

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique  
Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -  
Tasdawit Akli Muḥend Ulḥağ - Tubirett -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة أكلي محمد أولحاج  
- البويرة -

## Département de Technologie Chimique Industrielle

### Rapport de soutenance

En vue de l'obtention du diplôme  
De licence professionnelle en :  
**Génie de la Formulation**

### Thème :

# Evaluation de la déposition de paraffine dans le pétrole brut

### Réalisé par :

M<sup>r</sup>.BEKKAR Mouataz Billah

### Encadrée par :

M<sup>me</sup> AICHOUR Amina

Maître des conférences A (IT, Univ-Bouira)

### Tuteur de l'entreprise :

M<sup>me</sup> BENAMARA Chahrazed

Chef de département d'études thermodynamiques

Avec M<sup>me</sup> GHARBI Kheira

### Soutenu devant le jury :

Président : M<sup>me</sup> IGGUI Kahina

Maître des conférences A (IT, Univ-Bouira)

Examineur : M<sup>me</sup> BENHAMADA Malika Maître des conférences B (IT, Univ-Bouira)

**Année Universitaire : 2022/2023**

# Remerciements

Tout d'abord, merci à « Allah » qui nous a guidés sur le droit chemin tout au long de notre travail et nous a inspiré les bons pas et les justes reflexes ainsi que pour nous avoir donnée la force et la patience. Sans sa miséricorde, ce travail n'aurait pas abouti.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance et mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidé et qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, en particulier

M<sup>me</sup> GHARBI Kheira avec M<sup>me</sup> BENAMARA pour son encadrement, trouve ici l'expression de mon profond respect avais particulier ment apprécié ses remarquables qualités de femme de science alliées et un profond sens de l'humanité, je les remercie pour la gentillesse et ses efforts. Et je remercie toute l'équipe de Centre de recherche est développement de SONATRACH (CRD).

J'adresse mes remerciements à M<sup>me</sup> AICHOR Amina qui a contribué à l'élaboration du mémoire, et son aide nécessaire pendant nos années d'étude. et je la remercie beaucoup pour ses efforts et sa patience.

Je remercie également M<sup>me</sup> BENHAMADA Malika et M<sup>me</sup> IGGUI Kahina de m'a fait l'honneur de bien vouloir présider mon jury qui va juger ce travail. J'éprouve pour vous un grand respect et une profonde admiration

J'adresse mes gratitudes à: M' BELCASMI Samir et M<sup>me</sup> BENAMARA

Sans oublier tous mes enseignants à l'institut de technologie de Bouira, qui ont contribué à ma formation durant mon cursus universitaire,

Ainsi que toute personne ayant contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation du présent mémoire



# Dédicaces

**Je dédie ce travail à ma très chère mère pour tous ces encouragements, son amour ainsi que son sacrifice pour nous voir réussir dans mes études**

**A mon très cher et adorable père qui a su me diriger durant mon enfance pour son amour et sa confiance**

**«Vous êtes les deux; le plus beau cadeau de ma vie» je vous remercie jusqu'à l'infini».**

**A mes très chères grandes sœurs : KALTOUM et son mari ABD EL SALAM, ZINEB et FATIMA AL ZAHRAA qui ont toujours souhaité le meilleur pour moi et que j'aime profondément.**

**A mes très chers et adorables frères : ABD EL JAWAD, ABD EL FATAH et MOHAMED EL AMIN qui étaient toujours à mes côtés et m'ont beaucoup aidé.**

**A mes oncles, mes tantes, cousines et cousin et toute la famille.**

**A mes meilleurs amis**

**Et tous les autres que j'ai dus oublier et tous ceux qui me connaissent.**

**Ainsi qu'a toute la promotion 2022**

**Et à tous ceux qui me sont cher**



## Résumé

La précipitation des paraffines dans le pétrole brut pose un défi majeur pour l'industrie pétrolière. Le pétrole contenant des paraffines se comporte comme un matériau viscoplastique, dont les caractéristiques varient en fonction de la température et de la quantité de cristaux de paraffine présents. Le dépôt résulte d'une combinaison complexe d'effets thermiques, hydrodynamiques, thermodynamiques, de la diffusion des paraffines et des propriétés rhéologiques du pétrole brut.

Des expériences ont été réalisées pour mesurer la quantité de paraffines présentes dans le pétrole brut et pour caractériser les dépôts de paraffines dans les échantillons. Des dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour déterminer la température à laquelle la cristallisation des paraffines commence (WAT) pour chaque échantillon. Les résultats obtenus ont été interprétés afin de maintenir la température suffisamment élevée, même en cas d'arrêt de la circulation, pour éviter la formation de cristaux de paraffine.

**Mots-clés : pétrole brut, paraffine, dépôt, inhibiteurs, efficacité**

Abstract:

The precipitation of paraffins from crude oil poses a significant challenge for the oil industry. Paraffinic crude oil exhibits viscoplastic behavior, with its properties influenced by temperature and paraffin crystal content. The deposition process involves a complex interplay of thermal, hydrodynamic, and thermodynamic effects, as well as paraffin diffusion and crude oil rheology.

Experimental tests were conducted to quantify the paraffin content in crude oil and characterize the deposition of paraffins in samples. Experimental devices were utilized to determine the initial crystallization temperature (WAT) for each sample and to make use of the interpretations of the results obtained. This allows for maintaining the temperature above the paraffin crystallization point for a sufficient duration, even under conditions such as circulation stoppage.

**Keywords : crude oil, paraffin, deposition, inhibitors, efficiency.**

**ملخص:**

تشكل مشكلة ترسيب البارافينات من النفط الخام تحديًا كبيرًا في صناعة البترول. يتصرف الخام البارافيني بشكل مشابه للمواد البلاستيكية اللزجة، ويعتمد سلوكه على درجة الحرارة ومحتوى بلورات البارافين. يتكون الترسيب نتيجة لتفاعل معقد بين التأثيرات الحرارية والهيدروديناميكية أو الديناميكية الحرارية وانتشار البارافين وخصائص الخام.

تم إجراء اختبارات تجريبية لتحديد محتوى البارافين في الزيت الخام وتوصيف الترسبات البارافينية في العينات. تم استخدام أجهزة تجريبية لتحديد درجة حرارة بدء التبلور (WAT) لكل عينة وتفسير النتائج المستخلصة للسماح بالتحكم في جميع الظروف، وبخاصة في حالة توقف الدورة وحركة البترول للحفاظ على درجة الحرارة فوق نقطة تبلور البارافين.

**الكلمات المفتاحية:** زيت خام، بارافين، ترسيب، مثبطات، كفاءة.

## Sommaire

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Sommaire

**Introduction générale**..... 1

### **Chapitre I : Généralités sur le pétrole brut et les paraffines**

|   |    |
|---|----|
| I.1. Généralités sur le pétrole brut.....                           | 3  |
| I.1.1. Introduction .....   | 3  |
| I.1.2. Composition chimique du pétrole brut.....                    | 3  |
| I.1.3. Familles d'hydrocarbures présents dans le pétrole brut ..... | 3  |
| I.1.4. Caractéristiques et propriétés du pétrole brut.....          | 5  |
| I.1.4.1. Viscosité .....  | 5  |
| I.1.4.2. Point d'écoulement .....                                   | 5  |
| I.1.4.3. Densité .....  | 5  |
| I.1.4.4. Solubilité.....  | 6  |
| I.1.4.5. Point d'éclair.....  | 6  |
| I.1.4.6. Tension interfaciale .....                                 | 6  |
| I.1.4.7. Teneur en soufre .....                                     | 7  |
| I.1.4.8. Teneur en asphaltènes.....                                 | 7  |
| I.1.4.9. Teneur en eau et sédiment .....                            | 8  |
| I.1.4.10. Tension de vapeur Reid .....                              | 8  |
| I.1.5. Procédés de distillation.....                                | 8  |
| I.1.5.1. Distillation atmosphérique (ASTM).....                     | 8  |
| I.1.5.2. Distillation sous vide .....                               | 9  |
| I.1.6. Les différentes coupes du pétrole.....                       | 9  |
| I.1.6.1. Gaz pétrole liquéfié.....                                  | 9  |
| I.1.6.2. Essence .....  | 10 |
| I.1.6.3. Kérosène .....   | 10 |
| I.1.6.4. Gasoil.....  | 10 |
| I.1.6.5. Bitume .....   | 10 |
| I.1.6.6. Le coke du pétrole .....                                   | 10 |
| I.1.6.7. Huiles et graisses .....                                   | 10 |
| I.1.6.8. Paraffines .....   | 11 |

