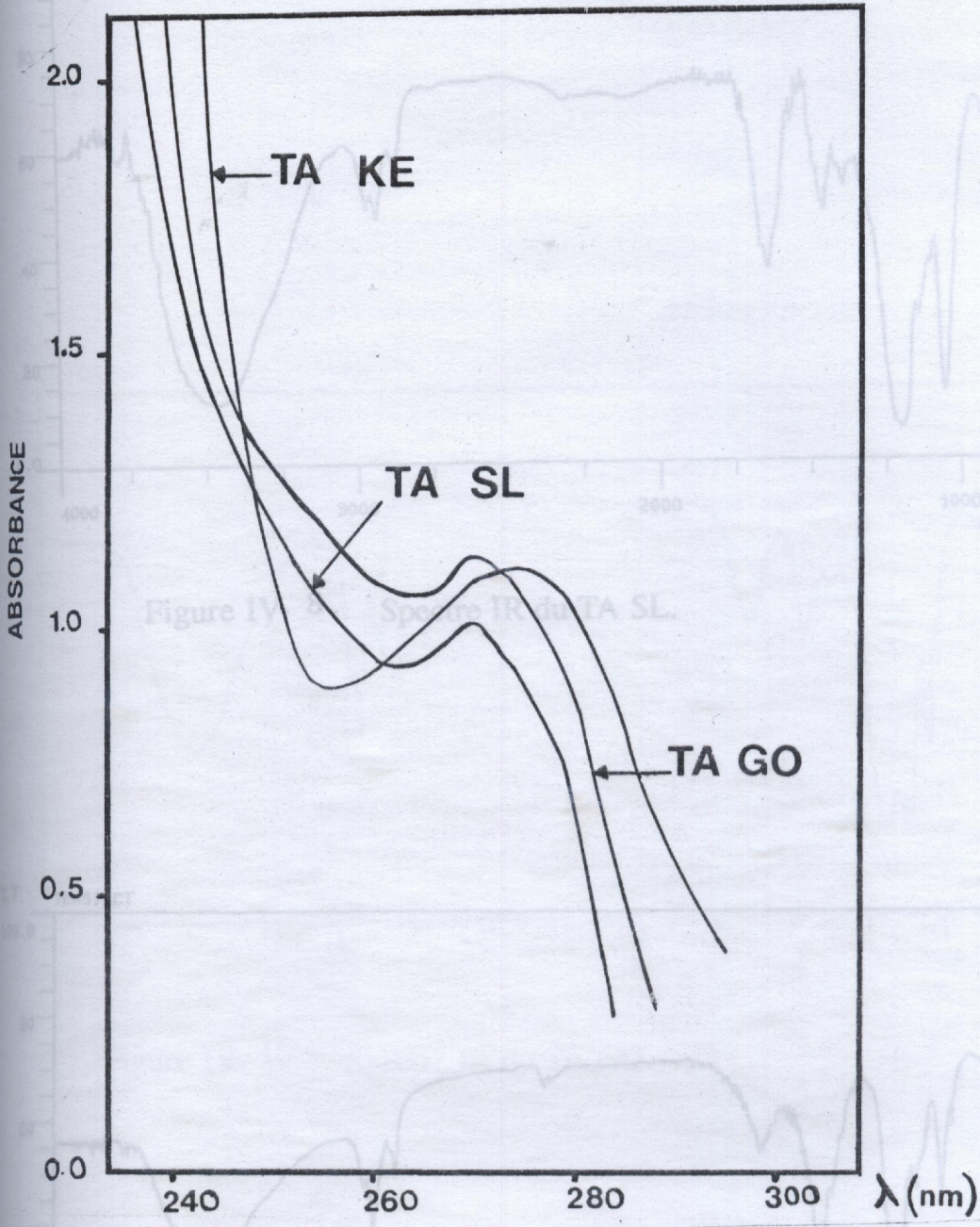


Figure IV.7. Spectres UV des tensioactifs synthétisés (concentration 0.04%).

Figure IV- 3- Spectre IR du TA KE.

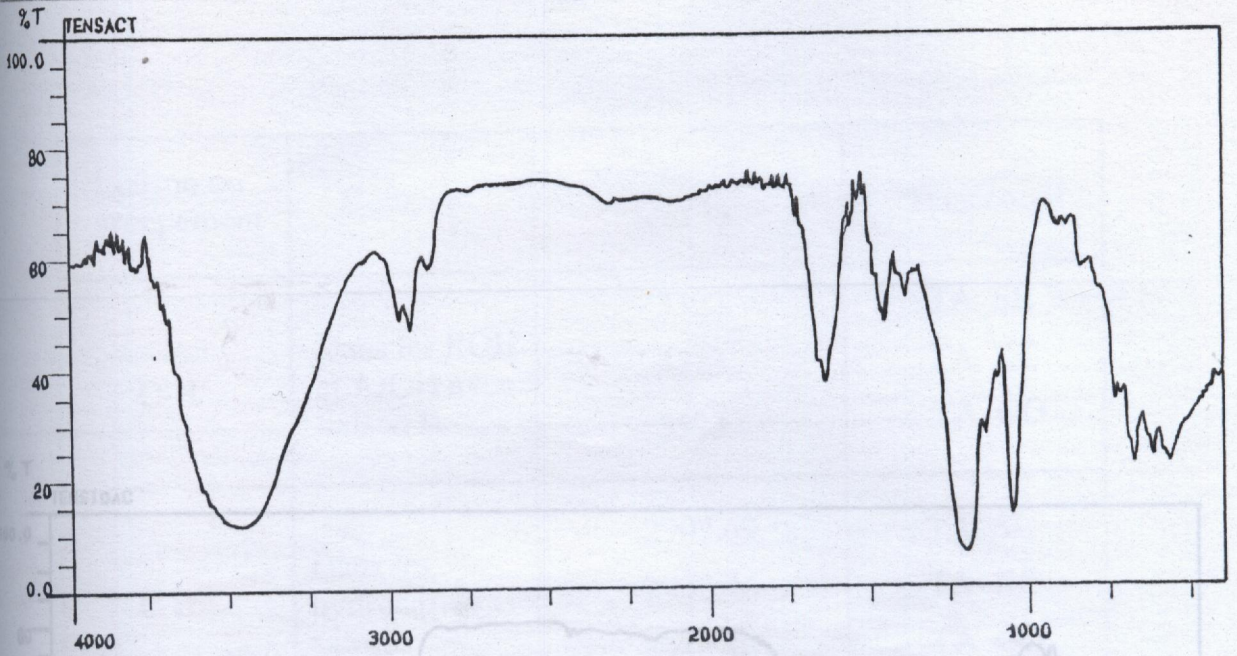


Figure IV- 8. Spectre IR du TA SL.

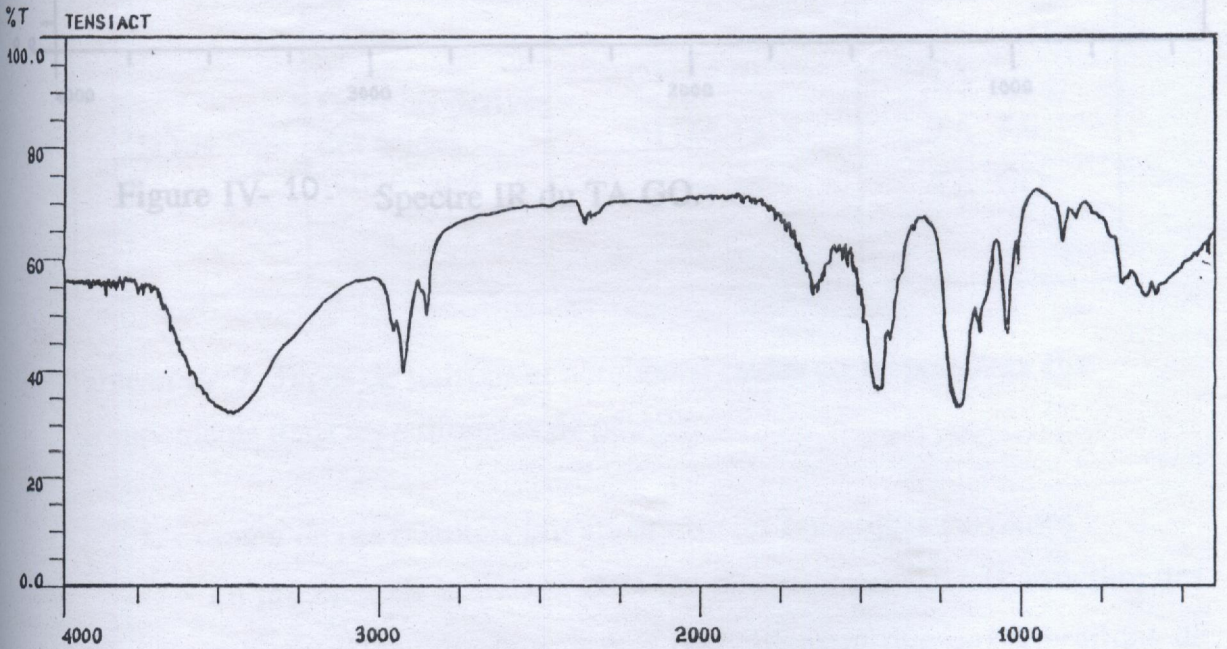


Figure IV- 9. Spectre IR du TA KE.

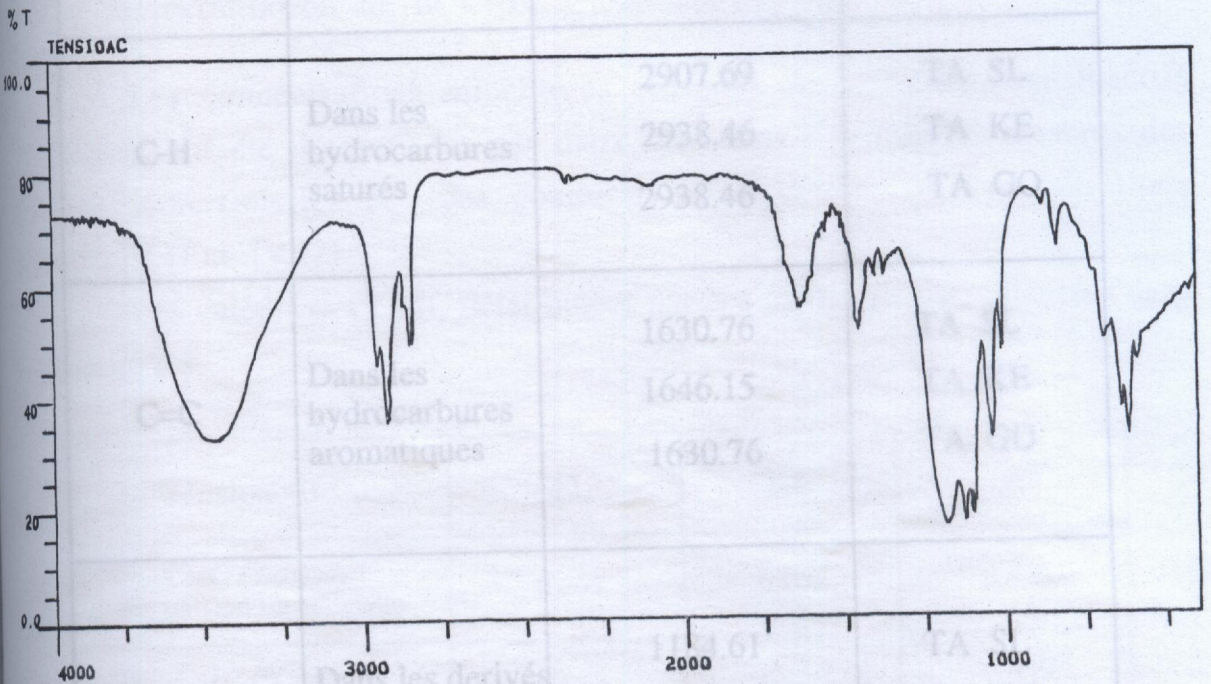


Figure IV- 10. Spectre IR du TA GO.

Tableau IV.7. Types de liaisons et nombres d'ondes correspondants aux groupements dans les sulfonates de pétrole.

L'examen de ces résultats fait apparaître les remarques suivantes :

- La présence de la liaison O-H qui ne rentre pas dans la structure des molécules de sulfonates de pétrole doit être probablement due aux vibrations de valence des molécules d'alcool (ethanol ou isopropanol) utilisé pour l'extraction et la purification des produits synthétisés.
- Les liaisons C-H et C=C ainsi que l'existence des groupements SO₃H caractérisent exactement les molécules d'alkylbenzènesulfonates, les vibrations des

Liaison ou groupement	Composé	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Tensioactif
O-H	Dans les ROH et ArOH avec liaison H	3523	TA SL
		3523	TA KE
		3523	TA GO
C-H	Dans les hydrocarbures saturés	2907.69	TA SL
		2938.46	TA KE
		2938.46	TA GO
C=C	Dans les hydrocarbures aromatiques	1630.76	TA SL
		1646.15	TA KE
		1630.76	TA GO
SO ₃ H	Dans les dérivés des acides sulfoniques	1184.61	TA SL
		1146.15	TA KE
		1107.69	TA GO

Tableau IV.7. Types de liaisons et nombres d'ondes correspondants aux groupements dans les sulfonates de pétrole.

L'examen de ces résultats fait apparaître les remarques suivantes :

- La présence de la liaison O-H qui ne rentre par dans la structure des molécules de sulfonates de pétrole doit être probablement due aux vibrations de valence des molécules d'alcool (ethanol ou isopropanol) utilisé pour l'extraction et la purification des produits synthétisés.

- Les liaisons C-H et C=C ainsi que l'existence des groupements SO₃H caractérisent exactement les molécules d'alkylbenzènesulfonates, les vibrations des

molécules se sont produites sensiblement aux mêmes fréquences pour les trois surfactants donc l'analogie dans leur structure apparaît clairement vu que ces produits sont préparés dans les mêmes conditions opératoires.

- 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 . . .

IV.4.2- Détermination de la CMC

Les concentrations micellaires critiques des différents tensioactifs synthétisés ont été déterminées par deux méthodes à savoir les mesures des tensions superficielles et des conductivités à différentes concentrations (Figures IV.11 et IV.12).

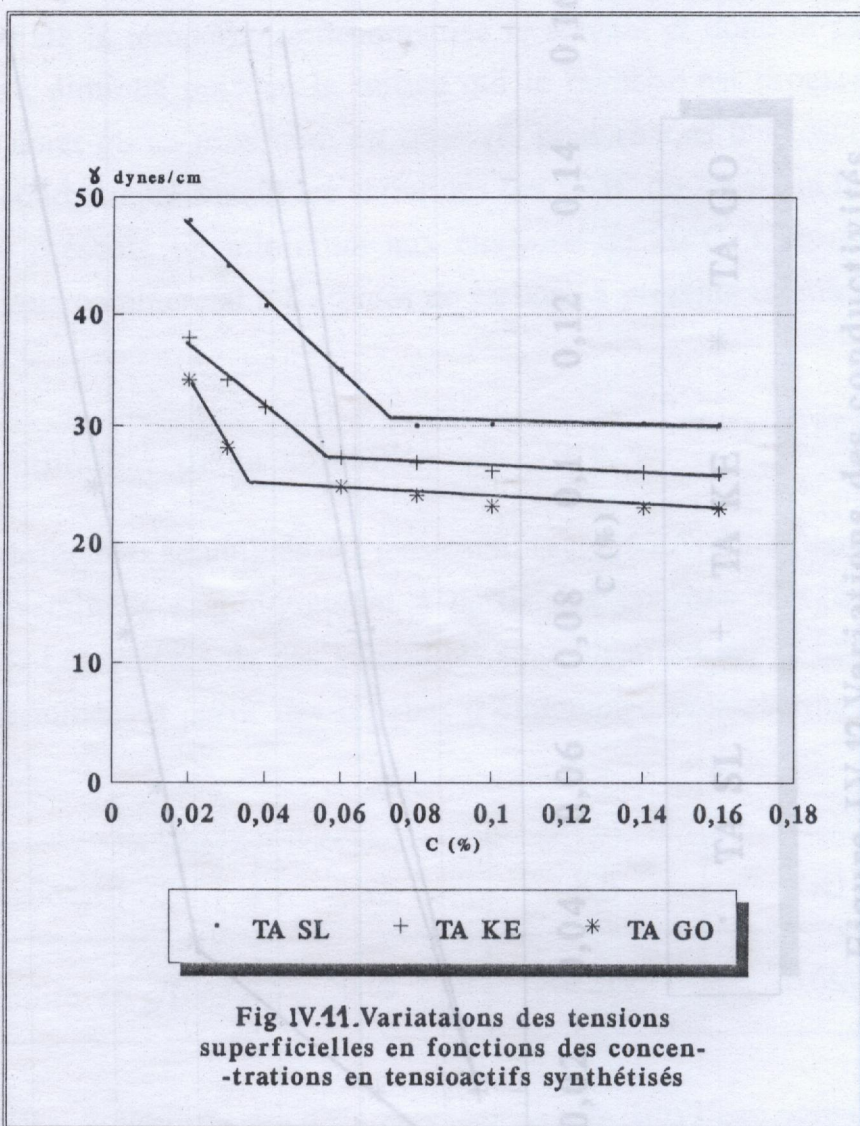
Les valeurs des CMC déterminées par ces méthodes sont reportées dans le tableau IV.8.

Tensioactif	SL	KE	GO
CMC (%mass) par tension superficielle	0.071	0.053	0.038
CMC (%mass) par conductivimétrie	0.068	0.057	0.039

Tableau IV.8 - Concentrations micellaires critiques des différents tensioactifs déterminées par mesures des tensions superficielles et des conductivités.

Les valeurs des CMC obtenues par les deux méthodes sont très proches et du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature [60].

L'examen de ces résultats montre l'influence de la longueur de la chaîne hydrophobe sur la CMC. En effet, l'augmentation de la longueur de cette chaîne hydrophobe diminue la CMC. L'aptitude d'un tensioactif à former une micelle est mesurée par l'énergie libre de micellisation, cette énergie est très affectée par la croissance de la chaîne hydrocarbonée dûe à l'effet de branchement [61].



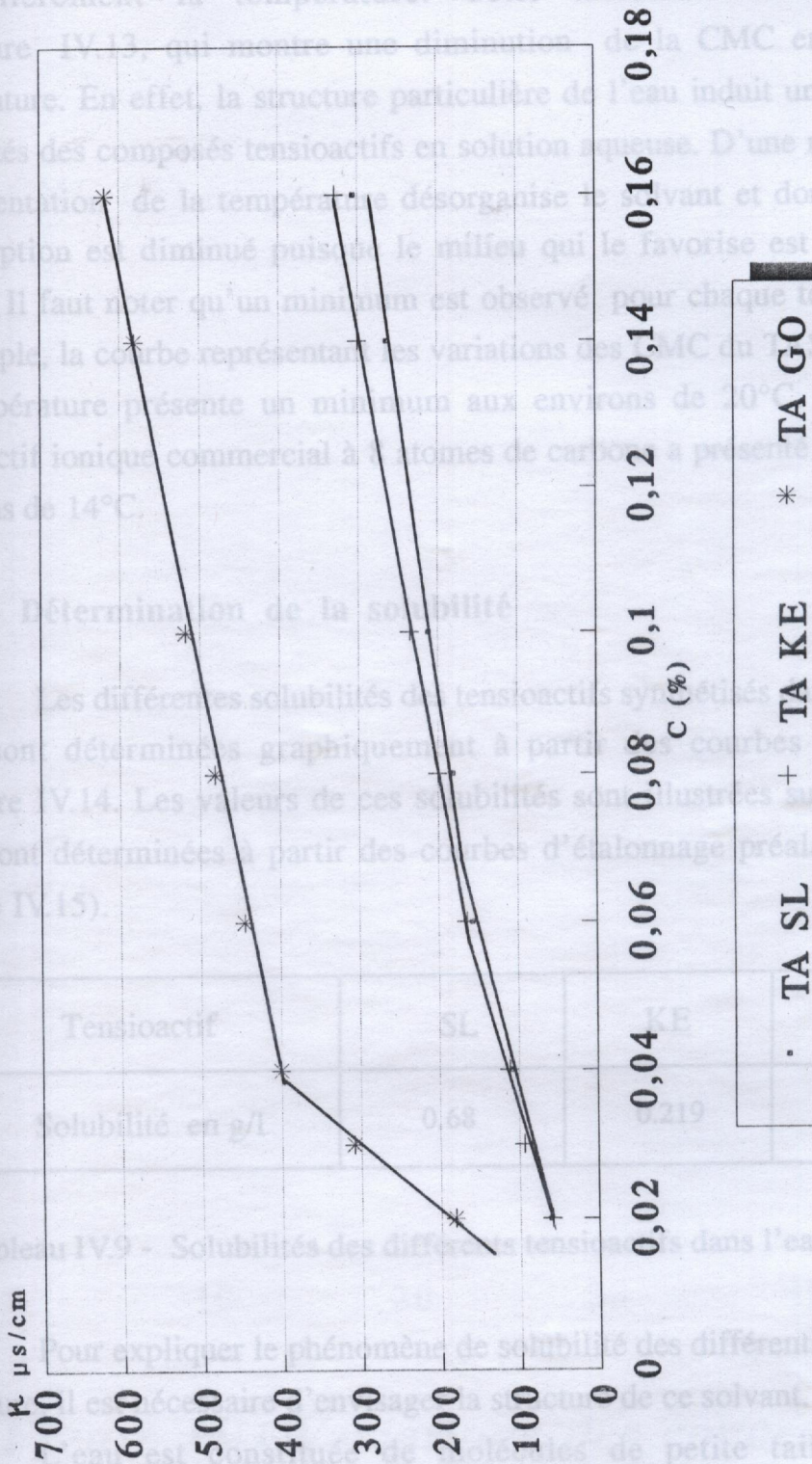


Figure IV.12-Variations des conductivités en fonction des concentrations en tensioactifs synthétisés

Tensioactif	SL	KE	GO
Solubilité en g/l	0,68	0,219	0,085

Tableau IV.9 - Solubilités des différents tensioactifs dans l'eau pure (à 20°C)

Pour expliquer le phénomène de solubilité des différents tensioactifs dans l'eau pure, il est nécessaire d'imaginer la structure de ce solvant. L'eau est constituée de molécules de petite taille, de structure tridimensionnelle liées entre elles par des ponts d'hydrogène qui forment des liaisons relativement fortes. Ces molécules d'eau à l'état liquide et à la pression atmosphérique existent sous la forme d'agrégats composés de 5 à 6 molécules d'eau

Il est à noter que la CMC est influencée par plusieurs paramètres, particulièrement la température. Cette influence est visualisée sur la figure IV.13, qui montre une diminution de la CMC en fonction de la température. En effet, la structure particulière de l'eau induit une spécificité aux propriétés des composés tensioactifs en solution aqueuse. D'une manière générale, l'augmentation de la température désorganise le solvant et donc le phénomène d'adsorption est diminué puisque le milieu qui le favorise est progressivement détruit. Il faut noter qu'un minimum est observé pour chaque tensioactif. A titre d'exemple, la courbe représentant les variations des CMC du TASL en fonction de la température présente un minimum aux environs de 20°C. D'après [14] un tensioactif ionique commercial à 8 atomes de carbone a présenté un minimum aux environs de 14°C.

IV.4.3- Détermination de la solubilité

Les différentes solubilités des tensioactifs synthétisés dans l'eau distillée à 20°C sont déterminées graphiquement à partir des courbes représentées sur la figure IV.14. Les valeurs de ces solubilités sont illustrées sur le tableau IV.9. Elles sont déterminées à partir des courbes d'étalonnage préalablement établies (Figure IV.15).

Tensioactif	SL	KE	GO
Solubilité en g/l	0.68	0.219	0.085

Tableau IV.9 - Solubilités des différents tensioactifs dans l'eau pure (à 20°C)

Pour expliquer le phénomène de solubilité des différents tensioactifs dans l'eau pure, il est nécessaire d'envisager la structure de ce solvant.

L'eau est constituée de molécules de petite taille, de structure tridimensionnelle liées entre elles par des ponts d'hydrogène qui forment des liaisons relativement fortes. Ces molécules d'eau à l'état liquide et à la pression atmosphérique existent sous la forme d'agrégats composés de 5 à 6 molécules d'eau

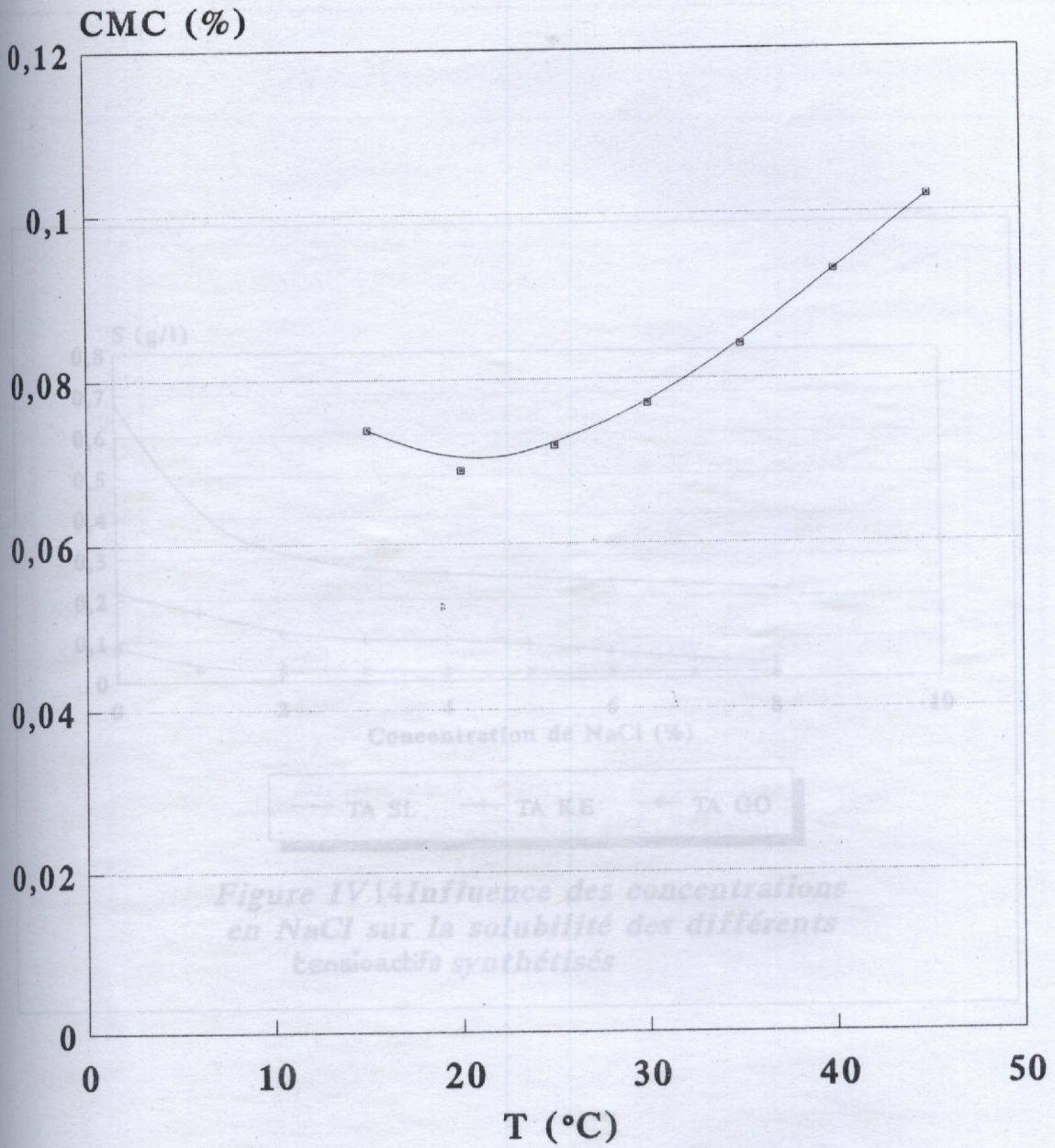


Figure IV.13 Variations des concentrations micellaires critiques en fonction de la température. (TA SL)

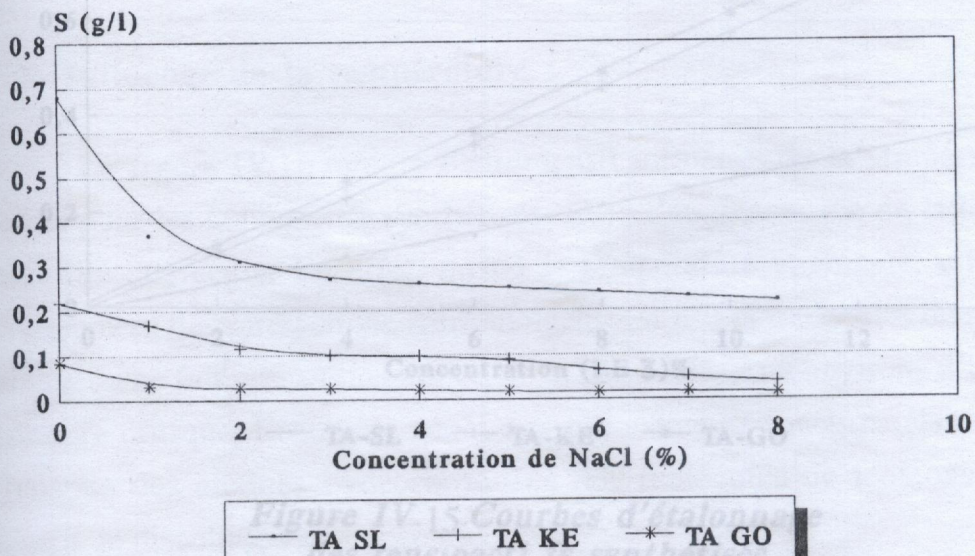


Figure IV.14 Influence des concentrations en NaCl sur la solubilité des différents tensioactifs synthétisés

en équilibre dynamique avec les molécules d'eau libres [5].

L'arrangement spatial des molécules d'eau ne correspond pas à une densité maximale du liquide. Ainsi, pour qu'un soluté soit soluble dans l'eau, il faut que l'énergie d'interaction entre molécules de soluté et molécules de solvant (énergie de solvation) soit supérieure à l'énergie d'interaction entre molécules de soluté (énergie de cohésion ou énergie réticulaire).

Les résultats trouvés montrent l'influence de la chaîne hydrocarbonée sur la solubilité. Cette dernière diminue d'une façon remarquable avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe.

La figure IV.15 montre clairement l'influence de la température sur la solubilité pour les tensioactifs synthétisés. Avec l'augmentation de la température, la solubilité augmente. En effet, quand la température augmente, elle provoque l'accroissement des interactions entre molécules d'eau et molécules de tensioactif et entraîne de ce fait une augmentation de la solubilité. Aux environs d'une certaine température critique, les interactions deviennent prépondérantes vu la rupture des liaisons des chaînes hydrocarbonées des molécules de tensioactifs, ce qui entraînera la dissolution.