|  |    |
|--|----|
| I.1.6.9. le rôle de la pétrochimie .....                               | 11 |
| I.2. Généralités sur les paraffines .....                              | 12 |
| I.2.1. Introduction .....  | 12 |
| I.2.2. Définition des paraffines .....                                 | 12 |
| I.2.3. Structure des paraffines .....                                  | 12 |
| I.2.4. Propriétés des paraffines .....                                 | 13 |
| I.2.4.1. Point de trouble.....   | 13 |
| I.2.4.2. Point d'ébullition .....                                      | 13 |
| I.2.4.3. Point de congélation .....                                    | 13 |
| I.2.4.4. Point d'écoulement .....                                      | 13 |
| I.2.4.5. Point de fusion .....   | 13 |
| I.2.4.6. Densité .....   | 13 |
| I.2.4.7. Viscosité .....   | 14 |
| I.2.4.8. Facteur de caractérisation $K_{UOP}$ .....                    | 14 |
| I.2.4.9. Solubilité.....   | 14 |
| I.2.5. Mécanismes de cristallisation des paraffines .....              | 14 |
| I.2.5.1. La nucléation .....   | 15 |
| I.2.5.2. La croissance .....   | 15 |
| I.2.5.3. Agglomération .....   | 15 |
| I.2.6. Mécanismes de déposition .....                                  | 15 |
| I.2.6.1. Diffusion moléculaire .....                                   | 15 |
| I.2.6.2. Dispersion par cisaillement .....                             | 16 |
| I.2.6.3. Diffusion brownienne .....                                    | 17 |
| I.2.6.4. Décantation par gravité.....                                  | 17 |
| I.2.7. Problèmes de déposition des paraffines .....                    | 17 |
| I.2.7.1. Augmentation de la viscosité et pertes de pression .....      | 17 |
| I.2.7.2. Dépôt de cristallites de paraffines sur les surfaces .....    | 18 |
| I.2.8. Paramètres influençant la déposition de paraffines.....         | 18 |
| I.2.8.1. Composition du brut .....                                     | 18 |
| I.2.8.2. Vitesse d'écoulement.....                                     | 18 |
| I.2.8.3. Température différentielle et vitesse de refroidissement..... | 19 |
| I.2.8.4. Propriétés de la surface .....                                | 19 |
| I.2.9. Méthodes de traitement .....                                    | 19 |
| I.2.9.1. Méthodes curatives .....                                      | 19 |

|  |    |
|--|----|
| I.2.9.2. Les traitements chimiques .....   | 20 |
| I.2.9.3. Traitements divers .....  | 20 |
| I.2.9.4. Méthodes préventives .....  | 21 |
| I.2.10. Paramètres régissant la sélection des inhibiteurs de paraffines.....                                   | 23 |
| I.2.10.1. Régimes d'écoulement .....   | 23 |
| I.2.10.2. Température.....   | 23 |
| I.2.10.3. Teneur en paraffines .....   | 24 |
| I.2.10.4. Structure moléculaire des inhibiteurs .....  | 24 |
| <b>Chapitre II : Matériels et méthodes</b>   |    |
| II.1. Introduction .....   | 26 |
| II.2. Présentation de SONATRACH .....  | 26 |
| II.2.1. Historique : (création, nationalisation).....  | 26 |
| II.2.2. Missions de SONATRACH .....  | 26 |
| II.2.3. Les activités de SONATRACH .....   | 27 |
| II.2.4. Division Laboratoires.....   | 28 |
| II.2.4.1. Direction gisement .....   | 29 |
| II.2.4.2. Département étude thermodynamique .....  | 29 |
| II.3. Caractérisation des bruts.....   | 30 |
| II.3.1. Composition chimique de l'huile.....   | 30 |
| II.3.1.1. Conditions de manipulation .....   | 31 |
| II.3.1.2. Détermination de la teneur en fraction lourdes .....   | 32 |
| II.3.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile .....  | 34 |
| II.3.2.1. La densité .....   | 34 |
| II.3.2.2. La viscosité.....  | 35 |
| II.3.2.3. Point d'écoulement (Pour Point).....   | 35 |
| II.4. Inhibition des paraffines et optimisation des ajouts d'inhibiteurs.....                                  | 36 |
| II.4.1. Détermination des paramètres opératoires de déposition des paraffines par la méthode COLD-FINGER ..... | 37 |
| II.4.2. Etude d'inhibition de la déposition des paraffines.....  | 39 |
| <b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>   |    |
| III.1. Introduction .....  | 41 |
| III.2. Composition chimique de l'huile .....   | 41 |
| III.3. Détermination de la teneur en fraction lourdes.....   | 44 |

|   |           |
|---|-----------|
| III.4. Propriétés physico-chimiques des huiles.....                           | 44        |
| III.5. Etude d'inhibition des paraffines .....                                | 45        |
| III.5.1. Optimisation des paramètres opératoire des ajouts d'inhibiteurs..... | 45        |
| III.5.2. Evaluation d'efficacité des inhibiteurs.....                         | 46        |
| <b>Conclusion générale.....</b>   | <b>48</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>                                       | <b>51</b> |

### Liste des Figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure I.1.</b> Procédé de distillation atmosphérique.....  | 9  |
| <b>Figure I.2.</b> Schéma du procédé de distillation sous vide.....  | 9  |
| <b>Figure I.3.</b> Représentation schématique du mécanisme de la diffusion moléculaire.....                                      | 16 |
| <b>Figure I.4.</b> Cristaux de paraffines après l'utilisation du modificateur de cristaux.....                                   | 22 |
| <b>Figure I.5.</b> Cristaux de paraffines avant utilisation d'un modificateur de cristaux.....                                   | 22 |
| <b>Figure I.6.</b> Présentation schématique de l'influence d'un inhibiteur de paraffines sur la<br>déposition de paraffines..... | 25 |
| <b>Figure II.1.</b> Chromatographe (CPG).....  | 27 |
| <b>Figure II.2.</b> Les paraffines déposées sur les papiers filtrent.....  | 29 |
| <b>Figure II.3.</b> Densimètre électronique.....   | 31 |
| <b>Figure II.4.</b> Un viscosimètre.....   | 31 |
| <b>Figure II.5.</b> Appareil de mesure Point d'écoulement.....   | 32 |
| <b>Figure II.6.</b> L'appareil de COLD-FINGER.....   | 33 |
| <b>Figure II.7.</b> Les conditions opératoires de températures. ....   | 34 |
| <b>Figure II.8.</b> Préparation des échantillons.....  | 35 |
| <b>Figure II.9.</b> Ajout de l'inhibiteur.....   | 37 |
| <b>Figure III.1.</b> Chromatogramme de l'huile 1 avec les paraffines repérées par leur nombre<br>d'atomes de carbone.....        | 38 |
| <b>Figure III.2.</b> Chromatogramme de l'huile 2 avec les paraffines repérées par leur nombre<br>d'atomes de carbone.....        | 38 |
| <b>Figure III.3.</b> Chromatogramme de l'huile 3 avec les paraffines repérées par leur nombre<br>d'atomes de carbone.....        | 39 |

### Liste des Tableaux

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I.1.</b> Structure de composés hydrocarbonés présents dans les fractions pétrolières.....                | 4  |
| <b>Tableau I.2.</b> Propriétés des principaux hydrocarbures pétroliers.....   | 7  |
| <b>Tableau I.3.</b> Propriétés physique des hydrocarbures.....  | 14 |
| <b>Tableau II.1.</b> Les différentes normes utilisées pour la caractérisation physico-chimique du pétrole brut..... | 30 |
| <b>Tableau II.2.</b> Paramètres opératoires d'inhibition de la déposition des paraffines.....                       | 35 |
| <b>Tableau III.1.</b> Composition chimique de l'huile.....  | 39 |
| <b>Tableau III.2.</b> Teneur en Asphaltènes.....  | 40 |
| <b>Tableau III.3.</b> Teneur en Paraffines déposées.....  | 40 |
| <b>Tableau III.4.</b> Résultats de Koup measurement.....  | 40 |
| <b>Tableau III.5.</b> Propriétés physico-chimiques des huiles utilisées dans notre étude.....                       | 41 |
| <b>Tableau III.6.</b> Résultats de COLD-FINGER.....   | 42 |
| <b>Tableau III.7.</b> L'évolution de l'efficacité des inhibiteurs.....  | 42 |

# Liste des abréviations

## Abréviations

|                   |  |
|-------------------|--|
| API               | American Petroleum Institute (Institut américain du pétrole)     |
| ASTM              | Distillation Atmosphérique                                       |
| BSW               | Basic Sediment and Water (Teneur en eau et sédiments)            |
| COS               | Oxysulfure de Carbone  |
| HAP               | Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique                           |
| HyS               | Hydrogène Sulfuré  |
| GPL               | Gaz Pétrole Liquéfié   |
| KCl               | Chlorure de potassium  |
| MgCl <sub>2</sub> | Chlorure de magnésium  |
| NaCl              | Chlorure de sodium   |
| PI                | Point Initial  |
| PF                | Point Final  |
| PPD               | Pour Point De pressant (Dépresseur de point d'écoulement)        |
| SRB               | Bactéries Sulfato-Réductrices                                    |
| SpGr              | Specific gravity (gravité spécifique)                            |
| UOP               | Universal Oil Products (produits pétroliers universels)          |
| WAT               | Wax Appearance Temperature (température d'apparition de la cire) |
| GPG               | Chromatographie en Phase Gazeuse                                 |
| CRD               | Centre de recherche et développement                             |
| DLAB              | Division Laboratoires  |

## Symboles

|                              |  |
|------------------------------|--|
| °C                           | Celcuic                                      |
| D <sub>f</sub>               | Coefficient de diffusion moléculaire         |
| D <sub>s</sub>               | Coefficient de dispersion par cisaillement   |
| D <sub>B</sub>               | Coefficient de diffusion brownienne          |
| R                            | Constante des gaz parfaits                   |
| C                            | Concentration                                |
| d <sub>4</sub> <sup>20</sup> | Densité                                      |
| G                            | Dépôt solide total par diffusion moléculaire |
| d                            | Diamètre de particule                        |
| °F                           | Fahrenheit                                   |

# Liste des abréviations

|                                 |                            |
|---------------------------------|----------------------------|
| $K_{UOP}$                       | Facteur de caractérisation |
| $\frac{\partial c}{\partial y}$ | Gradient de concentration  |
| $\rho$                          | Masse volumique            |
| M                               | Masse molaire              |
| m                               | Masse                      |
| N                               | Nombre d'Avogadro          |
| P                               | Pression                   |
| A                               | Surface                    |
| T                               | Température                |
| $\gamma$                        | Taux de cisaillement       |
| $\mu$                           | Viscosité                  |
| ppm                             | Partie Par Million         |
| rpm                             | Rotation par minute        |

# **Introduction**

## **générale**

### Introduction générale

Le pétrole est la première source d'énergie mondiale depuis un siècle et reste irremplaçable sur le marché de l'énergie, malgré son prix élevé. C'est une combinaison complexe de diverses molécules et constitue la matière première essentielle de l'industrie pétrochimique. Cela aboutit à la création de milliers de produits tels que des engrais, des lubrifiants, des polymères, des textiles, des plastiques et même des médicaments.

L'industrie responsable de l'extraction et du raffinage du pétrole est divisée en deux branches : l'amont, qui implique l'exploration et le forage de puits de pétrole, et l'aval, qui gère la séparation du pétrole brut en quatre familles chimiques distinctes en fonction de la polarité, de la volatilité et masse moléculaire. Ces familles comprennent les saturés, les aromatiques, les résines, les asphaltènes et les paraffines. Cette dernière représente la partie la plus lourde et la plus polaire du pétrole. Ils forment des dépôts organiques lors de l'extraction, de la production, du transport et du raffinage du pétrole brut, provoquant de nombreux problèmes.

La précipitation de la paraffine dans le pétrole dépend de la composition du pétrole brut lui-même, des conditions de pression et de température, des caractéristiques d'écoulement et des caractéristiques des conduits dans lesquels circule le fluide (milieux poreux, puits de forage, pipeline, etc.) [1, 2].

De nombreuses études de cas ont été rapportées dans la littérature, montrant que les dépôts de paraffine peuvent causer de graves problèmes dans la production pétrolière, tels qu'une réduction du diamètre des canalisations et parfois même un blocage des canalisations. Cela affecte donc la capacité de transport du pétrole brut. Ces problèmes coûtent chaque année des milliards de dollars à l'industrie pétrolière [3, 4].

Afin d'éliminer le problème des dépôts de paraffine, plusieurs méthodes de contrôle de ces dépôts ont été théoriquement proposées et appliquées à l'échelle industrielle. Les méthodes de traitement sont principalement divisées en trois catégories : les méthodes thermiques, mécaniques et chimiques [5]. Néanmoins, la chimioprévention par l'utilisation d'inhibiteurs reste la méthode la plus courante dans l'industrie pétrolière [6]. Il convient de noter que l'approche préventive est plus économique que l'approche curative.

Cependant, les études sur l'efficacité des inhibiteurs de paraffine dans différentes conditions de fonctionnement sont rares et une évaluation approfondie des performances de ces produits chimiques est nécessaire.

L'objectif principal de cette étude était d'évaluer l'efficacité d'un inhibiteur pour éviter les dépôts de paraffine et améliorer la mobilité du pétrole brut. ce rapport du projet de fin d'étude est composée de trois chapitres :

Le chapitre I rassemble des informations générales sur les pétroles bruts et leurs propriétés et des informations générales sur les paraffines, à savoir les mécanismes de dépôt, l'identification des différentes méthodes de traitement et de prévention utilisées dans l'industrie pétrolière.

Le chapitre II résume tous les matériaux et méthodes utilisés pour réaliser le sujet de ce projet final.

Le chapitre III est consacré aux résultats de la partie expérimentale, incluant la caractérisation du pétrole brut et des matériaux qui composent le sédiment, et l'évaluation expérimentale de l'efficacité d'un inhibiteur commercial. Ce chapitre présente, discute et explique également les principaux résultats obtenus.

La conclusion générale comprend les résultats, perspectives et recommandations les plus intéressants.

# **Chapitre I :**

# **Généralités sur le**

# **pétrole brut et les**

# **paraffines**

## Chapitre I : Généralités sur le pétrole brut et les paraffines

### I.1. Généralités sur le pétrole brut

#### I.1.1. Introduction

Le pétrole a pour origine la substance des êtres, animaux ou végétaux, vivant à la surface du globe et particulièrement en milieu aquatique. La matière organique ainsi produite se dépose au fond des mers et des lacs et est incorporée aux sédiments, au fur et à mesure que ceux-ci sont enfouis, les constituants organiques se transforment, principalement sous l'action de la température et la pression, en hydrocarbures dont une partie vient progressivement se concentrer dans les pièges des réservoirs poreux.

Si la composition élémentaire globale des pétroles est relativement fixe, la structure chimique de leurs constituants varie plus largement, donc le pétrole brut est une huile minérale naturelle et combustible ; elle est formée principalement de composés binaires d'hydrocarbures il contient également des compositions soufrées oxygénés et azotes.

#### I.1.2. Composition chimique du pétrole brut

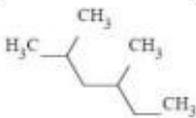
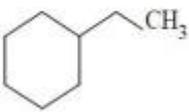
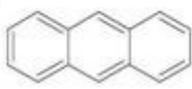
Le pétrole est un mélange complexe majoritairement constitué d'hydrocarbures (93 à 99%) mais également de composés organiques soufrés (0,01 à 6%), azotés (0,05 à 0,5 %), oxygénés (0,1 à 0,5 %) et de certains métaux (0,005 à 0,15 %) tels que le nickel et le vanadium [7].

#### I.1.3. Familles d'hydrocarbures présents dans le pétrole brut

Les produits pétroliers qui sont issus du fractionnement du pétrole brut sont majoritairement constitués d'hydrocarbures de différentes familles chimiques. On distingue quatre principales familles en fonction du degré d'insaturations lié à la structure des molécules [7].

- **Les normales paraffines:** (n-paraffines) ou alcanes linéaires qui possèdent une chaîne droite saturée (Tableau I.1).
- **Les iso-paraffines:** Ou alcanes linéaires saturés ramifiés (Tableau I.1).
- **Les naphthènes:** qui contiennent au moins une chaîne cyclique carbonée saturée de 5 ou 6 atomes (Tableau I.1).
- **Les hydrocarbures aromatiques:** qui sont des composés cycliques polyinsaturés présents en forte quantité dans les coupes les plus lourdes. Ils peuvent contenir un ou plusieurs cycles aromatiques et / ou naphthéniques et / ou des chaînes ramifiées (Tableau I.1).

Tableau I.1. Structure de composés hydrocarbonés présents dans les fractions pétrolières.

| Familles  | n-Paraffines  | iso-Paraffines  | Naphtènes  | Aromatiques   |
|---|---|---|--|---|
| Formules brutes   | $C_nH_{2n+2}$   | $C_nH_{2n+2}$   | $C_nH_{2n}$  | $C_nH_{2n-8k}$  |
| Exemples  |  |  |  |  |
| $n \rightarrow$ nombre d'atomes de carbone ; $k \rightarrow$ nombre de cycle benzénique |   |   |  |   |

### - Composés soufrés, azotés, oxygénés et organométalliques

Les autres types de composés (soufrés, azotés, etc.) présents dans les pétroles bruts doivent être éliminés au cours des différents procédés de raffinage du fait de leur toxicité et de leur effet nocif sur les catalyseurs ou sur la qualité des produits.

Les pétroles bruts et certaines fractions pétrolières lourdes contiennent notamment une proportion notable de soufre. Le soufre, élément chimique divalent, est associé à l'hydrogène et au carbone dans quatre types de composés principaux [7]:

- Les mercaptans dans lesquels l'hydrogène lié au soufre a un caractère acide.
- Les sulfures où le soufre est intercalé dans une chaîne saturée.
- Les disulfures, de formule générale  $R - S - S - R'$ .
- Les thiophènes, où le soufre est inséré dans un cycle aromatique.

D'une manière générale, la teneur en azote des bruts et des fractions pétrolières est bien moindre que la teneur en soufre. Ces composés se distinguent suivant leur caractère basique ou neutre et sont connus pour empoisonner les catalyseurs acides.

Les composés oxygénés sont constitués de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Les plus courants sont les acides naphténiques, qui sont des acides organiques présents dans certains bruts, et les dérivés du phénol.

Enfin, plusieurs ions et métaux sont présents dans certains hydrocarbures pétroliers, notamment le sodium, le calcium, le magnésium, l'aluminium, le fer, le vanadium et le nickel. Ils sont présents sous forme de sels inorganiques, tels que les chlorures de sodium et de magnésium, ou sous forme de composés organométalliques, tels que des complexes métaux porphyrines contenant du nickel ou du vanadium. La concentration de ces complexes est élevée dans les hydrocarbures lourds et faibles dans les hydrocarbures légers.