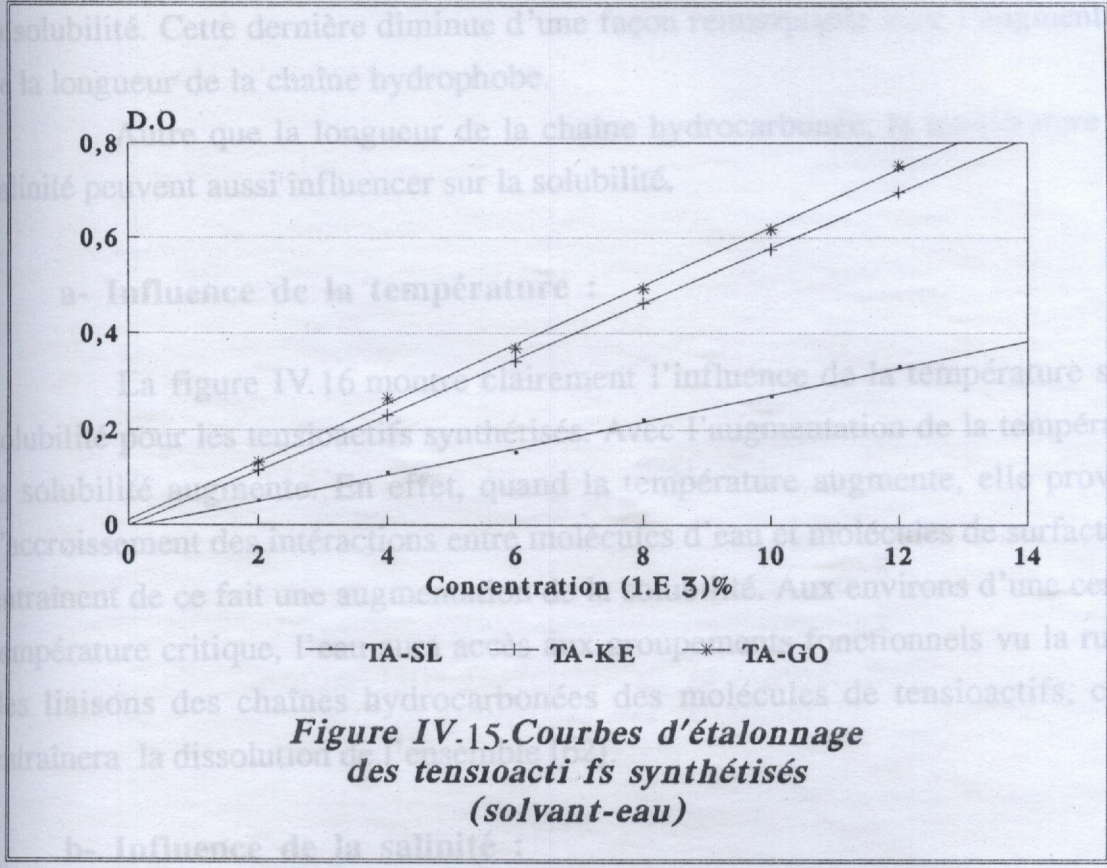


Figure IV.15. Courbes d'étalonnage des tensioactifs synthétisés (solvant-eau)

D'après la figure IV.14 qui représente les variations de la solubilité en fonction de la concentration en NaCl, on remarque une diminution de la solubilité avec l'augmentation de la salinité. En effet, les molécules d'électrolytes sont fortement hydratées par les molécules d'eau de la solution, on aura donc une compétition entre les interactions électrolyte-eau et tensioactif-eau et de ce fait la solubilité diminue rapidement dans un certain domaine de concentration en NaCl et au delà de ce domaine, elle reste à peu près constante.

en équilibre dynamique avec les molécules d'eau libres [5].

L'arrangement spatial des molécules d'eau ne correspond pas à une densité maximale du liquide. Ainsi, pour qu'un soluté soit soluble dans l'eau, il faut que l'énergie d'interaction entre molécules de soluté et molécules de solvant (énergie de solvatation) soit supérieure à l'énergie d'interaction entre molécules de soluté (énergie de cohésion ou énergie réticulaire).

Les résultats trouvés montrent l'influence de la chaîne hydrocarbonée sur la solubilité. Cette dernière diminue d'une façon remarquable avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrophobe.

Autre que la longueur de la chaîne hydrocarbonée, la température et la salinité peuvent aussi influencer sur la solubilité.

a- Influence de la température :

La figure IV.16 montre clairement l'influence de la température sur la solubilité pour les tensioactifs synthétisés. Avec l'augmentation de la température, la solubilité augmente. En effet, quand la température augmente, elle provoque l'accroissement des interactions entre molécules d'eau et molécules de surfactant et entraînent de ce fait une augmentation de la solubilité. Aux environs d'une certaine température critique, l'eau aura accès aux groupements fonctionnels vu la rupture des liaisons des chaînes hydrocarbonées des molécules de tensioactifs, ce qui entraînera la dissolution de l'ensemble [62].

b- Influence de la salinité :

D'après la figure IV.14 qui représente les variations de la solubilité en fonction de la concentration en NaCl, on remarque une diminution de la solubilité avec l'augmentation de la salinité. En effet, les molécules d'électrolytes sont fortement hydratées par les molécules d'eau de la solution, on aura donc une compétition entre les interactions électrolyte-eau et tensioactif-eau et de ce fait la solubilité diminue rapidement dans un certain domaine de concentration en NaCl et au delà de ce domaine, elle reste à peu près constante.

IV.4.4- Détermination de la température de KRAFFT

L'étude des solutions aqueuses de tensioactifs ioniques nécessite au préalable la connaissance de la température de KRAFFT. La détermination approximative de cette température se fait à partir de la courbe de la solubilité en fonction de la température. Cette courbe montre que la solubilité du tensioactif augmente brusquement au delà de la température de KRAFFT.

Cependant, la méthode la plus précise de détermination de cette température consiste à tracer les courbes de CMC et de solubilité en fonction de la température sur un même repère, le point d'intersection des deux courbes représente la température de KRAFFT [15]. Cette méthode a été utilisée pour les trois tensioactifs. A titre d'exemple, la figure IV.16 montre la position du point de KRAFFT sur les courbes CMC et solubilité en fonction de la température pour le TA SL.

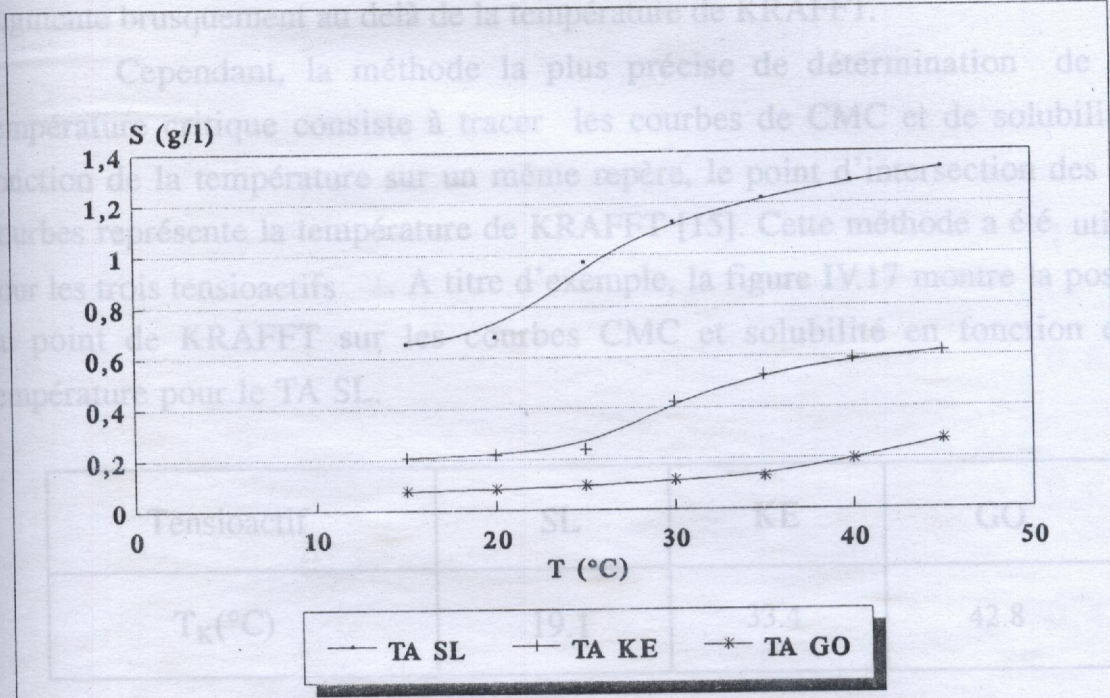


Figure IV.16. Influence de la température sur la solubilité des tensioactifs synthétisés

Ces résultats trouvés sont en accord avec la littérature et montrent d'une façon nette l'influence de la chaîne hydrophobe sur la température de Krafft. Cette dernière augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

D'après la littérature [14], l'augmentation de la température de Krafft avec le nombre de carbones pour une série homologue de tensioactifs est représentée dans le tableau IV.11.

Nombre de carbone	10	12	14	16	18
Point de KRAFFT (°C)	8	16	30	45	56

Tableau IV.11 - Points de KRAFFT d'une série homologue d'alkylsulfates de sodium.

IV.4.4- Détermination de la température de KRAFFT

L'étude des solutions aqueuses de surfactants ioniques nécessite au préalable la connaissance de la température de KRAFFT. La détermination approximative de cette température se fait à partir de la courbe de la solubilité en fonction de la température. Cette courbe montre que la solubilité du surfactant augmente brusquement au delà de la température de KRAFFT.

Cependant, la méthode la plus précise de détermination de cette température critique consiste à tracer les courbes de CMC et de solubilité en fonction de la température sur un même repère, le point d'intersection des deux courbes représente la température de KRAFFT [15]. Cette méthode a été utilisée pour les trois tensioactifs . A titre d'exemple, la figure IV.17 montre la position du point de KRAFFT sur les courbes CMC et solubilité en fonction de la température pour le TA SL.

Tensioactif	SL	KE	GO
$T_K(^{\circ}\text{C})$	19.1	33.4	42.8

Tableau IV.10 - Températures de KRAFFT des tensioactifs synthétisés

Ces résultats trouvés sont en accord avec la littérature et montrent d'une façon nette l'influence de la chaîne hydrophobe sur la température de Krafft. Cette dernière augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

D'après la littérature [14], l'augmentation de la température de Krafft avec le nombre de carbones pour une série homologue de tensioactifs est représentée dans le tableau IV.11.

Nombre de carbone	10	12	14	16	18
Point de KRAFFT ($^{\circ}\text{C}$)	8	16	30	45	56

Tableau IV.11 - Points de KRAFFT d'une série homologue d'alkylsulfates de sodium.

Notons aussi que la température de K_{mc} est influencée par plusieurs facteurs tels que la présence de composés ioniques, la présence d'isomères, l'existence de ramifications etc ...

À la lumière de ces résultats, on remarque que la température de K_{mc} du tensioactif SL est relativement proche de la température ambiante. nous permettra d'insérer ce tensioactif dans de nombreux procédés à cette température ambiante. Ainsi, le TA SL a été utilisé en administration renforcée par des tensioactifs et a donné de résultats intéressants [62]. Cependant, d'autres recherches sont nécessaires pour élargir le champ d'application de ce surfactant à la température ambiante.

IV.4.5- Détermination du poids moléculaire moyen

Les poids moléculaires moyens des tensioactifs synthétisés sont déterminés par osmométrie en utilisant la formule III.10. La figure IV.18 présente les droites qui nous ont permis de déterminer par extrapolation les différentes K_{mc} . Ces derniers permettent d'en déduire les poids moléculaires dont les valeurs sont illustrées sur le tableau IV.12.

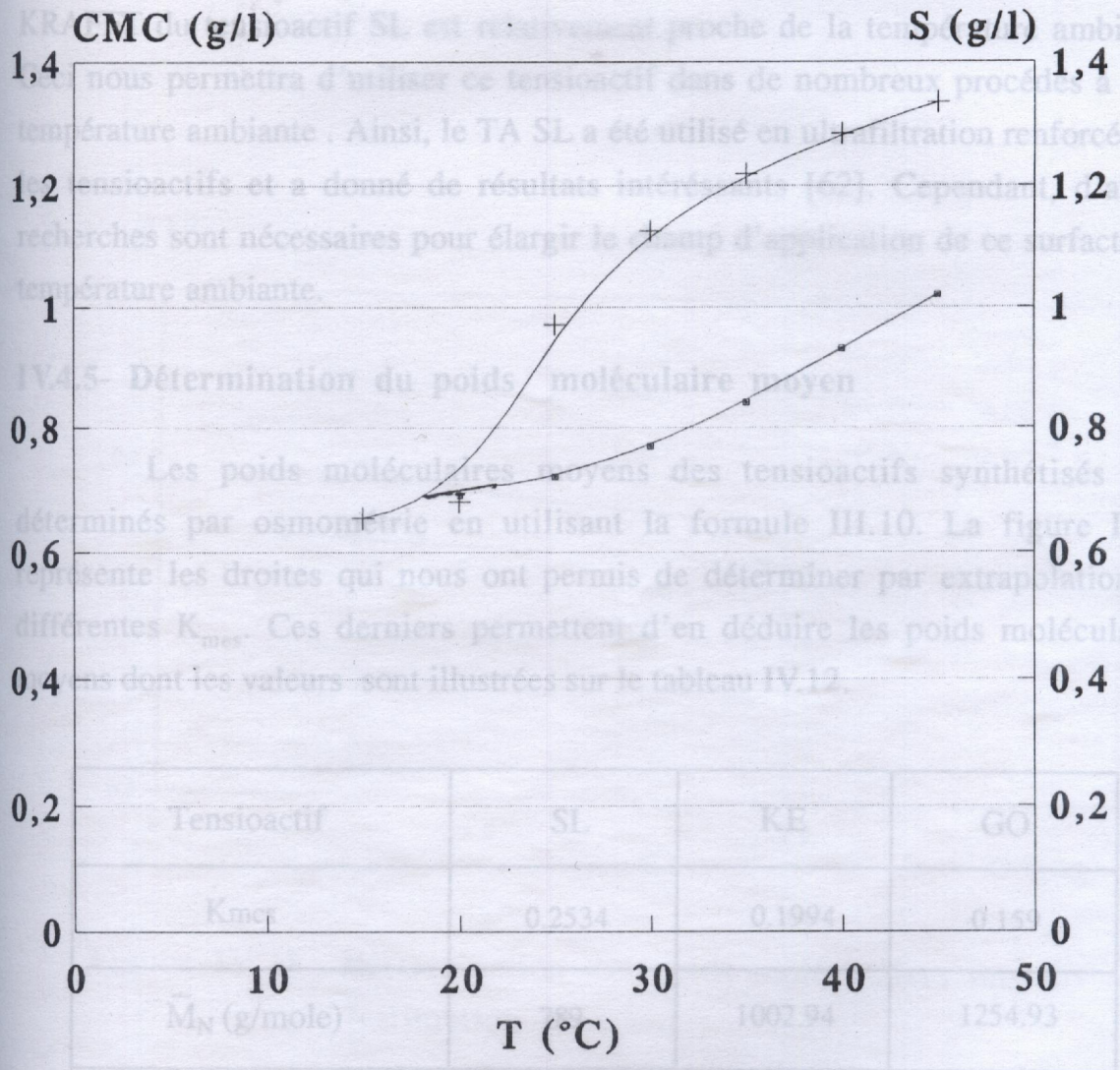


Tableau IV.1 - Poids moléculaires des tensioactifs synthétisés

Fig.IV.17- Variations des concentrations micellaires critiques et solubilités en fonction de la température. (TASL)

Les poids moléculaires moyens des tensioactifs synthétisés sont relatifs à des poids moléculaires synthétisés à partir de précurseurs de poids moléculaires assez élevés. La solubilité assez appréciable d'huile non sulfonée et d'autre part à la formation de produits secondaires lors de la réaction.

Notons aussi que la température de KRAFFT est influencée par plusieurs facteurs tels que la présence de composés insaturés, la présence d'isomères, l'existence de ramifications etc . . .

A la lumière de ces résultats, on remarque que la température de KRAFFT du tensioactif SL est relativement proche de la température ambiante. Ceci nous permettra d'utiliser ce tensioactif dans de nombreux procédés à cette température ambiante . Ainsi, le TA SL a été utilisé en ultrafiltration renforcée par les tensioactifs et a donné de résultats intéressants [62]. Cependant, d'autres recherches sont nécessaires pour élargir le champ d'application de ce surfactant à température ambiante.

IV.4.5- Détermination du poids moléculaire moyen

Les poids moléculaires moyens des tensioactifs synthétisés sont déterminés par osmométrie en utilisant la formule III.10. La figure IV.18 représente les droites qui nous ont permis de déterminer par extrapolation les différentes K_{mes} . Ces derniers permettent d'en déduire les poids moléculaires moyens dont les valeurs sont illustrées sur le tableau IV.12.