### I.1.4. Caractéristiques et propriétés du pétrole brut

Plusieurs propriétés physiques permettent de caractériser et de distinguer les hydrocarbures pétroliers en plus de prédire leur comportement dans l'environnement.

#### I.1.4.1. Viscosité

La viscosité est une grandeur physique qui mesure la résistance interne à l'écoulement d'un fluide, due au frottement des molécules qui glissent l'une contre l'autre. La mesure de la viscosité des pétroles bruts à différentes températures, est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines, les tuyauteries et les conduites de raffineries ainsi que pour la spécification des pompes et des échangeurs.

L'évolution de la viscosité en fonction de la température n'est pas la même pour tous les bruts. La viscosité d'un brut paraffiniques augmentera rapidement si la température baisse ; par contre pour les bruts naphthéniques ou mixtes, l'accroissement de la viscosité est progressif (Tableau I.2) [7].

#### I.1.4.2. Point d'écoulement

Le point d'écoulement est la température à laquelle un produit commence à s'écouler. Dans le cas des hydrocarbures, le produit devient semi-solide et ne coule plus en dessous de cette température. En effet, plus la température baisse, plus les alcanes non cycliques (paraffines) présents dans l'hydrocarbure forment des structures cristallines qui compromettent l'écoulement. Cette propriété est fortement liée à la viscosité. Ainsi, plus le contenu en alcanes non cycliques (paraffines) est faible, comme dans le cas des mazouts intermédiaires et lourds, plus les hydrocarbures seront caractérisés par un point d'écoulement élevé [7].

#### I.1.4.3. Densité

La densité des hydrocarbures correspond à la masse par unité de volume. Cette propriété est utilisée par l'industrie pétrolière pour distinguer les hydrocarbures légers et lourds. La plupart des hydrocarbures ont des densités comprises entre 0,7 et 0,99 g/ml à 15 °C (Tableau I.2) [7].

La densité légale se mesure à 20°C et a pour symbole :

$$d_4^{20} = \frac{\text{poids d'un volume de produit à } 20^\circ\text{C}}{\text{Poids du même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}} \quad (\text{I.1})$$

La terminologie anglo-saxonne, propose la gravité spécifique, définie pour deux températures standards identiques, soit 60°F (environ 15,5°C) que l'on note (**SpGr**) équivalent

à la densité à 15°C définie par :

$$\text{SpGr} = 1.002 \times d^{20} \quad (\text{I.2})$$

L'échelle des masses volumiques de l'American Petroleum Institute (API) est couramment utilisée pour décrire la densité des hydrocarbures pétroliers, qui est alors exprimée en degré API. L'équation suivante permet de déterminer le degré API d'un pétrole brut ou raffiné :

$$\text{API}^\circ = (141,5/\text{densité}) - 131,5 \quad (\text{I.3})$$

#### I.1.4.4. Solubilité

La solubilité est la capacité d'une substance à se dissoudre dans l'eau. Cette propriété est importante pour les hydrocarbures, car certains, une fois solubilisés, peuvent être toxiques pour les organismes aquatiques [8], même à très faibles concentrations. Les hydrocarbures pétroliers les plus solubles sont essentiellement les composés aromatiques légers tels que le benzène. D'ailleurs, plus la proportion d'hydrocarbures légers sera importante, plus la solubilité du produit pétrolier dans l'eau sera significative. C'est ce qui explique les différences de solubilité entre les différents hydrocarbures pétroliers présentés dans le Tableau I.2.

#### I.1.4.5. Point d'éclair

Le point d'éclair, ou point d'inflammabilité, est la température à partir de laquelle un produit dégage suffisamment de vapeur pour former avec l'air un mélange inflammable au contact d'une flamme ou d'une étincelle. Selon le règlement sur les matières dangereuses du Québec, un liquide est considéré comme inflammable si le point d'éclair est inférieur à 61 °C. C'est le cas de l'essence, du diesel et de la majorité des pétroles bruts (Tableau I.2) [8].

#### I.1.4.6. Tension interfaciale

La tension interfaciale de pétrole brut correspond à la force d'attraction ou de répulsion qui s'exerce à l'interface entre les hydrocarbures et l'eau.

C'est une donnée qui doit être considérée avec la viscosité pour évaluer la rapidité de la propagation des hydrocarbures sur l'eau. Plus la tension interfaciale est faible, plus les hydrocarbures se répandront facilement sur l'eau [8].

Cette donnée est présentée pour quelques hydrocarbures pétroliers dans le Tableau I.2. Notons que la tension interfaciale a tendance à diminuer lorsque la température augmente.

Tableau I.2. Propriétés des principaux hydrocarbures pétroliers.

| Propriétés            | Unité           | Essence | Diesel      | Pétrole brut   |                | Gasoil intermédiaire | Gasoil lourd |
|-----------------------|-----------------|---------|-------------|----------------|----------------|----------------------|--------------|
|                       |                 |         |             | Léger          | Lourd          |                      |              |
| Viscosité             | mPa.s<br>(15°C) | 0.5     | 2.0         | 5 à 50         | 50 à<br>50000  | -                    | -            |
| Point d'écoulement    | °C              | -       | -35 à<br>10 | -40 à<br>30    | -40 à<br>30    | -10 à 10             | 5 à 20       |
| Densité               | g/ml<br>(15°C)  | 0.72    | 0.84        | 0.78 à<br>0.88 | 0.88 à<br>1.00 | 0.94 à 0.99          | 0.96 à 1.04  |
| Densité API           | Degré API       | 65      | 35          | 30 à<br>50     | 10 à 30        | 10 à 20              | 5 à 15       |
| Solubilité dans l'eau | mg/l            | 200     | 40          | 10 à<br>50     | 5 à 30         | 10 à 30              | 1 à 5        |
| Point d'éclair        | °C              | -35     | 45          | -30 à<br>30    | -30 à<br>60    | 80 à 100             | >100         |
| Tension interfaciale  | mN/m<br>(15°C)  | 27      | 27          | 10 à<br>30     | 1 à 30         | 25 à 30              | 25 à 35      |

#### I.1.4.7. Teneur en soufre

Le soufre est l'hétéroélément le plus répandu dans les pétroles bruts. Sa concentration peut aller de 0.1 à plus de 8% en poids. Le soufre peut être présent sous forme inorganique : Soufre élémentaire, hydrogène sulfuré  $\text{H}_2\text{S}$ , oxysulfure de carbone  $\text{COS}$  ou engagé dans des molécules organiques. La teneur en soufre est exprimée en % massique : c'est le rapport de la masse de soufre par la masse de pétrole analysé [7].

#### I.1.4.8. Teneur en asphaltènes

Les asphaltènes sont jusqu'à présent des substances mal définies. Ils ne correspondent pas à une famille d'hydrocarbures spécifique. Ils sont à base aromatique et ont une structure amorphe. Ce sont des solides noirs brillants avec des poids moléculaires allant de 100 à 100000. Dans les gisements, la présence de fonctions polaires des asphaltènes a pour résultat probable de rendre la roche mouillable aux hydrocarbures, limitant ainsi la production. Leurs présences provoquent le bouchage et l'obstruction des tubings.

Les asphaltènes responsables de la viscosité et de densité élevées des pétroles bruts lourds, conduisent à des problèmes difficiles de transport. La présence de "l'azote, le soufre, le nickel" dans les asphaltènes créent des problèmes de pollution, d'empoisonnement des

catalyseurs et de corrosion [7].

#### **I.1.4.9. Teneur en eau et sédiment**

##### **I.1.4.9.1. Teneur en eau**

Dans le brut, l'eau se trouve en partie dissoute et en partie sous forme d'émulsion plus ou moins stable. La teneur en eau des pétroles bruts à la sortie du puits est en générale faible, elle croit généralement pendant le transport et le stockage ou elle peut atteindre 3% [7].

##### **I.1.4.9.2. Teneur en sédiment**

Les sédiments sont des produits solides non solubles dans les hydrocarbures ou dans l'eau peuvent être entraînés avec le brut, ils sont présentés sous forme de fines particules de sables, de boue de forage, de débris de roche, des métaux sous forme de minerais ou à l'état libre [7].

##### **I.1.4.10. Tension de vapeur Reid**

La tension de vapeur Reid est une caractéristique liée principalement à la teneur en hydrocarbures légers contenus dans le brut; elle est définie comme étant la pression de vapeur saturante exercée par un liquide à 37.8°C. Elle mesure la tendance des molécules à s'échapper d'une phase liquide pour engendrer une phase vapeur en équilibre thermodynamique [7].

#### **I.1.5. Procédés de distillation**

Le raffinage du pétrole débute par la distillation, ou fractionnement, du pétrole brut en vue de le séparer en différents groupes d'hydrocarbures. Les produits obtenus dépendent directement des caractéristiques du brut traité. Dans les raffineries les plus simples, on s'en tient habituellement à la distillation atmosphérique et à la distillation sous vide.

##### **I.1.5.1. Distillation atmosphérique (ASTM)**

C'est par cette opération de distillation que le pétrole brut subit son premier traitement depuis sa production. Une première opération de dessalage (lavage à l'eau + soude) permet d'extraire les sels (NaCl, KCl et MgCl<sub>2</sub> transformés en NaCl par la soude) du brut afin de réduire la corrosion acide ainsi que de minimiser les salissures et dépôts. Puis le brut est distillé en différentes fractions bien spécifiques en fonction de leurs destinations (Figure I.1) [7].

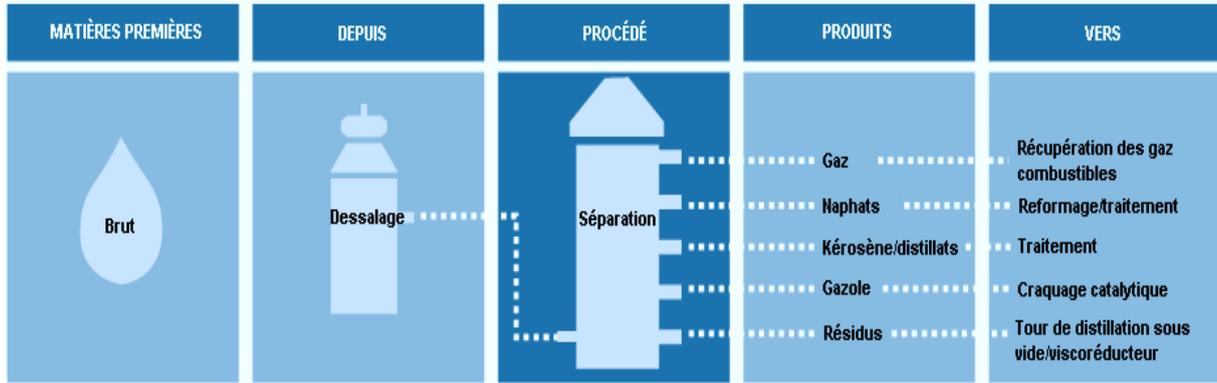


Figure I.1. Procédé de distillation atmosphérique.

I.1.5.2. Distillation sous vide

La distillation sous-vide du résidu atmosphérique est une opération complémentaire de la distillation primaire, permettant d'extraire du résidu atmosphérique des coupes distillats lourds, qui subiront des transformations ultérieures ou serviront comme bases d'huiles. Le résidu sous-vide contenant la majeure partie des impuretés du brut (métaux, sels, sédiments, soufre, azote, asphaltènes, carbone Conradson...) est utilisé dans la fabrication des bitumes, la production des fuels lourds ou comme charge pour d'autres procédé de transformation [7].

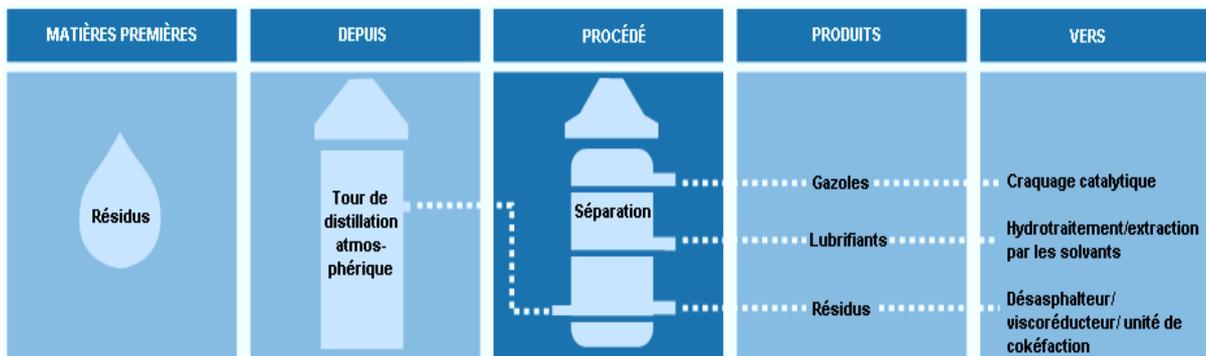


Figure I.2. Schéma du procédé de distillation sous vide.

I.1.6. Les différentes coupes du pétrole

La plupart des constituants du pétrole brut sont des molécules d'hydrocarbures contenant uniquement des atomes de carbone et d'hydrogène :

I.1.6.1. Gaz pétrole liquéfié

Le Gaz pétrole liquéfié (GPL) est produit à partir du pétrole brut ou par purification du gaz naturel. Les deux principaux hydrocarbures qui composent le GPL sont [9]:

- Le Butane  $C_4H_{10}$ .
- Le Propane  $C_3H_8$ .

#### I.1.6.2. Essence

L'essence est produite à partir du pétrole brut par raffinage. C'est un mélange d'hydrocarbures qui comptent de 4 à 7 atomes de carbone, caractérisé par une densité allant de 0.72 à 0.78  $Kg/dm^3$  à une température de  $-15^\circ C$  et il est très volatile (hydrocarbures légers :  $T^\circ$  d'ébullition de  $-30^\circ C$  à  $190^\circ C$ ) [9].

#### I.1.6.3. Kérosène

Le kérosène est un mélange d'hydrocarbures contenant des alcanes ( $C_nH_{2n+2}$ ) de formule chimique allant de  $C_{10}H_{22}$  à  $C_{14}H_{30}$ . C'est un Produit du raffinage, on l'obtient par soutirage pendant la distillation et cette coupe a un point initial (**PI**) de distillation compris entre  $150^\circ C$  et  $180^\circ C$ , et un point final (**PF**) de distillation entre 225 et  $250^\circ C$ . Il est utilisé essentiellement dans la fabrication de carburant pour l'aviation [10].

#### I.1.6.4. Gasoil

Le gazole est le nom anglo-français du gas-oil, ou gasoil, ou diesel. Il désigne le produit, extrait lors de la distillation du pétrole brut en raffinerie, donc c'est un produit à partir du pétrole brut par raffinage [10].

C'est un mélange d'hydrocarbures qui comptent de 12 à 22 atomes de carbone ( $\rho = 0,82$  à  $0,85 Kg/dm^3$  à  $15^\circ C$  et il est peu volatile (hydrocarbures lourds :  $T^\circ$  d'ébullition  $-180^\circ C$  à  $360^\circ C$ ) [9].

#### I.1.6.5. Bitume

Le bitume est un mélange d'hydrocarbures, de couleur noire ou brunâtre. A l'origine c'est un gaz de pétrole qui est récupéré lors de l'extraction du pétrole brut en raffinerie. Souvent assimilé au goudron ou à l'asphalte, le bitume n'est pourtant pas identique.

Le bitume désigne tout mélange d'hydrocarbures extrait du pétrole. Liquéfié à chaud, il adhère sur les surfaces où on l'applique (produit d'étanchéité dans le bâtiment) [11].

#### I.1.6.6. Le coke du pétrole

Produit à forte teneur en carbone issu de la décomposition du pétrole à haute température. Le coke de pétrole, obtenu lors de la valorisation des résidus sous vide par cokéfaction fluide, sert de combustible. Les cokes de très haute qualité sont utilisés pour la fabrication d'électrodes [10, 11].

### I.1.6.7. Huiles et graisses

- Les huiles sont des mélanges complexes, qui contiennent de grosses molécules d'hydrocarbures paraffiniques, naphthéniques et aromatiques comptant plus de 15 atomes de carbone, sont utilisées comme matières premières pour le craquage et la fabrication de lubrifiants. Ces huiles irritent la peau et contiennent des concentrations élevées de HAP, ainsi que des composés renfermant du soufre, de l'azote et de l'oxygène [11].
- Les huiles lubrifiantes de base sont obtenues par des procédés spéciaux de raffinage afin de répondre aux exigences particulières des consommateurs. Ce sont des mélanges d'huiles paraffiniques, naphthéniques et aromatiques légèrement ou moyennement colorés, faiblement volatils, ayant une viscosité de moyenne à élevée et des points d'ébullition compris entre 371 °C et 538 °C [11].

### I.1.6.8. Paraffines

La dénomination pétrole brut recouvre une grande variété et diversité d'hydrocarbures contenant une infinité de composés à base de carbone. Parmi ces composés, les paraffines également appelées alcanes. Parmi ces alcanes, on distingue les normales et les iso paraffines dont les premières se différencient des secondes par le fait que la chaîne carbonée est linéaire.

Les paraffines sont des constituants majeurs du gaz naturel et du pétrole contenant moins de 5 atomes de carbone par molécule sont habituellement gazeuses à température ambiante, celles ayant 5 à 15 atomes de carbone sont habituellement des liquides et les paraffines à chaîne droite ayant plus de 15 atomes de carbone par molécule sont des solides. Les paraffines à chaîne ramifiée ont un indice d'octane beaucoup plus élevé que les paraffines à chaîne droite [11].

### I.1.6.9. le rôle de la pétrochimie

De nombreux produits provenant du raffinage du pétrole brut, tels que l'éthylène, le propylène et le butadiène, sont des hydrocarbures oléfiniques obtenus par pyrolyse, servant de matières premières dans l'industrie pétrochimique en vue de la production de polymères, d'ammoniac, de glycol, etc.. [11].