Tensioactif	SL	KE	GO
K_{mes}	0.2534	0.1994	0.159
\bar{M}_N (g/mole)	789	1002.94	1254.93

Tableau IV.12 - Poids moléculaires des tensioactifs synthétisés

Les poids moléculaires moyens des tensioactifs synthétisés sont relativement assez élevés notamment pour les tensioactifs KE et GO synthétisés à partir des coupes relativement lourdes. Il faut noter que les valeurs des poids moléculaires moyens sont dûes d'une part à la présence d'une quantité assez appréciable d'huile non sulfonée et d'autre part à la formation de produits secondaires lors de la réaction.

En outre, nos résultats montrent que le poids moléculaire moyen des tensioactifs augmente au fur et à mesure que le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe augmente, résultat confirmé par la littérature [63].

Aussi, nous avons déterminé les poids moléculaires moyens des tensioactifs purifiés par la technique de chromatographie sur colonne. Les valeurs trouvées sont illustrées sur le tableau IV.13.

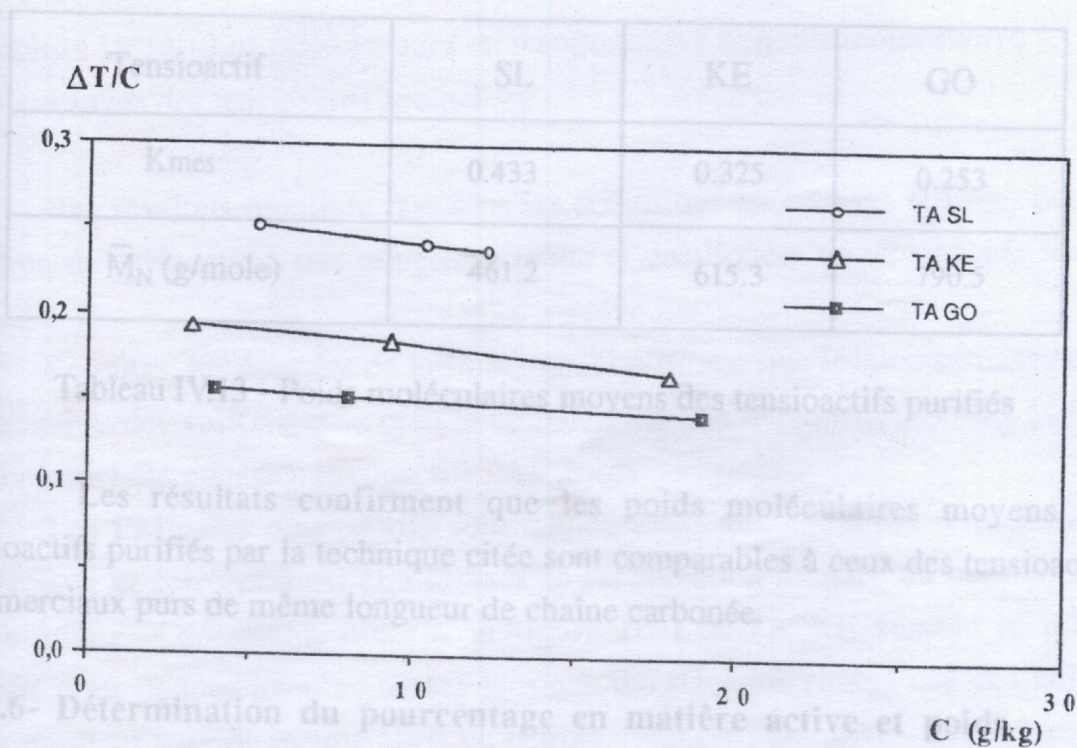


Figure IV. 18 - Détermination des poids moléculaires moyens (estimation de K_{mes})

Les pourcentages en matière active et les poids moléculaires équivalents des tensioactifs synthésisés ont été déterminés par titrage volumétrique à deux phases. En utilisant l'équation III.11, on a pu déterminer les pourcentages en matière active. Ces derniers nous ont permis d'en déduire les poids moléculaires équivalents connaissant les poids moléculaires moyens. Le tableau IV.14 regroupe les valeurs de ces paramètres pour les trois tensioactifs.

En outre, nos résultats montrent que le poids moléculaire moyen des tensioactifs augmente au fur et à mesure que le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe augmente, résultat confirmé par la littérature [63].

Aussi, nous avons déterminé les poids moléculaires moyens des tensioactifs purifiés par la technique de chromatographie sur colonne. Les valeurs trouvées sont illustrées sur le tableau IV.13.

Tensioactif	SL	KE	GO
Kmes	0.433	0.325	0.253
\bar{M}_N (g/mole)	461.2	615.3	790.5

Tableau IV.13 - Poids moléculaires moyens des tensioactifs purifiés [64].

Les résultats confirment que les poids moléculaires moyens des tensioactifs purifiés par la technique citée sont comparables à ceux des tensioactifs commerciaux purs de même longueur de chaîne carbonée.

IV.4.6- Détermination du pourcentage en matière active et poids moléculaires équivalents

Les pourcentages en matière active et les poids moléculaires équivalents des tensioactifs synthétisés ont été déterminés par titrage volumétrique à deux phases. En utilisant l'équation III.11, on a pu déterminer les pourcentages en matière active. Ces derniers nous ont permis d'en déduire les poids moléculaires équivalents connaissant les poids moléculaires moyens. Le tableau IV.14 regroupe les valeurs de ces paramètres pour les trois tensioactifs.

L'analyse du spectre UV du TA GOA montre un maximum d'absorption à une longueur d'onde de 271 nm, valeur voisine de la longueur d'onde d'absorption maximale du TA GO qui est de 270.6 nm. Cependant la différence réside dans l'intensité d'absorption qui est plus importante pour le TA GOA (Figure IV.19)

Tensioactif	SL	KE	GO
% MA	45.76	48.14	42.73
PME	361	482	537

Tableau IV.14 - Les pourcentages en matière active et poids moléculaires équivalents des tensioactifs synthétisés

Nos résultats montrent que sous les conditions opératoires utilisées pour la réaction de sulfonation, des molécules mono et disulfonées de tensioactifs sont obtenues

En outre, les données de la littérature confirment que les pourcentages en matière active des sulfonates de pétrole commerciaux ne dépassent pas 60% [64], condition satisfaite pour nos tensioactifs synthétisés.

Les PME des tensioactifs sont comparables aux PME des tensioactifs commerciaux et peuvent ainsi être utilisés en récupération assistée du pétrole par voie chimique. Cependant, d'après la figure II. 1 le TA KE semble le plus approprié pour donner les plus basses tensions interfaciales entre l'eau et l'huile donc le meilleur taux de récupération du pétrole.

IV.5- Caractérisation du tensioactif synthétisé par sulfonation de la fraction aromatique

Pour caractériser le tensioactif synthétisé à partir de la fraction aromatique, nous avons procédé à la détermination de quelques paramètres physico-chimiques de la même manière que pour les tensioactifs synthétisés par sulfonation directe des coupes pétrolières.

L'analyse du spectre UV du TA GOA montre un maximum d'absorption à une longueur d'onde de 271 nm, valeur voisine de la longueur d'onde d'absorption maximale du TA GO qui est de 270.6 nm. Cependant la différence réside dans l'intensité d'absorption qui est plus importante pour le TA GOA (Figure IV. 19)

Aussi, l'analyse du spectre IR de la figure IV.20 montre l'existence de pics et bandes d'absorption caractérisant les groupements dans les sulfonates de pétrole. En effet, vers 2938.46 cm^{-1} une vibration de la liaison C-H dans la chaîne aliphatique du surfactant, à 1615.38 cm^{-1} les vibrations de valence de la liaison =C dans les composés aromatiques et à 1184.61 cm^{-1} une vibration qui caractérise le groupement SO_3H dans les acides sulfoniques.

La concentration micellaire critique a été déterminée par les deux méthodes précédentes. Les mesures des tensions superficielles à différentes concentrations nous ont permis de déterminer graphiquement (Figure IV.22) la valeur de la CMC, valeur estimée à 0.037%. Les mesures des conductivités à différentes concentrations nous ont permis aussi de déterminer la CMC, valeur estimée à 0.036% (Figure IV.21). Pour le TA GO, les valeurs des CMC trouvées par mesures des tensions superficielles et des conductivités à différentes concentrations sont respectivement 0.038% et 0.039%. En comparant les valeurs des CMC du TA GO et TA GOA à celles des CMC des tensioactifs commerciaux, on voit qu'elles sont du même ordre de grandeur [6]. Cependant, la différence entre la CMC du TA GO et celle du TA GOA n'est pas très importante.

Les CMC du TA GOA varient en fonction de la température de la même façon que les surfactants synthétisés dans la première étape. Ce comportement se manifeste par l'apparition d'un minimum au niveau de la température critique.

La solubilité du tensioactif GOA déterminée à 20°C à partir de la courbe d'étalonnage (Figure IV.23) est évaluée à 0.081 g/l. Cette valeur est voisine de la solubilité du TA GO qui est de 0.085g/l. Ce résultat est raisonnable vu qu'à même température, le paramètre essentiel qui influence la solubilité est la longueur de la chaîne hydrocarbonée qui est la même pour le TA GO et le TA GOA.

La température de KRAFFT est déterminée par la même méthode utilisée précédemment. Le point KRAFFT localisé au point d'intersection des

courbes de CMC et solubilité en fonction de la température, la valeur de cette température est 48.5°C . Pour le TA GO, ce point est détecté pour une température de 42.6°C . Il en résulte que la température de Krafft du TA GOA se rapproche plus à celle d'un tensioactif commercial pur de même longueur de chaîne hydrocarbonée; caractéristique qui nous permettra de

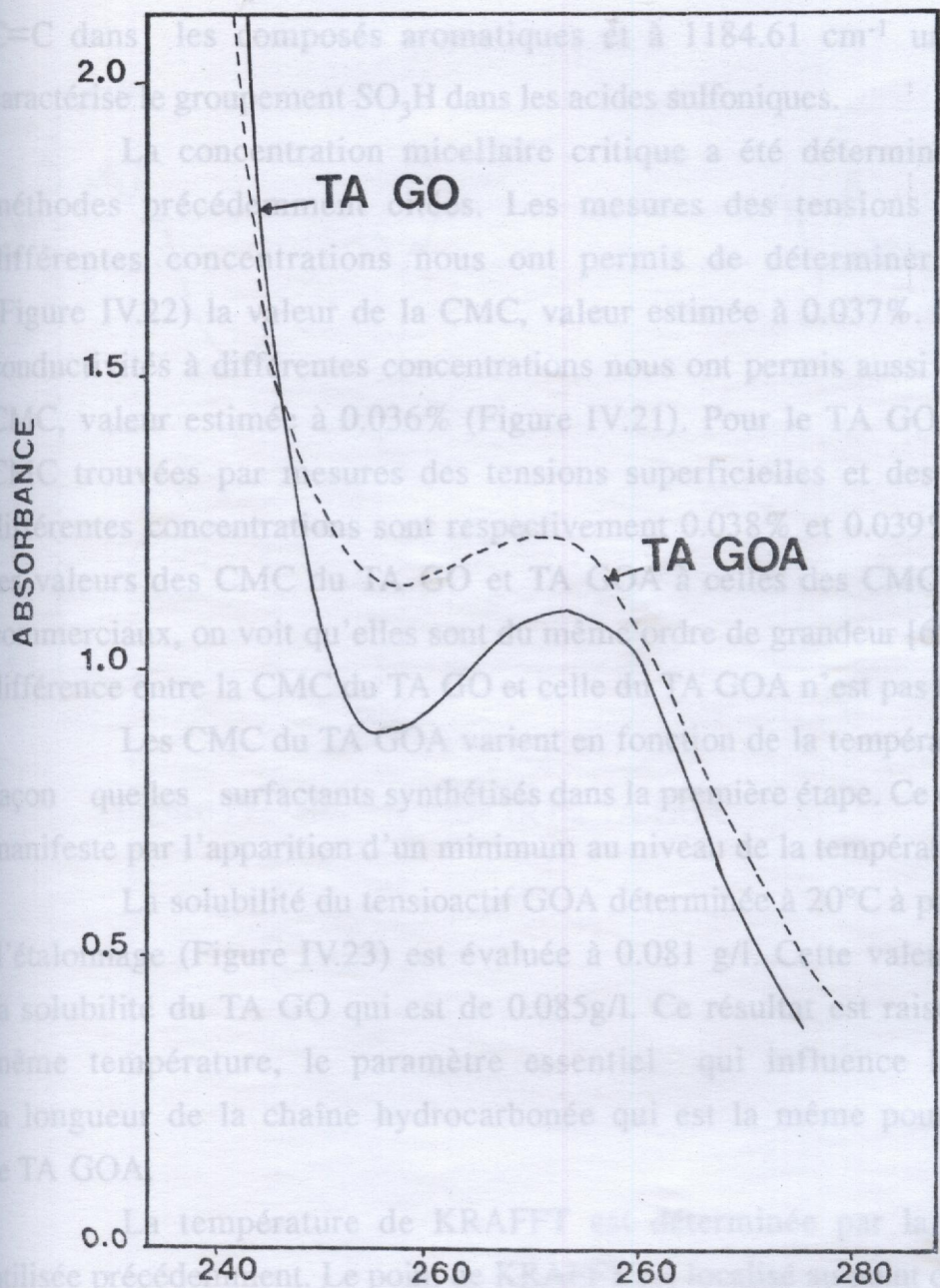


FIGURE IV.19 SPECTRES UV DES TENSIOACTIFS GO ET GOA (CONCENTRATION 0.04 %)

Aussi, l'analyse du spectre IR de la figure IV.20 montre l'existence de pics et bandes d'absorption caractérisant les groupements dans les sulfonates de pétrole. En effet, vers 2938.46 cm^{-1} une vibration de la liaison C-H dans la chaîne aliphatique du surfactant, à 1615.38 cm^{-1} les vibrations de valence de la liaison C=C dans les composés aromatiques et à 1184.61 cm^{-1} une vibration qui caractérise le groupement SO_3H dans les acides sulfoniques.

La concentration micellaire critique a été déterminée par les deux méthodes précédemment citées. Les mesures des tensions superficielles à différentes concentrations nous ont permis de déterminer graphiquement (Figure IV.22) la valeur de la CMC, valeur estimée à 0.037%. Les mesures des conductivités à différentes concentrations nous ont permis aussi de déterminer la CMC, valeur estimée à 0.036% (Figure IV.21). Pour le TA GO, les valeurs des CMC trouvées par mesures des tensions superficielles et des conductivités à différentes concentrations sont respectivement 0.038% et 0.039%. En comparant les valeurs des CMC du TA GO et TA GOA à celles des CMC des tensioactifs commerciaux, on voit qu'elles sont du même ordre de grandeur [65]. Cependant, la différence entre la CMC du TA GO et celle du TA GOA n'est pas très importante.

Les CMC du TA GOA varient en fonction de la température de la même façon que les surfactants synthétisés dans la première étape. Ce comportement se manifeste par l'apparition d'un minimum au niveau de la température critique.

La solubilité du tensioactif GOA déterminée à 20°C à partir de la courbe d'étalonnage (Figure IV.23) est évaluée à 0.081 g/l. Cette valeur est voisine de la solubilité du TA GO qui est de 0.085g/l. Ce résultat est raisonnable vu qu'à même température, le paramètre essentiel qui influence la solubilité est la longueur de la chaîne hydrocarbonée qui est la même pour le TA GO et le TA GOA.