## I.2. Généralités sur les paraffines

### I.2.1. Introduction

Lors de la production de pétrole brut, les risques de formation des dépôts de paraffines, notamment dans les puits et dans les conduites de transport, sont à prendre en considération. Le traitement de ces risques se traduit par des coûts élevés. Une meilleure connaissance de phénomène mis en jeu permettrait d'ajuster au mieux les conditions de production et donc de réduire les coûts d'intervention.

### I.2.2. Définition des paraffines

Les paraffines sont des hydrocarbures aliphatiques saturées appelées en chimie alcanes, et répondants à la formule générale  $C_nH_{2n+2}$  avec n variant entre 15 et 70. Elles regroupent des alcanes à chaîne droite (paraffines linéaires), de composés d'alcanes ramifiés (iso-paraffines) et de quelques alcanes à chaîne cyclique saturée (cyclo-paraffines) [12].

Ces composants sont dissous dans le pétrole dans des conditions de réservoir où la température est relativement élevée. Cependant, lorsque le pétrole se draine du réservoir vers les installations de surface, sa température peut diminuer en dessous de la température d'apparition des cristaux de paraffines (WAT). Ces composants cireux peuvent se précipiter hors du pétrole et former des solides, ce qui entraîne la formation de dépôts dans le système de production, de transport ou de raffinage.

### I.2.3. Structure des paraffines

Les paraffines forment une série homologue par addition successive d'atomes de carbones liés à deux hydrogènes. Elles sont constituées d'un moléculaire carbone-carbone réunis par des simples liaisons [13]. Les n-paraffines se composent d'une centaine d'atomes de carbone secondaires (groupe méthylène) formants des chaînes qui peuvent être très longues dont les extrémités sont des radicaux de méthyle. Le pétrole brut contient ainsi toute une gamme d'hydrocarbures paraffiniques allant de C1 à C100 et plus, dont la formule développée est comme suit :  $CH_3-(CH_2)_n-CH_3$ .

Les iso paraffines sont des dérivants des n-paraffines qui se différencient par la structure branchée de leur chaîne carbonée. Les chaînes ramifiées ne peuvent toutefois apparaître qu'à partir de chaînes à 4 atomes de carbone. Les cyclo paraffines ont été identifiées dans les pétroles bruts et ont des cycles à 5, 6 ou 7 atomes de carbone. Dans lesquels un atome d'hydrogène peut être substitué avec une chaîne paraffinique (alkyle) linéaire ou ramifiée [14].

Dans les paraffines cycliques, il y a la cyclisation de tous ou d'une partie du squelette

carboné. Le nombre d'atomes de carbone du cycle ainsi formé peut varier [7].

#### I.2.4. Propriétés des paraffines

Les propriétés des paraffines varient considérablement en fonction de l'origine du pétrole brut, autrement dit, la teneur en hydrocarbures légers, les composés insaturés, les substances résineuses et les diverses impuretés.

##### I.2.4.1. Point de trouble

Le point de trouble ou bien la température de cristallisation est la température à laquelle les cristaux de paraffines commencent à se former lorsque l'huile est refroidie [14].

##### I.2.4.2. Point d'ébullition

La température la plus élevée que peuvent atteindre les paraffines avant de s'évaporer, sous forme gazeuse. Elle augmente avec le nombre de carbone [15].

##### I.2.4.3. Point de congélation

La plus basse température à laquelle les paraffines ne coulent plus, quand elles sont contenues dans une éprouvette soumise au refroidissement et incliné de 45° [15].

##### I.2.4.4. Point d'écoulement

Le point d'écoulement se réfère à la température la plus basse à laquelle les paraffines continuent de s'écouler [15]. Le point d'écoulement = le point de congélation + 3°C

##### I.2.4.5. Point de fusion

La température à laquelle les paraffines changent de l'état solide au liquide. Au point de fusion, la phase solide et liquide est en équilibre. Les points de fusion des paraffines normales augmentent avec le nombre d'atomes de carbone comme pour le point d'ébullition [15].

##### I.2.4.6. Densité

Le rapport de la masse volumique de la substance à une température donnée sur la masse volumique d'un fluide de référence (généralement on se réfère à l'eau) dans des conditions de T et de P.

$$d = \frac{\rho_{\text{de l'huile à } T}}{\rho_{\text{de l'eau à } 4^{\circ}\text{C}}} \quad (\text{I.4})$$

Tableau I.3. Propriétés physique des hydrocarbures.

| Produits  | Formule générale               | Masse moléculaire (g/mole) | Température d'ébullition (°C) | Densité d <sup>15</sup> | Température de congélation (K) |
|-----------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Méthane   | CH <sub>4</sub>                | 16.00                      | -161.5                        | 0.260                   | ---                            |
| Ethane    | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 30.1                       | -88.6                         | 0.377                   | 90.35                          |
| Propane   | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 44.1                       | -42.1                         | 0.508                   | 85.47                          |
| n-Butane  | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 58.1                       | -0.5                          | 0.585                   | 134.86                         |
| Isobutane | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 58.1                       | -11.7                         | 0.563                   | 113.54                         |
| n-Pentane | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> | 72.2                       | +36.1                         | 0.631                   | 143.42                         |
| n-Heptane | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> | 100.2                      | +98.4                         | 0.688                   | 182.57                         |

#### I.2.4.7. Viscosité

La viscosité est généralement définie comme étant la caractéristique de la résistance à l'écoulement d'un fluide. Elle augmente avec le nombre d'atomes du carbone dans les paraffines [16].

#### I.2.4.8. Facteur de caractérisation K<sub>UOP</sub>

C'est un facteur qui a été créé pour classer les pétroles bruts selon la prédominance d'une famille chimique, il est lié à la température d'ébullition de l'huile avec :

$$K_{UOP} = \frac{(T/1.8)^{\frac{1}{3}}}{S} \quad (I.5)$$

La connaissance du facteur de caractérisation K<sub>UOP</sub> permet de situer les huiles pétrolières :

- K<sub>UOP</sub> = 13, pour les paraffines normales et iso.
- K<sub>UOP</sub> = 12, pour les hydrocarbures où le poids relatif des chaînes et cycles sont équivalents.
- K<sub>UOP</sub> = 11, pour les aromatiques et les naphthéniques légèrement substitués.
- K<sub>UOP</sub> = 10, pour les aromatiques [7].

#### I.2.4.9. Solubilité

C'est la capacité d'une paraffine à se dissoudre dans le pétrole ; elle varie selon les origines des différentes cires paraffiniques et on peut affirmer, comme règle générale qu'elle augmente dans tous les solvants avec la diminution du point de fusion.

### I.2.5. Mécanismes de cristallisation des paraffines

La cristallisation des paraffines est gouvernée par trois phénomènes, la nucléation, l'agglomération et la croissance.

#### I.2.5.1. La nucléation

C'est la formation initiale de germes cristallins dans une solution (appelée parfois germination), on distingue [17] :

- **Nucléation primaire** : La nucléation primaire contiendra la nucléation homogène qui est la formation spontanée de germes dans un liquide clair et la nucléation hétérogène qui est la formation spontanée de germes dans un liquide contenant des impuretés susceptibles d'initier la formation de germes.
- **Nucléation secondaire** : La nucléation secondaire est la présence de cristaux de même nature que celles des futurs noyaux. Cette nucléation se produit, provoquée soit par contact entre cristaux existants, soit par contact entre cristaux et parois internes, ou système d'agitation.

#### I.2.5.2. La croissance

L'étape suivante est la croissance des cristaux, dont la masse transporte le soluté dans la direction des noyaux qui se forment lors du processus de nucléation. Ces cristaux augmentent en taille avec l'ajout progressif d'atomes [17].

#### I.2.5.3. Agglomération

Lorsque le produit est refroidi à une température inférieure à sa température de cristallisation, la taille des cristaux grandit en modifiant considérablement le comportement rhéologique de la solution. Finalement, les cristaux de paraffines s'agglomèrent et forment un dépôt [17].

### I.2.6. Mécanismes de déposition

La déposition des paraffines est réalisée par différents mécanismes à savoir:

#### I.2.6.1. Diffusion moléculaire

On suppose que, pour l'écoulement du pétrole brut il y a une distribution uniforme des profils de vitesse, de température et de concentration dans le tuyau. Dans un pipeline sous-marin où les parois sont refroidies en dessous du point de trouble, il y aura un gradient de température et la cristallisation de paraffines se produira dans les régions plus froides les plus proches de la paroi. La solubilité de paraffines diminuant avec la température, il y aura

également un gradient de concentration établi par le gradient de température à l'intérieur du pipeline, avec les régions plus froides proches de la paroi ayant la plus faible concentration de paraffines dans la phase liquide. C'est ce qui entraîne la diffusion moléculaire du fluide vers les parois du pipeline comme le montre la Figure I.3 [18]. La diffusion moléculaire est représentée par l'équation :

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D_f \times A \times \frac{\partial C}{\partial y} \quad (\text{I.6})$$

Avec :

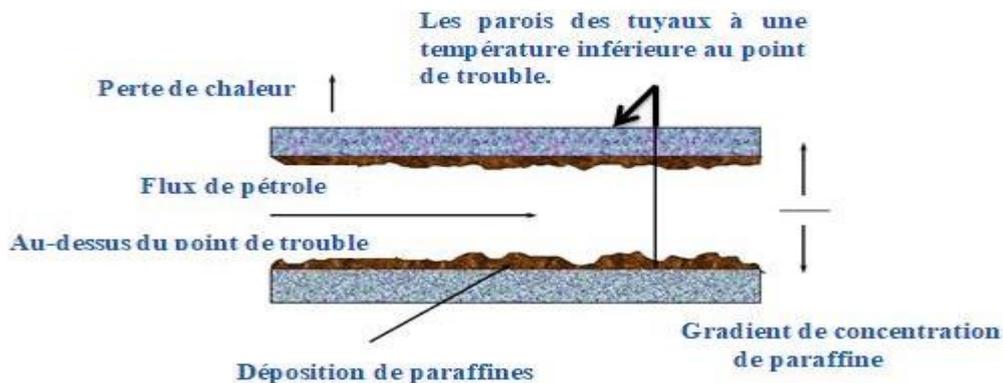
$D_f$  : représente le coefficient de diffusion moléculaire,

$A$  : est la surface disponible,

$G$  : le dépôt solide total par diffusion moléculaire,

$C$  : est la concentration de paraffines dans l'huile,

$\frac{\partial C}{\partial y}$  : est le gradient de concentration.