La température de KRAFFT est déterminée par la même méthode utilisée précédemment. Le point de KRAFFT est localisé au point d'intersection des courbes de CMC et solubilité en fonction de la température, la valeur de cette température est 48.5°C . Pour le TA GO, ce point est détecté pour une température de 42.8°C . Il en résulte que la température de Krafft du TA GOA se rapproche plus à celle d'un tensioactif commercial pur de même longueur de chaîne hydrocarbonée; caractéristique qui nous permettra de

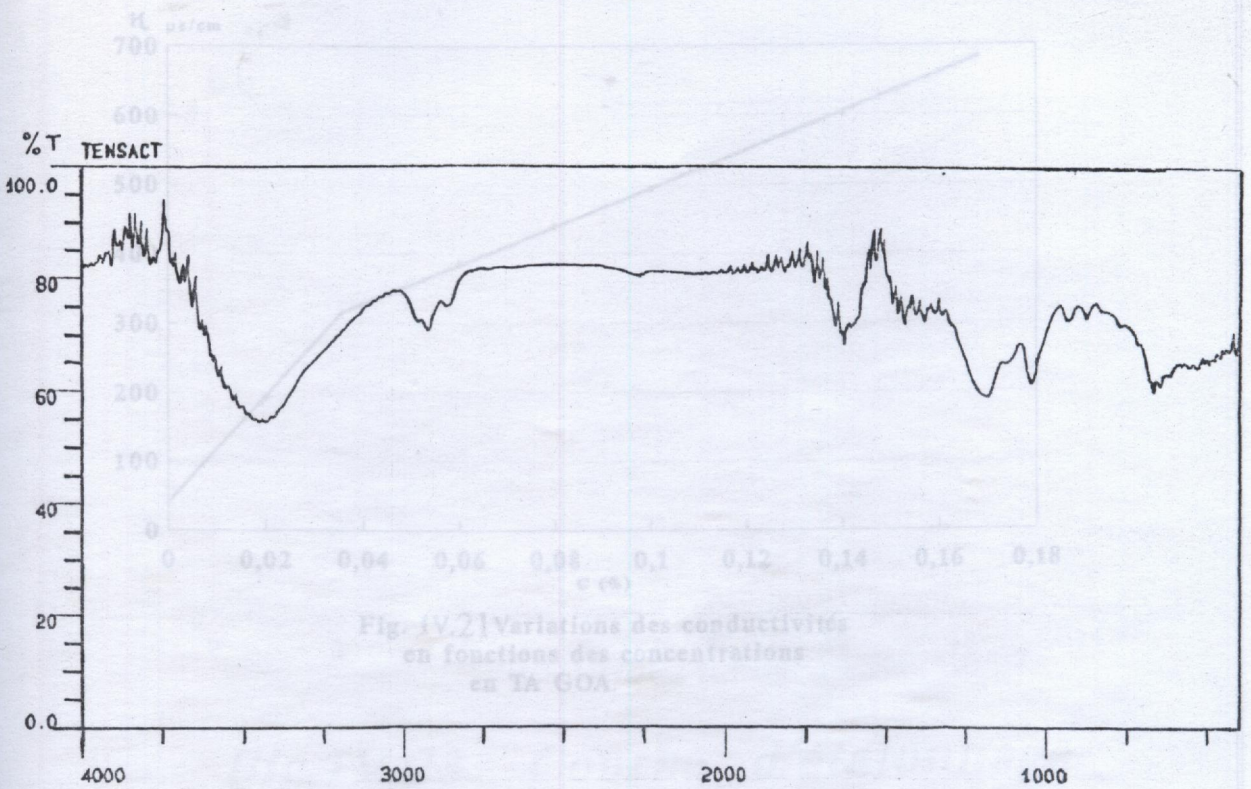


Figure IV- 20 Spectre IR du TA GOA.

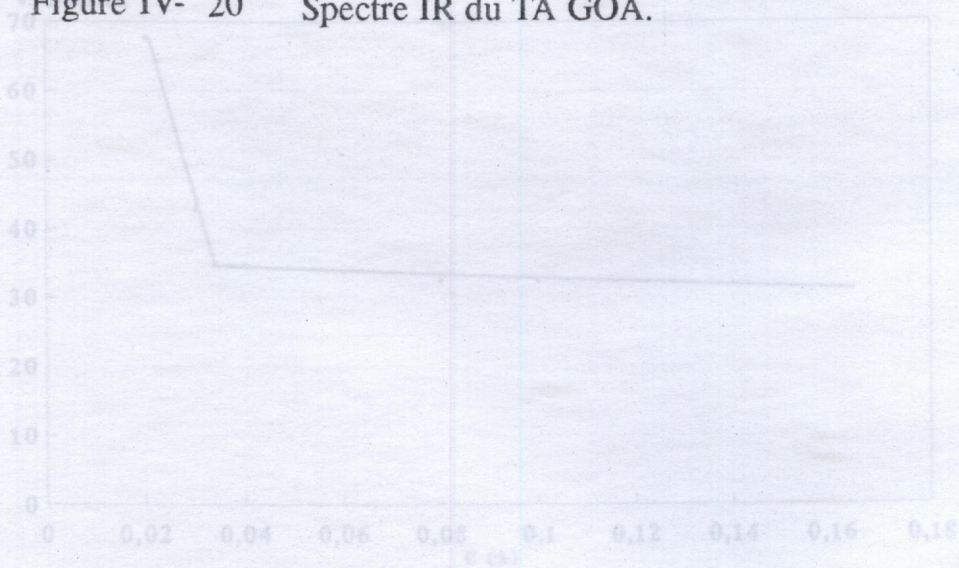


Fig. IV22 Variations des tensions superficielles en fonctions des concentrations en TA GOA.

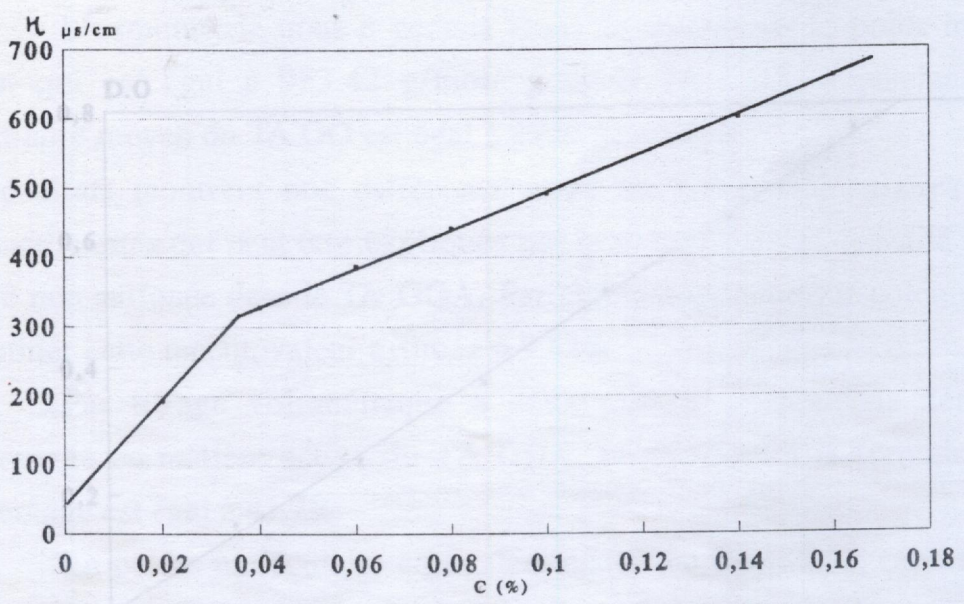


Fig. IV.21 Variations des conductivités en fonctions des concentrations en TA GOA.

Fig. IV.23 Courbe d'étalonnage du tensioactif GOA-solvant-eau

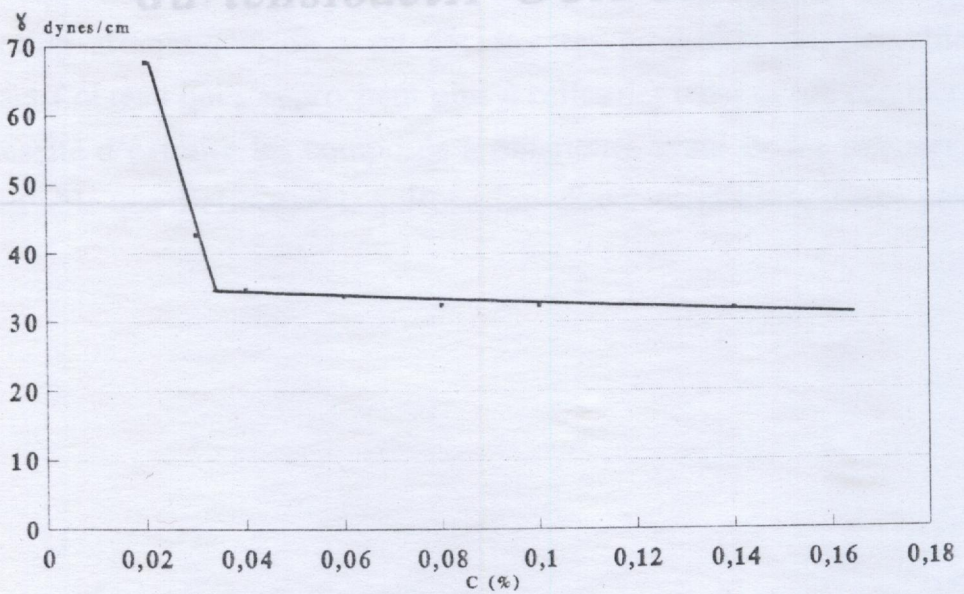


Fig. IV.22 Variations des tensions superficielles en fonctions des concentrations en TA GOA.

mettre en évidence la pureté du tensioactif synthétisé à partir de la fraction aromatique.

De même, la solubilité du TA GOA varie en fonction de la température et de la salinité de la même façon que celle du TA GO (Figure IV.24).

L'osmométrie nous a permis aussi de déterminer le poids moléculaire moyen qui est égal à 983.42 g/mole pour le TA GOA, cependant le poids moléculaire moyen du TA GO est égal à 1256.93 g/mole.

Ces résultats montrent une différence entre les poids moléculaires des deux tensioactifs qui peut être expliquée par la présence d'une quantité plus faible d'huile non sulfonée dans le TA GOA. Par chromatographie sur colonne, on a pu déterminer cette teneur, valeur estimée à 9.53%.

Par titrage volumétrique à deux phases, nous avons déterminé le pourcentage en matière active du TA GOA. En appliquant la formule III.11, ce pourcentage est égal à 41.2%.

Le poids moléculaire équivalent déduit est de 487.56, celui du TA GO est égal à 500. En comparant ces résultats à ceux déjà connus, on voit que le PME du TA GOA est sensiblement plus élevé que celui du TA KE, donc le TA GO A donnera probablement aussi un meilleur taux de récupération en l'utilisant comme additif en récupération.

Enfin, en analysant la composition du TA GOA, on a pu constater que la fraction aromatique, on a pu déceler les propriétés physico-chimiques du tensioactif obtenu qui s'approchent plus à celles des tensioactifs commerciaux d'où la nécessité d'extraire les composés aromatiques avant de les sulfoner, condition plus rentable que d'effectuer la sulfonation des composés aromatiques.

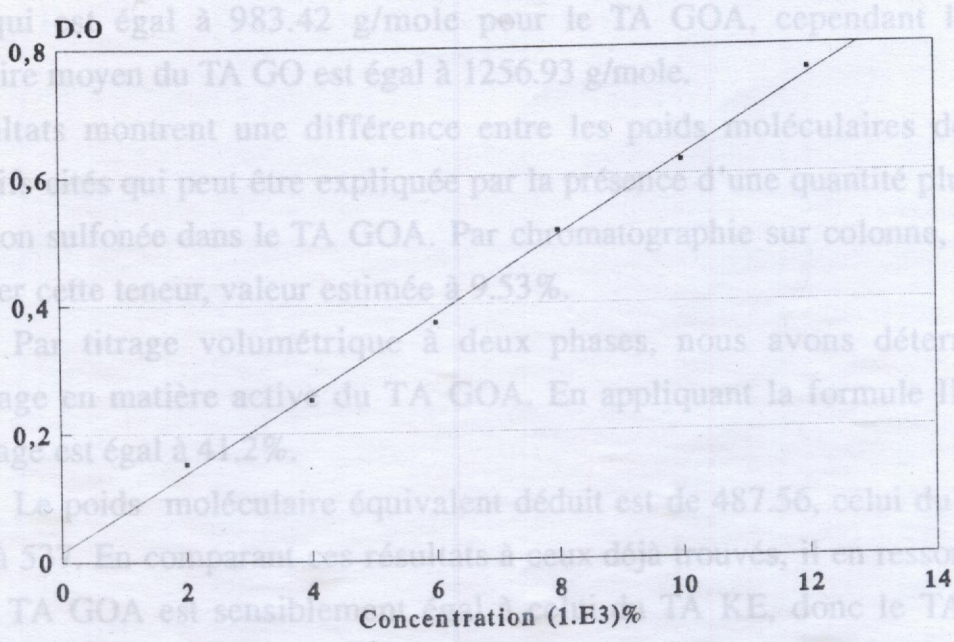


Fig.IV.23 Courbe d'étalonnage du tensioactif GOA-solvant-eau

mettre en évidence la pureté du tensioactif synthétisé à partir de la fraction aromatique.

De même, la solubilité du TA GOA varie en fonction de la température et de la salinité de la même façon que celle du TA GO (Figure IV.24).

L'osmométrie nous a permis aussi de déterminer le poids moléculaire moyen qui est égal à 983.42 g/mole pour le TA GOA, cependant le poids moléculaire moyen du TA GO est égal à 1256.93 g/mole.

Ces résultats montrent une différence entre les poids moléculaires des deux tensioactifs cités qui peut être expliquée par la présence d'une quantité plus faible d'huile non sulfonée dans le TA GOA. Par chromatographie sur colonne, on a pu déterminer cette teneur, valeur estimée à 9.53%.

Par titrage volumétrique à deux phases, nous avons déterminé le pourcentage en matière active du TA GOA. En appliquant la formule III.11, ce pourcentage est égal à 41.2%.

Le poids moléculaire équivalent déduit est de 487.56, celui du TA GO est égal à 537. En comparant ces résultats à ceux déjà trouvés, il en ressort que le PME du TA GOA est sensiblement égal à celui du TA KE, donc le TA GO A donnera probablement aussi un meilleur taux de récupération en l'utilisant comme additif en récupération assistée du pétrole.

Enfin, en plus du rendement en sulfonates de pétrole élevé en sulfonant la fraction aromatique, on a pu déceler les propriétés physico-chimiques du tensioactif obtenu qui s'approchent plus à celles des tensioactifs commerciaux d'où la nécessité d'extraire les composés aromatiques avant de les sulfoner, condition plus rentable que d'effectuer la sulfonation directement sur la coupe pétrolière.

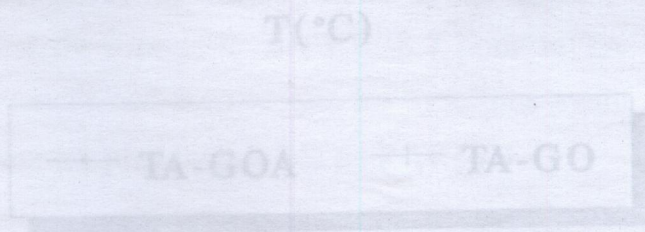


Figure IV.24 Variations des solubilités des TA-GO et TA-GOA en fonction de la température

IV.6- Etude du comportement de phase

L'étude du comportement de phase du système (eau-huile-tensioactif et cotensioactif) a montré la possibilité de formuler des microémulsions en utilisant les tensioactifs synthétisés dans les conditions du gisement de Tinfouyé pour des concentrations en tensioactifs et cotensioactifs relativement faibles, ce qui rendra l'opération de récupération assistée du pétrole très économique.

L'analyse visuelle des tubes a montré qu'en utilisant le TA GO, les seuls systèmes obtenus sont du type Winsor I, donc ils ne sont pas intéressants en récupération assistée du pétrole par injection de microémulsions. En effet, les études précédentes ont montré que ce surfactant présente un caractère très hydrophile donc la tendance à la formation des systèmes du type Winsor I est favorisée vu que l'affinité relative du tensioactif pour l'eau et pour l'huile joue un rôle prépondérant [66].

En plus des systèmes du type Winsor IV, les systèmes du type Winsor III sont très recherchés en récupération assistée du pétrole. Ces derniers systèmes présentent une phase médiane (microémulsion) en équilibre avec une phase aqueuse et une phase organique, leur importance provient du fait que les tensions interfaciales de la phase médiane avec la phase organique et aqueuse en excès sont faibles. L'expérience montre que, dans la plupart des cas, les valeurs de γ_{me} et γ_{mh} à l'intérieur du domaine triphasique sont sensiblement inférieures à 10^{-2} dynes/cm. De tels systèmes ont été obtenus en utilisant les TA KE, TA GO et TA GOA. Les résultats sont regroupés sur les tableaux IV.15-17.

Pour les systèmes optimaux, nous avons calculé les paramètres de solubilisation qui est de 9 pour le TA KE, 8.7 pour le TA GO et 15 pour le TA GOA. Les expériences ont montré que les systèmes ayant des paramètres de solubilisation ≥ 10 sont intéressants en récupération assistée du pétrole.

Ces résultats ont été obtenus avec les tensioactifs synthétisés dans les conditions du gisement de Tinfouyé. Ces tensioactifs synthétisés exhibent les propriétés intéressantes suivantes :

- Le TA GOA présente un intérêt remarquable en R.A.P. ($\sigma^* = 9$) vu que la phase médiane est une microémulsion. L'affinité de ce surfactant pour l'eau est sensiblement voisine de celle de l'eau pour l'huile. La chaîne carbonée contient de 8 à 14 atomes de carbone.

- Le TA GOA, utilisé à une concentration de 2% a présenté un système

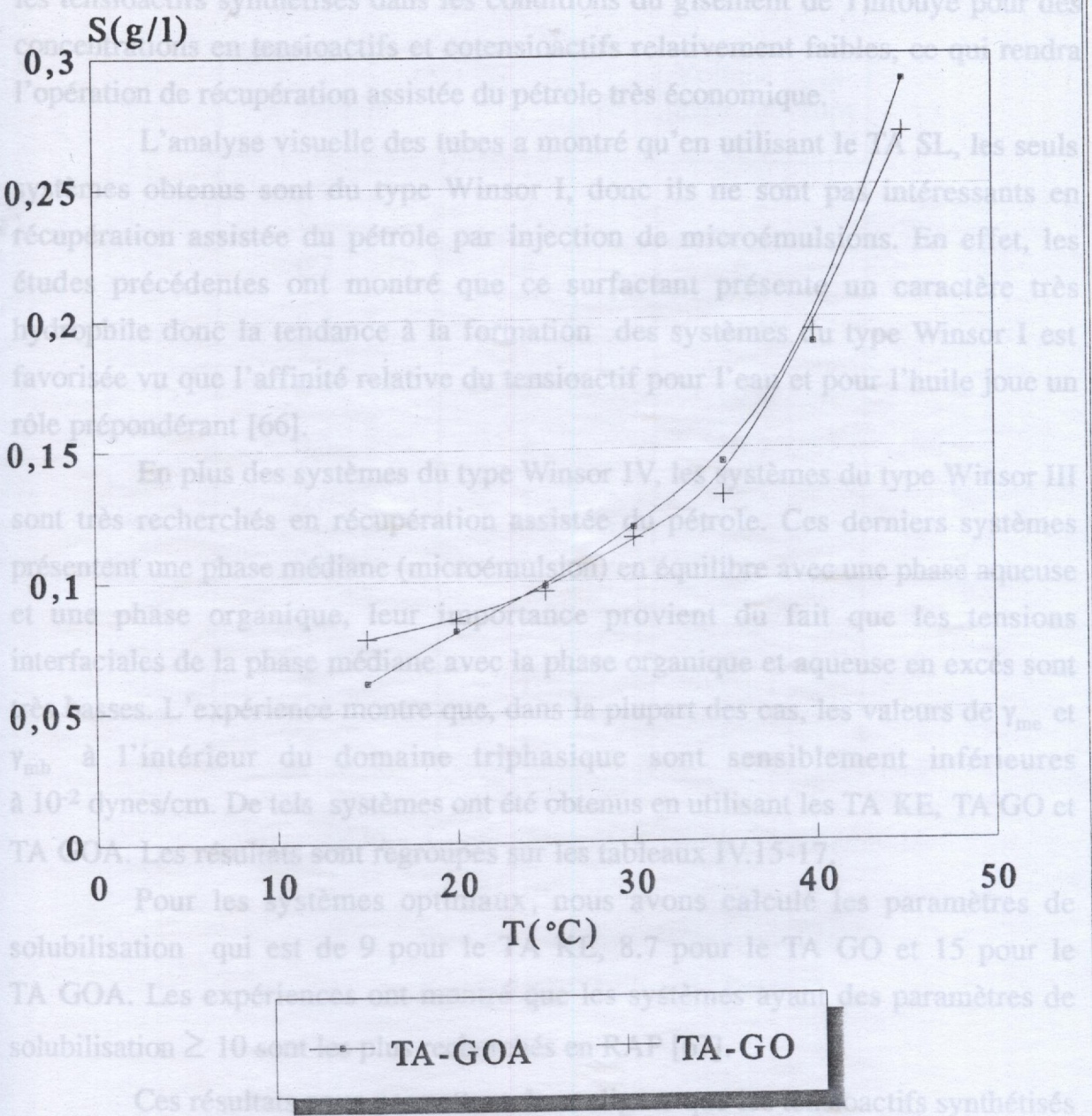


Figure IV.24 Variations des solubilités des TA-GO et TA-GOA en fonction de la température

IV.6- Etude du comportement de phase

L'étude du comportement de phase du système (eau-huile-tensioactif et cotensioactif) a montré la possibilité de formuler des microémulsions en utilisant les tensioactifs synthétisés dans les conditions du gisement de Tinfouyé pour des concentrations en tensioactifs et cotensioactifs relativement faibles, ce qui rendra l'opération de récupération assistée du pétrole très économique.

L'analyse visuelle des tubes a montré qu'en utilisant le TA SL, les seuls systèmes obtenus sont du type Winsor I, donc ils ne sont pas intéressants en récupération assistée du pétrole par injection de microémulsions. En effet, les études précédentes ont montré que ce surfactant présente un caractère très hydrophile donc la tendance à la formation des systèmes du type Winsor I est favorisée vu que l'affinité relative du tensioactif pour l'eau et pour l'huile joue un rôle prépondérant [66].

En plus des systèmes du type Winsor IV, les systèmes du type Winsor III sont très recherchés en récupération assistée du pétrole. Ces derniers systèmes présentent une phase médiane (microémulsion) en équilibre avec une phase aqueuse et une phase organique, leur importance provient du fait que les tensions interfaciales de la phase médiane avec la phase organique et aqueuse en excès sont très basses. L'expérience montre que, dans la plupart des cas, les valeurs de γ_{me} et γ_{mh} à l'intérieur du domaine triphasique sont sensiblement inférieures à 10^{-2} dynes/cm. De tels systèmes ont été obtenus en utilisant les TA KE, TA GO et TA GOA. Les résultats sont regroupés sur les tableaux IV.15-17.

Pour les systèmes optimaux, nous avons calculé les paramètres de solubilisation qui est de 9 pour le TA KE, 8.7 pour le TA GO et 15 pour le TA GOA. Les expériences ont montré que les systèmes ayant des paramètres de solubilisation ≥ 10 sont les plus recherchés en RAP [67].

Ces résultats nous permettent de souligner que les tensioactifs synthétisés exhibent les propriétés intéressantes suivantes :

- Le TA KE de PME 482, présente un intérêt remarquable en RAP ($\sigma^* = 9$) vu ses propriétés amphiphiles intéressantes, l'affinité de ce surfactant pour l'eau est sensiblement voisine à celle pour l'huile car la chaîne carbonée contient de 8 à 14 atomes de carbone.

- Le TA GOA, utilisé à une concentration de 2% a présenté un système

% Salinité	Nombre de phases	Volume de la phase moyenne (ml)
0.1	2	-
0.2	3	0.2
0.3	3	0.45
0.4	3	0.4
0.5	3	0.7
0.6	3	0.2
0.8	2	-
1	2	-
2	2	-
4	2	-

Tableau IV.15 - Comportement de phase du système
TA KE (4%)-Eau distillée-
Brut de Tinfouyé Isopropanol (4%)-
Rapport eau/Huile = 1. T=69°C.

% Salinité	Nombre de phases	Volume de la phase moyenne (ml)
0.2	2	-
0.3	3	0.25
0.4	2	-
0.5	3	0.24
0.6	3	0.6
0.8	2	-
1	2	-
2	2	-
4	2	-

Tableau IV.16 - Comportement de phase du système
TA GO (4%)-Eau distillée- Isopropanol (4%)
Brut de Tinfouyé
-Rapport eau/Huile = 1. T=69°C.

% Salinité	Nombre de phases	Volume de la phase moyenne (ml)
0.2	2	-
0.3	3	0.3
0.4	2	-
0.5	3	0.5
0.6	3	0.3
0.8	2	-
1	2	-
2	2	-
4	2	-

Tableau IV.17 - Comportement de phase du système

TA GOA (2 %)-Eau distillée-

Brut de Tinfouyé Isopropanol (4%)-

Rapport eau/Huile = 1. T=69°C.

triphasique optimal ($\sigma^* = 15$) alors qu'à cette concentration, les systèmes triphasiques obtenus en utilisant les TA KE et TA GO présentent des phases médianes négligeables, ce qui est dû à la faible teneur en huile non sulfonée contenue dans le TA GOA. D'autre part, l'analyse des résultats obtenus avec le TA GO et TA GOA montre que les systèmes du type Winsor II sont prioritaires. Le caractère hydrophobe de ces deux surfactants est à l'origine de ce comportement.

Enfin, il serait intéressant de réaliser une étude d'optimisation complète par rapport aux différents constituants du système; Cette étude consiste à :

- Sélectionner le cotensioactif à partir de sa solubilisation entre le pétrole et l'eau. Ce constituant doit être choisi de telle façon qu'il permettra de formuler des systèmes triphasiques à des concentrations minimales.

- Optimiser par rapport au tensioactif en faisant varier sa concentration dans une gamme assez large et l'utiliser en combinaison avec d'autres tensioactifs commerciaux. En effet, des études [68] ont montré que l'addition de sulfonates de pétrole à des sulfonates ethoxylés a pour effet d'augmenter σ^* . Aussi l'addition de sulfonates de pétrole à des alphaoléfinsulfonates pourrait donner des propriétés intermédiaires intéressantes. Il est à noter que les alphaoléfinesulfonates ont été synthétisés au niveau de notre laboratoire à partir de la fraction paraffinique débarassée de la coupe pétrolière.

- Utiliser comme phase aqueuse une eau de gisement pour étudier l'influence de la composition de cette eau sur le surfactant notamment la salinité et la présence de cations comme Ca^{++} et Mg^{++} .

Les deux tensioactifs synthétisés (TA SL et TA GOA) ont été testés en tant qu'inhibiteurs de la précipitation des asphaltènes. Leur efficacité a été comparée à celles des deux tensioactifs commerciaux (le DHBSNa* et le DSA 712).

La procédure expérimentale ainsi que les résultats obtenus sont mentionnés en Annexe [69].

* DHBSNa = Dihexyl 2,5 benzène sulfonate de sodium

@IV.7- Autre application des tensioactifs synthétisés : Utilisation des sulfonates de pétrole pour l'inhibition de la précipitation des asphaltènes

Les produits lourds du pétrole tels que les asphaltènes et les résines sont responsables de certaines caractéristiques physiques (densité, viscosité) ou chimiques (teneurs en métaux, en azote et en soufre) des pétroles bruts et leurs dérivés. A leur tour, ces caractéristiques sont responsables en grande partie des problèmes rencontrés lors de la production, le transport, le raffinage causés par le bouchage et l'obstruction des tubings par dépôt d'asphaltène sur ces derniers.

Pour remédier à ce problème, des solutions préventives utilisant des surfactants anioniques font l'objet d'actives recherches de part le monde. La modification de l'environnement ionique des asphaltènes peut être obtenue par l'utilisation d'inhibiteurs spécifiques. C'est une approche ayant de fortes chances d'être efficace et ceci vient du fait que dans les propriétés superficielles, une très faible concentration en ions peut agir d'une manière importante sur la stabilité des particules d'asphaltènes.

Ce problème causé par les asphaltènes s'aggrave de plus en plus dans les champs pétroliers Algériens. Ainsi, des études sur les puits de HASSI MESSAOUD ont montré que de nombreux puits grands producteurs en début, ont vu leur potentiel tellement réduit au point où certains parmi eux ont dû être fermés. Pour ce, la société Algérienne SONATRACH encourage les recherches orientées vers l'inhibition de la précipitation de ces produits en utilisant les substances tensioactives.

Les deux tensioactifs synthétisés (TA SL et TA GOA) ont été testés en tant qu'inhibiteurs de la précipitation des asphaltènes. Leur efficacité a été comparée à celles des deux tensioactifs commerciaux (le DHBSNa* et le DSA 712).

La procédure expérimentale ainsi que les résultats obtenus sont mentionnés en Annexe [69].

* DHBSNa = Dihexyl 2,5 benzène sulfonate de sodium

CONCLUSION

Le but de ce travail est la synthèse de tensioactifs à partir de coupes pétrolières Algériennes.

Par la spectrophotométrie Infrarouge et la méthode ndPa, nous avons déterminé les teneurs en familles d'hydrocarbures contenues dans les coupes pétrolières. Les nombres de carbones dans les chaînes carbonées ont été déterminées par chromatographie en phase gazeuse et sont estimés à 6 à 11 atomes pour la coupe légère, de 8 à 14 atomes pour la coupe moyenne et de 12 à 24 atomes pour la coupe lourde.

La sulfonation en trois étapes de courtes durées des coupes pétrolières avec l'oléum donne des rendements plus élevés qu'avec une sulfonation en une seule étape de longue durée. Ce rendement augmente avec l'augmentation de la teneur en composés aromatiques de 7.17% pour le TA SL à 10.14% pour le TA GO.

Du moment que seule la fraction aromatique réagit avec l'agent de sulfonation, il a été nécessaire en premier lieu d'extraire cette fraction et de la sulfoner par la suite. Pour ce, nous avons utilisé le procédé d'extraction liquide-liquide en utilisant le Diméthylsulfoxyde comme solvant, ce dernier est récupéré en fin d'opération. La fraction extraite présente une pureté de 78.62% en composés aromatiques. Sa sulfonation dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées précédemment a donné un rendement en sulfonates de pétrole de 74%, rendement relativement élevé et qui compense le coût de l'opération d'extraction.

Les tensioactifs synthétisés ont été caractérisés par des méthodes spectroscopiques telles que l'UV et l'IR et la détermination de quelques paramètres physico-chimiques tels que les concentrations micellaires critiques, les solubilités dans l'eau, les températures de KRAFFT, les poids moléculaires moyens et

équivalents et les pourcentages en matières actives. Cette étude nous a permis de confirmer que :

- La technique de purification par passage des molécules amphiphiles à travers une colonne chromatographique est très efficace pour l'élimination de l'huile non sulfonée et fournit des produits de grande pureté pour des applications particulières.

- Les concentrations micellaires critiques, températures de KRAFFT et poids moléculaires moyens augmentent avec l'augmentation de la longueur des chaînes hydrophobes, un tel effet provoque un abaissement de la solubilité. La température et la présence d'électrolytes influencent d'une façon remarquable la CMC et la solubilité.

- Le tensioactif préparé à partir de la fraction aromatique présente des paramètres de même ordre de grandeur que ceux des surfactants synthétisés dans la première étape. Quelques paramètres comme le poids moléculaire moyen et équivalent et la température de KRAFFT présentent des différences vu la présence d'une teneur plus faible en huile non sulfonée contenue dans le TA GOA.

- L'étude du comportement de phase des tensioactifs synthétisés a montré la formulation de microémulsions d'ou l'application de ces sulfonates de pétrole en récupération assistée du pétrole. Ainsi, pour une concentration de 4%, le TA KE a présenté un paramètre de solubilisation de 9. Ce paramètre est évalué à 15 pour une concentration de 2% en TA GOA, résultat qui nous encourage à synthétiser des tensioactifs à partir des fractions aromatiques, ce qui rend l'opération de récupération assistée par injection de microémulsions économique. Autres que cette application, nous avons testé ces surfactants synthétisés dans d'autres domaines où ils ont prouvé leur efficacité à savoir l'ultrafiltration renforcée par les tensioactifs et l'inhibition de la précipitation des asphaltènes.