**Figure I.3.** Représentation schématique du mécanisme de la diffusion moléculaire.

### I.2.6.2. Dispersion par cisaillement

Dans le cas de petites particules solides en suspension dans un liquide en écoulement laminaire, les particules ont tendance à se déplacer dans la direction du liquide environnant. Cependant, des champs de vitesse mutuellement induits sont créés et facilitent les mouvements dans les directions transversales. Dans de tels écoulements, la vitesse des particules est égale à la vitesse de ligne de courant au centre, et les particules tournent avec une vitesse angulaire équivalente à la moitié du taux de cisaillement. Les particules en rotation impriment un mouvement circulatoire à la couche de liquide adjacente à la particule. La force de traînée exercée par le liquide en rotation sur les particules voisines provoque de grands

déplacements temporaires [18, 19]. Ce phénomène est appelé dispersion par cisaillement, et est illustré par la formule suivante :

$$D_s = \frac{d^2 \times \gamma \times C}{10} \quad (\text{I.7})$$

Où :

$D_s$  : représente le coefficient de dispersion par cisaillement,

$d$  : est le diamètre de la particule,

$\gamma$  : est le taux de cisaillement de l'huile,

$C$  : est la concentration de paraffines hors de la solution au niveau de la paroi.

### I.2.6.3. Diffusion brownienne

Le mouvement brownien facilite le transport latéral des particules de paraffines déjà précipitées. Lorsque les molécules d'huile thermiquement excitées entrent en collision avec les petits cristaux de paraffine solide déjà précipités, des mouvements browniens de cristaux de paraffine se créent et, avec le gradient de concentration, entraînent un transport net de ces particules vers les parois du pipeline [20].

L'équation ci-dessous montre la diffusion brownienne:

$$D_B = \frac{R \times T}{6\pi \times \mu \times d \times N} \quad (\text{I.8})$$

$D_B$  : représente le coefficient de diffusion brownienne,

$T$  : est la température,  $d$  le diamètre de la particule,

$\mu$  : la viscosité dynamique,

$R$  : la constante de gaz,

$N$  : le nombre d'Avogadro.

### I.2.6.4. Décantation par gravité

La sédimentation par gravité se produit lorsqu'une particule plus lourde se dépose à cause de la force de gravité de la terre. Les particules de paraffines sont plus denses que le fluide environnant et commenceront à se déposer dans des conditions stagnantes. Dans des conditions d'écoulement, en particulier dans des conditions turbulentes, lorsque les particules se déposent, l'écoulement peut entraîner le retour des particules de paraffines déposées dans la masse. La sédimentation par gravité des particules de paraffines n'est pas considérée comme jouant un rôle important dans leur déposition [21].

### **I.2.7. Problèmes de déposition des paraffines**

Les problèmes reliés à la cristallisation et la déposition de paraffines pendant la production et le transport du brut causent la perte de milliards d'euros et ceci à cause de :

#### **I.2.7.1. Augmentation de la viscosité et pertes de pression**

La viscosité élevée et le dépôt de paraffines sur les surfaces des tuyaux sont les principales causes des pressions élevées dans les conduites, en plus du comportement turbulent de l'écoulement. La cristallisation de paraffines augmente soudainement la viscosité du brut. En raison de la tendance à la gélification des cristallites de paraffines, leur présence augmente les forces cohésives et adhésives. Il en résulte une augmentation de la viscosité et des pertes de pression, ce qui entraîne une réduction de la capacité effective de la ligne. Parfois, la pression de pompage peut augmenter au-delà des limites du système, et le transport du brut est arrêté. Ces pertes de pression à travers le tubage entraînent des débits faibles dans le puits, ce qui rend les conditions de dépôt de paraffines plus favorables, diminuant ainsi lentement le débit jusqu'à son arrêt [25].

#### **I.2.7.2. Dépôt de cristallites de paraffines sur les surfaces**

Lorsque la température de l'huile passe en dessous du point de trouble, les cristaux de paraffines commencent à précipiter. Ces cristaux se déposent à la surface des tubes, des conduites d'écoulement, du fond des réservoirs, de l'équipement de traitement et des assemblages à ventouse. Les paraffines peuvent se déposer même si l'huile est à une température supérieure à son point de trouble. Cela se produit en raison d'une différence de température entre l'huile et la surface extérieure de la conduite. L'huile située près de la paroi de la conduite peut avoir une température inférieure à son point de trouble, et la cristallisation de paraffines se produit [1].

### **I.2.8. Paramètres influençant la déposition de paraffines**

Plusieurs facteurs contribuent à la déposition des paraffines. Lorsqu'ils sont présents dans le milieu qui contient des paraffines, ces facteurs agissent tous ensemble et donc il est un peu difficile de savoir le rôle de chacun et aussi d'éliminer sa valeur critique au-delà de laquelle le dépôt de paraffines se favorise. Parmi ces paramètres on peut citer :

#### **I.2.8.1. Composition du brut**

Les différents paramètres relatifs à la composition de pétrole brut pouvant favorisé la formation des dépôts de paraffines sont :

- **La teneur en paraffines** : C'est le paramètre le plus dominant.
- **La teneur en asphaltènes** : Leur présence permet de maintenir en suspension les particules et empêche le grossissement des cristaux en s'adsorbant à leur surface périphérique.
- **La teneur en légers** : Son augmentation diminue la viscosité et donc retarde la diffusion des molécules cristallisables.

#### **I.2.8.2. Vitesse d'écoulement**

Les paraffines qui se déposent à des vitesses d'écoulement plus élevées sont plus dures et plus compactes. En d'autres termes, seuls les cristaux et les amas de cristaux capables de se fixer fermement à la surface, avec une bonne cohésion entre eux, ne seront pas retirés du dépôt. Le dépôt de paraffines s'avère problématique dans les puits à faible débit. Les faibles débits affectent le dépôt de paraffines principalement en raison du temps de résidence plus long que celui du pétrole dans le tubing. Ce temps de séjour plus long permet une plus grande perte de chaleur et conduit à une température plus basse de l'huile, ce qui conduit à la précipitation et au dépôt de paraffines [22].

#### **I.2.8.3. Température différentielle et vitesse de refroidissement**

En plus de la vitesse de refroidissement, la différence de température entre la masse de la solution et la surface froide est un autre facteur pour la déposition de paraffines. Le dépôt de paraffines augmente avec l'augmentation de la différence de température entre le point de trouble de la solution et la surface froide. Le dépôt de paraffines ne se produit que lorsque la température de la surface est inférieure à la température de la solution et au point de trouble de la solution [23].

#### **I.2.8.4. Propriétés de la surface**

Il est évident que pendant le dépôt, les cristaux de paraffines adhèrent à la surface de la conduite. Le dépôt de paraffines peut donc également être fonction des propriétés de la surface. La présence de certains films adsorbés sur une surface métallique réduirait l'adhérence de la paraffine à cette surface [24].

### **I.2.9. Méthodes de traitement**

Il existe plusieurs méthodes utilisées pour gérer le problème de déposition des paraffines. Elles peuvent être classées en deux catégories : curatives et préventives.

#### **I.2.9.1. Méthodes curatives**

Lors de leurs dépositions, les paraffines, engendrent de sérieux problèmes, différentes

méthodes curatives existent à fin de traiter ce genre de problèmes :

- **Traitement mécanique** : sont utilisés pour éliminer les dépôts de paraffines et asphaltènes des conduites d'écoulement, des tubes de production et des pipelines. Ces derniers comprennent les grattoirs à tige, les grattoirs à fil, les conduites d'écoulement et les tubages de production à fil [5].
- **Traitement thermique** : comprennent l'huilage à chaud, les réchauffeurs de fond de trou, l'eau ou la vapeur, et l'utilisation de produits chimiques libérateurs de chaleur.
  - **Huilage à chaud** : Consiste à injecter de l'huile (pétrole brut); l'eau ou KCl chaude à 100 C° pour éliminer les dépôts d'un puit. L'huilage à chaud endommage la formation et peut montrer une très faible efficacité si de gros dépôts sont accumulés [26].
  - **Réchauffeurs de fond de puits** : Le réchauffeur de fond de puit représente une source de chaleur continue qui peut être utilisée pour faire fondre les dépôts d'asphaltènes ou de paraffines dans le puit de forage ou sur le tubing pendant une période de temps après laquelle le matériau fondu peut être pompé vers la surface avec la production de pétrole. Cette technique est limitée par l'économie, la maintenance, le coût du système de chauffage et la disponibilité de l'énergie électrique [27, 28].
  - **Utilisation de produits chimiques libérant de la chaleur** : Ce procédé consiste à pomper vers le bas un mélange de concentrations équimolaires de chlorure d'ammonium et de nitrate de sodium. Un tampon est utilisé pour retarder la réaction exothermique jusqu'à ce que le fluide atteigne le fond du trou avec une grande quantité d'azote gazeux.