Enfin, à cause de l'utilisation des sulfonates de pétrole en récupération assistée du pétrole, d'autres recherches s'avèrent très utiles pour augmenter la production et récupérer ainsi au maximum cette richesse naturelle qui est le pétrole.

BIBLIOGRAPHIE

1] R. C. NELSON

"Application of Surfactants In The Petroleum Industry". Journal of the American Oils Chemist Society, 59, 10, (1982).

2] R. ZIANE

"Formulation Et Optimisation De Microémulsions Dans Les Conditions D'un Gisement De Tinfouyé. Application En Récupération Assistée Du Pétrole". Thèse de Magister, UB, (1994).

3] J. P. CANSÉLIER

"Les Tensioactifs Dans Les Opérations Unitaires Et Les Procédés". Rapport de Stage, ENP Toulouse, (1993).

4] AS

"Revue Du Syndicat National Des Fabricants D'agents De Surface Et Des Produits Auxilliaires", France, (1989).

5] J. BRIANT

"Phénomènes D'interfaces, Agents De Surface". Publication de l'IFP, (1989).

6] F. STAISS

"Un Effet Maximal Pour Une Quantité Minimale". HOECHST HIGH MAGAZINE, (1992).

7] C. VAUTION

"Les Agents De Surface, Propriétés Et Classification". Problèmes Techniques, 31, (1983).

8] M. INGRASSIA

"Detergents Et Agents De Surface". Seminaire IAP, BOUMERDES, (1985).

9] A. W. ADAMSON

"Physical Chemistry of Surface". Ed John Wiley and Sons, 2ème ed. (1981).

10] HINZE

"Use of Surfactant and Micellar Systems in Analytical Chemistry". Solution Chemistry of Surfactants", Plenum press, 1, 79-127, (1979).

BIBLIOGRAPHIE

[1] R. C. NELSON

"Application of Surfactants in The Petroleum Industry". Journal of the American Oils Chemist Society , 59, 10, (1982).

[2] R. ZIANE

"Formulation Et Optimisation De Microémulsions Dans Les Conditions D'un Gisement De Tinfouyé. Application En Récupération Assistée Du Pétrole". Thèse de Magister, UB, (1994).

[3] J. P. CANSELIER

"Les Tensioactifs Dans Les Opérations Unitaires Et Les Procédés". Rapport de Stage, ENP Toulouse, (1993).

[4] ASPA

"Revue Du Syndicat National Des Fabricants D'agents De Surface Et Des Produits Auxilliaires". France, (1989).

[5] J. BRIANT

"Phénomènes D'interfaces, Agents De Surface". Publication de l'IFP, (1989).

[6] F. STAISS

"Un Effet Maximal Pour Une Quantité Minimale". HOECHST HIGH MAGAZINE, (1992).

[7] C. VAUTION

"Les Agents De Surface, Propriétés Et Classification". Problèmes Techniques, 31, (1983).

[8] M. INGRASSIA

"Detergents Et Agents De Surface". Seminaire IAP, BOUMERDES, (1985).

[9] A. W. ADAMSON

"Physical Chemistry of Surface". Ed John Wiley and Sons, 2ème ed. (1981).

[10] HINZE

"Use of Surfactant and Micellar Systems in Analytical Chemistry". Solution Chemistry of Surfactants". Plenum press, 1, 79-127, (1979)

- [11] SHINODA, T. NAKAGAWA
 "Colloïdal Surfactants, Some Physical Properties". Academic press, (1963).
- [12] J. H. FENDLER, E. J. FENDLER
 "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems". Academic press, (1975).
- [13] F. PUISIEUX, M. SEILLER
 "Agents De Surface Et Emulsions". Galenika 5. Les systèmes dispersés, (1983).
- [14] A. BERTHOD and R. JOSEPH
 "Structures Physico-Chimiques Des Milieux Dispersés, Micelles, Emulsions Et Microémulsions". Lyon, (1983).
- [15] K. BENEZZAG
 "Micelles, Phases Mésomorphes, Microémulsion Dans Les Systèmes Tensioactif-Eau-Huile-Alcool". Thèse de Docteur Ingénieur, Toulouse, (1986).
- [16] J. Y. GRIAS
 "Contribution A L'étude De L'influence Des Tensioactifs Non Ioniques D'extraction". Thèse de Docteur Ingénieur, Paris 6, (1984).
- [17] W. C. GRIFFIN
 J. Soc. Cosmet. Chemists, 1, 311, (1949).
- [18] C. TANFORD
 "The Hydrophobic Effect". Ed. J. Wiley and Sons, New York, (1973).
- [19] G. BLUSTEIN and B. R. BLUSTEIN
 "Application of Surfactants in The Petroleum Industry".
 Journal of The American Oil Chemist Soc, 110, (1982).
- [20] C. R. ENYEAR
 "Non Ionic Surfactants". Marcel Decker Inc, New York, (1967).
- [21] J. BRIANT
 "La Récupération Du Pétrole Au Moyen De Tensioactifs". Sciences et Techniques, 41, (1977).
- [22] J. LABRID
 "Seminaire Sur La Récupération Assistée Et Traitement Des Solutions Injectées". Hassi Messaoud, (1983).

- [23] S. J. SALTER, B. VELDHUIS
 "Criteria for Surfactant Selection in Micellar Flooding". SPE 14106, (1986).
Industrial and Engineering Chemistry, (1957).
- [24] R. YADLA
 "Petroleum Sulfonates, Chemistry and Application in EOR". Journal of Scientific Industry Research". 49, 283-287, (1990).
Education, 57, (11), (1960).
- [25] M. E. M. BETTAHAR
 "Introduction A La Chimie Organique". OPU, 2ème ed, (1983).
Mineral With Oil and Sulphonates. 2, (1955).
- [26] W. CARASIK and R. JOSEPH
 "Detergent Sulfonation With SO_3 ". Ultra Chemical Co, (1984).
Colloid and Interface Science. 3, (1976).
- [27] D. DECROQCO, E. HOFFMANN.
 "Chimie Organique, Bases Fondamentales Et Applications Industrielles". Ciaco Editeur, (1984).
Producing Petroleum. (1973).
- [28] E. GILBERT, EVERETT
 "Sulfonation and Sulfatation". Allied Chemical corp., 19.
- [29] OS. KACHMAR, AN. BODAN
 Khim Technol, topl masel, 5, 11, (1986).
Membranes Liquides. Cinétique De Transport De Soluées Par La Phase Dispersée Et Application A L'extraction
- [30] B. PAVLOV, A. TERENTIEV
 "Chimie Organique", Editions Mir, Moscou, (1975).
 Docteur Ingenieur, Nancy, (1985)
- [31] AP. MEL'NIK, AM. YATSENKO
 Neftekhim (Moscow), 1, 44, (1982).
- [32] VS. ALIEV, AA. KUDINOV
 Azerb Neft Khoz, 3, 45, (1987).
 TULSA, OK, (1982).
 Au "SPE/DOE Third Symposium on Society of Petroleum Engineers".
- [33] ME. HULTQUIST
 "Sulfa Drugs Sulfonation and Sulfatation". Division American Organiamid Company, INGCT, 19.
- [34] "Developpement of Petroleum Sulphonates". First half yearly report submitted to IRS. ONGS, India, (1989).
- [35] OS. KACHMAR, AN. BODAN
 Kopchik PD, Khim Technol topl masel, 9, 17, (1984).
Journal of Dispersion Sci Tech, 16, 13, (1980).
 et W. H. WADE

- [36] E. E. GILBERT, B. VELDHUIS
 "Sulfonation With Sulfur Trioxide, Petroleum Lubricant Raffinates".
 Industrial and Engineering Chemistry, (1957).
- [37] F. O. ROSSINI
 "Hydrocarbons in Petroleum". Journal of Chemical Education, 57, (II),
 (1960).
- [38] T. F. BROWN
 "Mineral With Oil and Sulphonates". 9, (1955).
- [39] MASSOUDI, G. KING
 "Colloid and Interface Science". 3, (1976).
- [40] W. W. GALE, E. I. SANDWIK
 "Tertiary Surfactants Flooding Petroleum". (1973).
- [41] C. E. CHITOUR
 "Physico Chimie Des Surfaces". OPU, 1, (1992).
- [42] A. XENAKIS
 "Utilisation Des Microémulsions Comme Membranes Liquides. Cinétique De
 Transport De Solutés Par La Phase Dispersée Et Application A L'extraction
 Liquide-Liquide". Thèse de Docteur Ingenieur, Nancy, (1985)
- [43] J. E. BOWCOTT, J. H. SCHLMANN
 Electrochem, 59, (1955).
- [44] M. C. PUERTO, R. L. REED
 Publication SPE/DOE/, Présenté Au "SPE/DOE Third Symposium on
 Enhanced Oil Recovery of the Society of Petroleum Engineers".
 TULSA, OK, (1982).
- [45] P. A. WINSOR
 Trans Faraday Soc, 44, (1948).
- [46] J. L. SALAGER, J. MORGAN, W. H. WADE Et E. VASQUEZ
 Soc, PET Eng, 107, (1979).
- [47] M. BOURREL, C. H. KOUKOUNIS, R. S. SCHECHTER et W. H. WADE
 Journal of Dispersion Sci Tech, 16, 13, (1980).

- [48] M. BAVIERE
 "Les Microémulsions". Revue de l'IFP, 41-71, (1974).
- [49] A. D. CROSS
 "Introduction A La Pratique De La Spectroscopie Infrarouge", Paris, (1967).
- [50] L. J. BELLAMI
 "Infrared Spectra of Complex Molécules", Londres, (1958).
- [51] D.C. GARY
 "Analytical Chemistry". Ed Wiley and Sons, 3éme ed, New York, (1980).
- [52] J. L. SALAGER
 "Physico Chemical Properties of Surfactants Water-Oils-Mixtures Phase Behavior, Microémulsion Formation and Interfacial Tension". PHD, Texas, (1977).
- [53] P. CHEVIN, J. LEBBE
 "Séparation Immediate Et Chromatographie". TRANCHANI J. Edition Ganis (1961).
- [54] H.G. FRANCK, J. W. STADELHOFFER
 "Industrial Aromatic Chemistry". New York, (1988).
- [55] E. HEINERTH
 "The Volumetric Estimation of Anionic Surfactants". Deutchland, (1965).
- [56] P. A. RODRIGUEZ
 "Automated Titration of Anionic Surfactant". J. M. Oil Chemics Soc, 51, 277A (1974).
- [57] V. L. IVANKOVSKII, YA. D. MINSTER
 G. Prisdakhik, Smaz Maslam, 41, (1981).
- [58] A. M. BADAWY
 "Préparation and Evaluation of Some Anionic Surfactant From Petroleum Fractions". J. Tenside Detergents, 21, 5, (1984).
- [59] F. W. GRAY, J. F. GERECHT
 "The Préparation of Model Long Chain Alkylbenzènes and a Study of Their Isomeric Sulfonation Products". Contribution From The Research and Development Department, 20, (1954).

- [48] M. BAVIERE
 "Les Microémulsions". Revue de l'IFP, 41-71, (1974).
- [49] A. D. CROSS
 "Introduction A La Pratique De La Spectroscopie Infrarouge", Paris, (1967).
- [50] L. J. BELLAMI
 "Infrared Spectra of Complex Molécules", Londres, (1958).
- [51] D.C. GARY
 "Analytical Chemistry". Ed Wiley and Sons, 3éme ed, New York, (1980).
- [52] J. L. SALAGER
 "Physico Chemical Properties of Surfactants Water-Oils-Mixtures Phase Behavior, Microémulsion Formation and Interfacial Tension". PHD, Texas, (1977).
- [53] P. CHEVIN, J. LEBBE
 "Séparation Immediate Et Chromatographie". TRANCHANI J. Edition Ganis (1961).
- [54] H.G. FRANCK, J. W. STADELHOFFER
 "Industrial Aromatic Chemistry". New York, (1988).
- [55] E. HEINERTH
 "The Volumetric Estimation of Anionic Surfactants". Deutchland, (1965).
- [56] P. A. RODRIGUEZ
 "Automated Titration of Anionic Surfactant". J. M. Oil Chemics Soc, 51, 277A (1974).
- [57] V. L. IVANKOVSKII, YA. D. MINSTER
 G. Prisadkhik, Smaz Maslam, 41, (1981).
- [58] A. M. BADAWY
 "Préparation and Evaluation of Some Anionic Surfactant From Petroleum Fractions". J. Tenside Detergents, 21, 5, (1984).
- [59] F. W. GRAY, J. F. GERECHT
 "The Préparation of Model Long Chain Alkylbenzènes and a Study of Their Isomeric Sulfonation Products". Contribution From The Research and Development Department, 20, (1954).

[60] K. HECKMANN, R. SCHWARZ

“Determination of Krafft Point and CMC of Hexadecylpyridinium Salts in Electrolyte Solutions”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 120, 1, (1987).

[61] K. L. MITTAL, E. MUKERJE

“Micellization, Solubilisation and Microémulsions”. K. L. MITTAL Edit., 1, Plenum press, New York, (1977).

[62] Y. MOKRANE

“Elimination Du Cr^{3+} Par Ultrafiltration Renforcée Par Les Micelles, Effet De La Concentration Du Tensioactif”. Thèse d'Ingenieur, UB, (1993).

[63] K. S. BIRDI

“Thermodynamic of Micelle Formation, Fysick-Kemisk Institut, Technical University, Lyngby, Denmark.

[64] E. DAVID, J. R. BALDWIN

“Water Soluble Sulfonic Acid Salts From Petroleum Fractions”. Canadian Patent No 722. 192, (1975)

[65] H. HOFFMANN

“The Influence of Hydrophobic Conterions on The Thermodynamics and Kinetics of Ionic Micelles”. Université de Bayreuth, (1988).

[66] N. MOATADID

“Etude De La Micellisation Des Mélanges De Tensioactifs Non Ioniques, Anioniques Et Cationiques”. Thèse de Doctorat de L'université de PAU, (1987).

[67] A. BHARDWAJ

“Application of Surfactants in Petroleum Industry”. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 14, 1, (1993).

[68] V. K. E. BANSAL et D. O. SHAH

J. Colloid Interface Sci, 65, 451, (1978).

[69] R. BOUDALI

“Effet De La Structure Des Tensioactifs Anioniques Sur L'inhilition De La Précipitation Des Asphaltènes”, CRD, (1994).

ANNEXE

I- Procédure expérimentale

I.1- Méthode d'extraction des asphaltènes (NORME AFNOR T 60115)

a- Précipitation des asphaltènes par le normal-heptane

On pèse 10 g de résidu 210°C qui sera mélangé avec le tensioactif en solution et 300 cc de n-heptane, le tout est traité à ébullition pendant une heure et gardé à l'obscurité pendant deux heures.

b- Filtration

ANNEXE

Les matières insolubles constituées principalement d'asphaltènes et de certains constituants paraffineux sont séparées par filtration sur papier filtre. Les constituants huileux de l'insoluble sont extraits au n-heptane par un volume de 50 ml.

c- Solubilisation des asphaltènes par le chloroforme

La récupération des asphaltènes est réalisée par extraction au chloroforme dans lequel ils se trouvent solubilisés. La solution est récupérée dans une coupelle, puis on isole les asphaltènes par évaporation du solvant. On laisse la coupelle à l'étuve pendant 30 min à température entre 100 et 110°C, puis on laisse refroidir dans un dessiccateur pendant le même temps et enfin on pèse la coupelle.

La teneur en asphaltènes de la prise d'essai "A" est exprimée en pourcentage par la formule suivante :

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

où M_1 est la masse des asphaltènes récupérée et M_2 la masse de la prise d'essai.

ANNEXE

I- Procédure expérimentale

I.1- Méthode d'extraction des asphaltènes (NORME AFNOR T 60115)

a- Précipitation des asphaltènes par le normal-heptane

On pèse 10 g de résidu 210°C qui sera mélangé avec le tensioactif en solution et 300 cc de n-heptane, le tout est traité à ébullition pendant une heure et gardé à l'obscurité pendant deux heures.

b- Filtration et lavage

Les matières insolubles constituées principalement d'asphaltènes et de certains constituants paraffineux sont séparées par filtration sur papier filtre. Les constituants huileux de l'insoluble sont extraits au n-heptane par un volume de 50 ml.

c- Solubilisation des asphaltènes par le chloroforme

La récupération des asphaltènes est réalisée par extraction au chloroforme dans lequel ils se trouvent solubilisés. La solution est récupérée dans une coupelle, puis on isole les asphaltènes par évaporation du solvant. On laisse la coupelle à l'étuve pendant 30 min à température entre 100 et 110°C, puis on laisse refroidir dans un dessiccateur pendant le même temps et enfin on pèse la coupelle.

La teneur en asphaltènes de la prise d'essai "A" est exprimée en pourcentage par la formule suivante :

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

où M_1 est la masse des asphaltènes récupérée et M_2 la masse de la prise d'essai.

II- Résultats

Nous définissons l'efficacité d'inhibition E comme étant le rapport entre

la teneur initiale des asphaltènes restants après la norme AFNOR T 60115 d'asphaltènes restants

Schéma d'obtention des Asphaltènes par la norme AFNOR T 60115

$$E = \frac{X_0 - X_1}{X_0}$$

Pétrole Brut

Distillation

Résidu 210+

Précipitation des Asphaltènes

Filtration

Filtrat

Partie récupérée sur filtre

Lavage

Solubilisation

Evaporation du benzène

Asphaltènes récupérés

Conc (ppm)	0	1000	5000	10000	15000	20000
% aspha précipités	0.197	0.152	0.135	0.149	0.138	0.135
E (%)	0	17.7	22.3	24.3	29.9	31.4

Conc (ppm)	0	1000	5000	10000	15000	20000
% aspha précipités	0.197	0.101	0.099	0.122	0.117	0.117
Asphaltènes récupérés	0	48.7	49.7	38.0	38.0	38.0

Ces résultats sont portés sur la figure A1.

1.2- Effet d'inhibition par le TA SL

Ces résultats sont portés sur la figure A2.

II- Résultats

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

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

II.1- Effet d'inhibition par le DSA 712

Conc (ppm)	0	1000	5000	10000	15000	20000
% aspha précipités	0.197	0.162	0.153	0.149	0.138	0.135
E (%)	0	17.7	22.3	24.3	29.9	31.4

Ces résultats sont portés sur la figure A1.

II.2- Effet d'inhibition par le TA SL

Conc (ppm)	0	1000	5000	10000	15000	20000
% aspha précipités	0.197	0.101	0.099	0.122	0.161	0.17
E (%)	0	48.7	49.7	38.0	18.2	13.7

Ces résultats sont portés sur la figure A2.

II.3- Effet d'inhibition par le TA GOA

Conc (ppm)	0	1000	5000	10000	15000	20000
% asphaltes précipités	0,197	0,102	0,100	0,124	0,130	0,135
Asphaltes (%)	0	48,2	49,2	37,0	34,0	31,4

Asphaltes précipités (%)

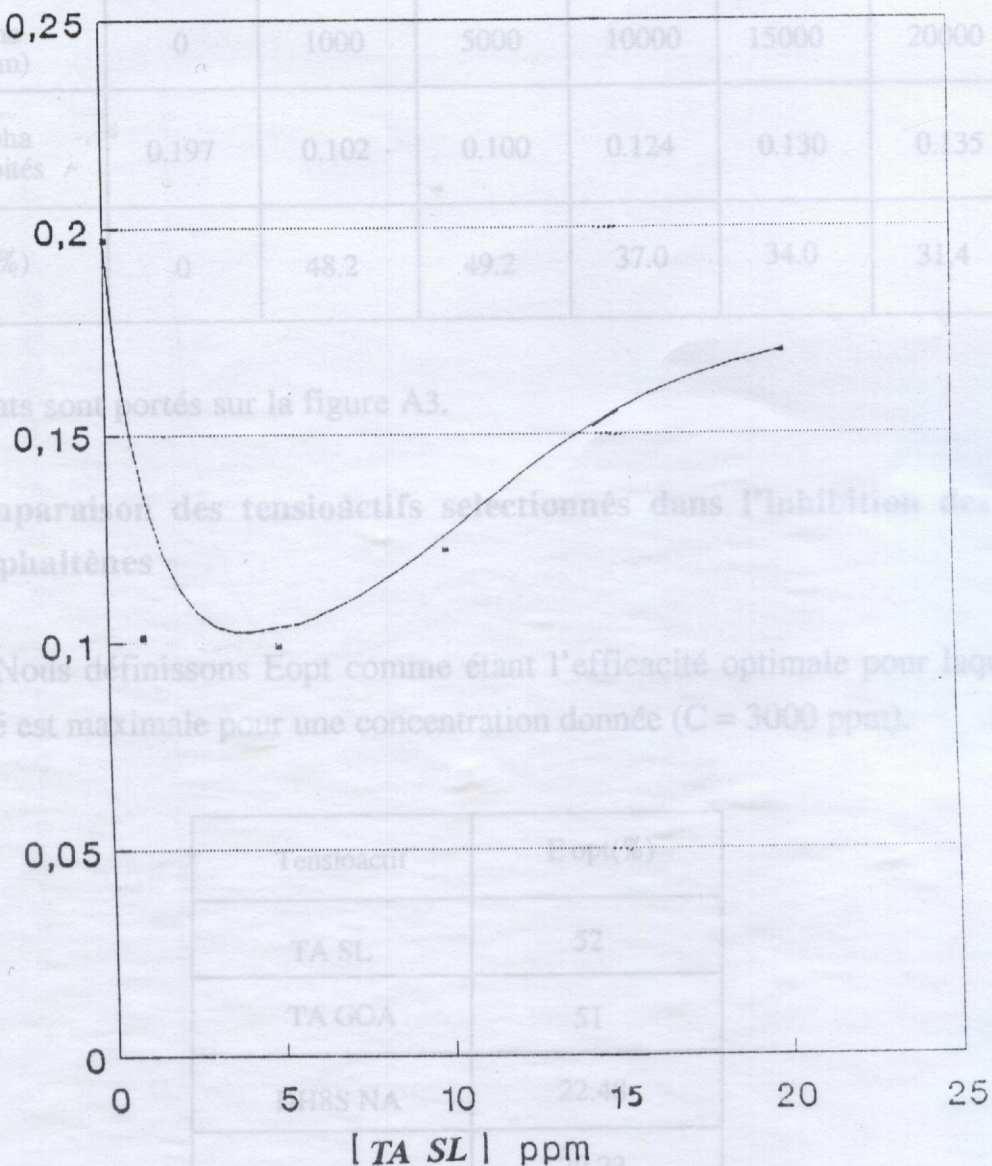


Figure A2- Effet d'inhibition des asphaltènes par le TA SL.

Tous ces résultats sont reportés sur la figure A4.

III- Conclusion

D'après ces résultats, nous remarquons que les tensioactifs synthétisés à partir des coupes pétrolières manifestent un effet d'inhibition de la précipitation des asphaltènes plus important que celui obtenu avec les tensioactifs commerciaux, reste à reproduire ces mêmes résultats sur champ ce qui réglera un problème très grave dont souffre la société Algérienne SONATRACH.

II.3- Effet d'inhibition par le TA GOA

Conc (ppm)	0	1000	5000	10000	15000	20000
% aspha précipités	0.197	0.102	0.100	0.124	0.130	0.135
E (%)	0	48.2	49.2	37.0	34.0	31.4

Ces résultats sont portés sur la figure A3.

II.4- Comparaison des tensioactifs sélectionnés dans l'inhibition des asphaltènes

Nous définissons E_{opt} comme étant l'efficacité optimale pour laquelle l'efficacité est maximale pour une concentration donnée ($C = 3000$ ppm).

Tensioactif	$E_{opt}(\%)$
TA SL	52
TA GOA	51
DH8S NA	22.48
DSA 712	20.23

Tous ces résultats sont reportés sur la figure A4. des asphaltènes par le TA GOA.

III- Conclusion

D'après ces résultats, nous remarquons que les tensioactifs synthétisés à partir des coupes pétrolières manifestent un effet d'inhibition de la précipitation des asphaltènes plus important que celui obtenu avec les tensioactifs commerciaux, reste à reproduire ces mêmes résultats sur champ ce qui réglera un problème très grave dont souffre la société Algérienne SONATRACH.

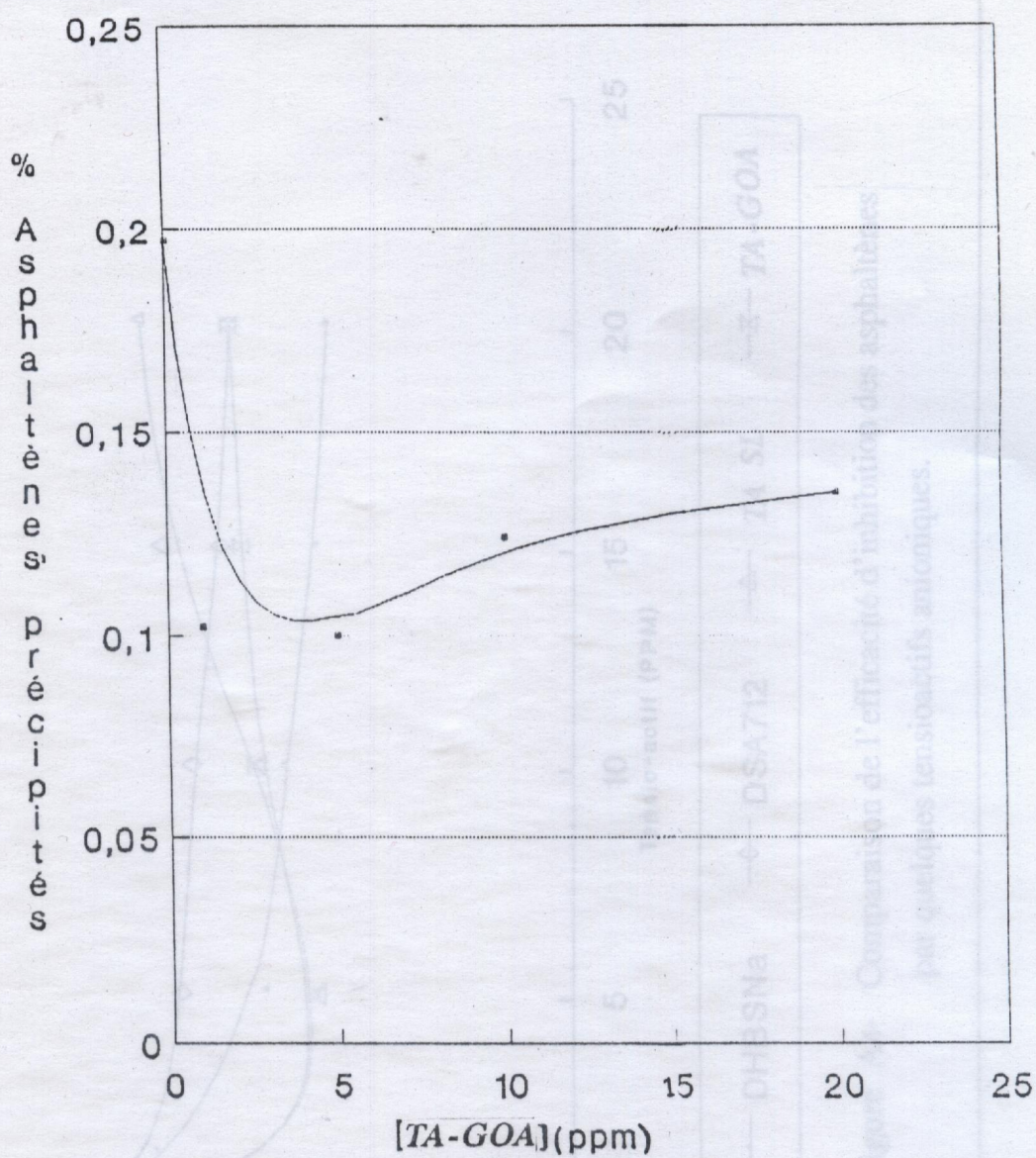


Figure A3- Effet d'inhibition des asphaltènes par le TA GOA.

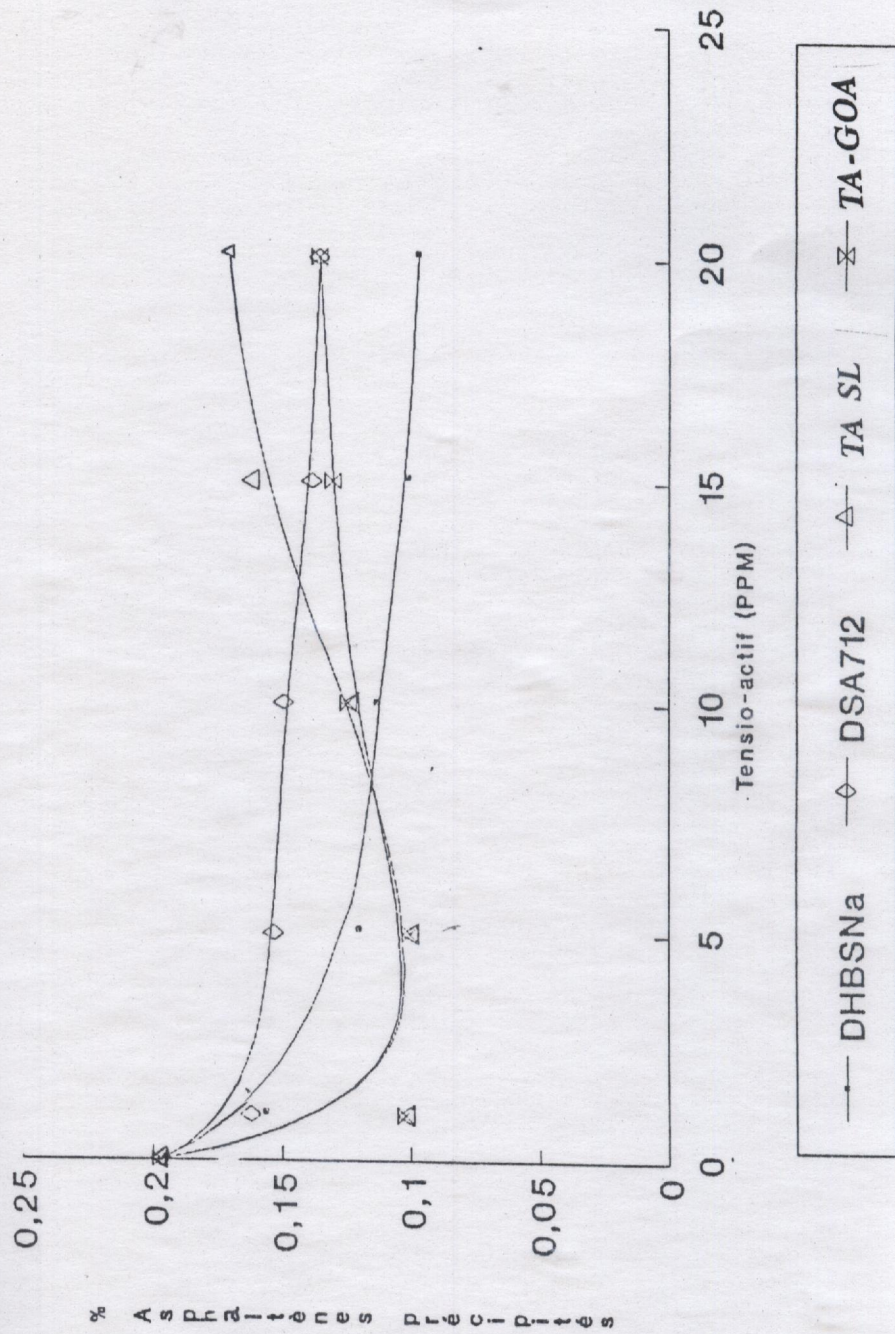


Figure A4- Comparaison de l'efficacité d'inhibition des asphaltènes par quelques tensioactifs anioniques.