### I.2.9.2. Les traitements chimiques

Les traitements chimiques se répartissent en quatre catégories :

- **Traitement aux solvants** : Les solvants (tels que le toluène et le xylène) sont généralement utilisés pour dissoudre les dépôts d'asphaltènes/paraffines [26, 29].
- **Dispersants de paraffine** : Les "dispersants" sont utilisés pour fragmenter les dépôts de paraffine en particules beaucoup plus petites qui peuvent être réabsorbées par le flux d'huile. Les dispersants agissent en présence d'eau par des méthodes d'humidification par lesquelles les particules de paraffines et l'eau mouillent les tubes et les conduites d'écoulement pour empêcher le processus de dépôt [26, 28].
- **Détergents de paraffines ou d'asphaltènes** : Les "détergents" sont une classe d'agents tensioactifs. Ils sont utilisés pour briser les dépôts d'asphaltènes et de paraffines et les empêcher de se ré-agglomérer [26, 30].

- **Modificateur de cristaux** : Ce sont des polymères utilisés pour modifier la croissance des cristaux de paraffines en perturbant la nucléation, la cristallisation ou la modification des cristaux de paraffines [26].

### I.2.9.3. Traitements divers

Ces traitements comprennent :

- **Traitement par bactéries** : Les bactéries sont mélangées avec le biocatalyseur. De plus, un biocide est utilisé pour contrôler la croissance des bactéries sulfato- réductrices (SRB). Il est important de montrer que le traitement des bactéries est limité aux puits produisant de l'eau [27].

- **Techniques de production et modifications des installations pour réduire les dépôts** : La manipulation de la technique de production peut aider à réduire le dépôt de paraffines. On recommande un écoulement turbulent qui tend à réduire les taux de dépôt de paraffines dans la plupart des cas.

- **Combinaison de deux ou plusieurs traitements** : De nombreux problèmes de dépôt d'asphaltènes (ou de paraffines) nécessitent l'utilisation d'une combinaison de deux (ou plus) des méthodes précédentes pour obtenir la solution.

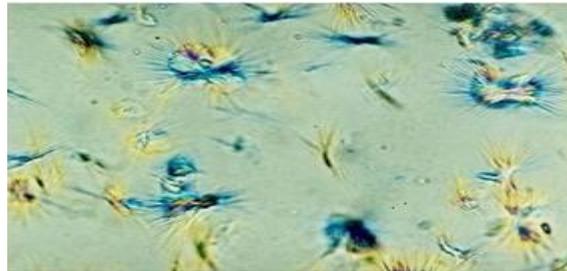
### I.2.9.4. Méthodes préventives

La manière la plus efficace de traiter le problème du dépôt de paraffines dans les pipelines de pétrole brut serait d'empêcher qu'il ne se produise en premier lieu. Les méthodes préventives sont appliquées avant que la déposition des paraffines ne soit initiée, on site parmi les différentes méthodes de prévention :

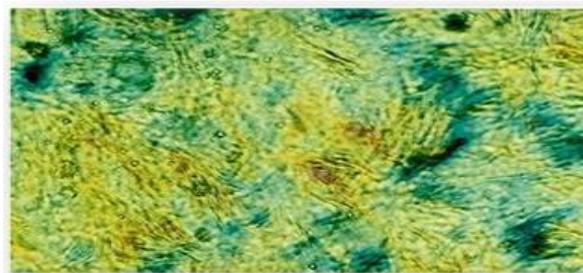
- **Utilisation d'un échangeur de chaleur à haut cisaillement L** : L'utilisation d'une source de pression supplémentaire pour augmenter la vitesse du flux d'huile à travers un échangeur de chaleur afin que les solides soient rapidement formés et arrachés de la paroi par l'effet de cisaillement de la vitesse extrêmement élevée atteinte. En principe, l'utilisation d'une vitesse élevée impliquerait une augmentation de la taille de l'échangeur de chaleur car le temps de transfert de la chaleur est réduit par les débits élevés [31].

- **Ajout d'additifs chimiques** : Les additifs chimiques ont pour rôle de retarder la formation des dépôts de paraffines. Pour qu'il soit efficace, un additif chimique doit posséder les caractéristiques suivantes : un pouvoir de mouillabilité, de solubilité et de dispersion [32].

- **Revêtement en tubes :** Les conduites en plastique réduisent le taux de déposition de la paraffine et empêche aussi la corrosion. La déposition de la paraffine sur des surfaces en plastique est beaucoup plus lente que sur l'acier, mais une fois que cette dernière se recouvre d'une couche de paraffine, elle doit être nettoyée afin d'empêcher l'accumulation des dépôts [31].
- **Les inhibiteurs :** Les inhibiteurs de paraffines sont connus pour avoir un effet sur l'abaissement du point d'écoulement, de la viscosité, du WAT et de la vitesse de dépôt de paraffine de l'huile. Trois types d'inhibiteurs chimiques existent, à savoir: le dispersant de paraffine, l'abaisseur de point d'écoulement (PPD) et le modificateur de cristaux de paraffine.
  - **Les dispersants de paraffines :** Les dispersants de paraffine sont un groupe d'agents tensioactifs qui s'adsorbent sur les surfaces des parois des tuyaux et diminuent l'adhérence de la paraffine soit en modifiant la mouillabilité de la paroi du tuyau, soit en formant une couche mince où les cristaux de paraffine se détachent facilement. Il convient de noter que l'efficacité du dispersant de paraffine est limitée lorsqu'il n'est pas utilisé avec un agent polymère améliorant l'écoulement. Il est rapporté qu'un dispersant de paraffine fonctionne extrêmement bien avec un agent polymère d'amélioration de l'écoulement en raison de sa caractéristique d'empêcher les paraffines de se déposer à la surface de la paroi du tuyau [33].



**Figure I.4.** Cristaux de paraffines après l'utilisation du modificateur de cristaux.



**Figure I.5.** Cristaux de paraffines avant utilisation d'un modificateur de cristaux.

- **Dépresseur de point d'écoulement (PPD) :** Les PPD diminuent les températures du point d'écoulement du pétrole brut et affaiblissent ensuite la structure solide du dépôt de paraffines, ce qui permet d'enlever facilement le dépôt par force de cisaillement. Il convient de noter que la diminution du PPD du pétrole brut ne reflète pas la diminution du WAT du pétrole brut, car les PPD n'inhibent pas la cristallisation des cristaux de paraffine mais plutôt la croissance des cristaux de paraffine. La différence entre le PPD et le dispersant de paraffine est que ce dernier s'adsorbe dans le cristal de paraffine et empêche les molécules de paraffines de continuer à adhérer [34].
- **Modificateur de cristaux:** Le modificateur de cristaux de paraffine peut s'incorporer aux cristaux de paraffine pendant le processus de nucléation et modifier la croissance et les caractéristiques de surface des cristaux, les amenant à se réassembler en agrégats de type micelle (Figures I.5 et I.6). Cela forme des noyaux plus sous-critiques et réduit les propriétés de sursaturation du pétrole brut. Par la suite, des cristaux de paraffine plus petits se forment et restent stables dans la phase huileuse ; le modificateur de cristaux de paraffine contribue également à réduire la tendance des cristaux de paraffine à former un réseau tridimensionnel, réduisant ainsi le point d'écoulement et la viscosité de l'huile [35].

#### I.2.10. Paramètres régissant la sélection des inhibiteurs de paraffines

La conception et la sélection d'un inhibiteur de paraffines adapté à un pétrole brut spécifique sont impératives pour garantir l'écoulement à long terme. Plusieurs paramètres doivent être pris en considération pour la sélection d'inhibiteur tels que :

##### I.2.10.1. Régimes d'écoulement

La variation des régimes d'écoulement affecte les gradients thermiques et joue un rôle essentiel dans le comportement de dépôt ainsi que dans les performances d'inhibition des paraffines. Les deux principaux régimes d'écoulement impliqués dans le comportement du fluide du pétrole brut sont l'écoulement laminaire et l'écoulement turbulent. Un dépôt de paraffines dans des conditions d'écoulement laminaire entraînerait le dépôt d'un solide à faible teneur en paraffine. Dans un écoulement turbulent, le solide aura une haute teneur en paraffine. En général, le régime d'écoulement dans l'oléoduc de pétrole brut doit être pris en compte lors du choix des inhibiteurs chimiques [36].

### **I.2.10.2. Température**

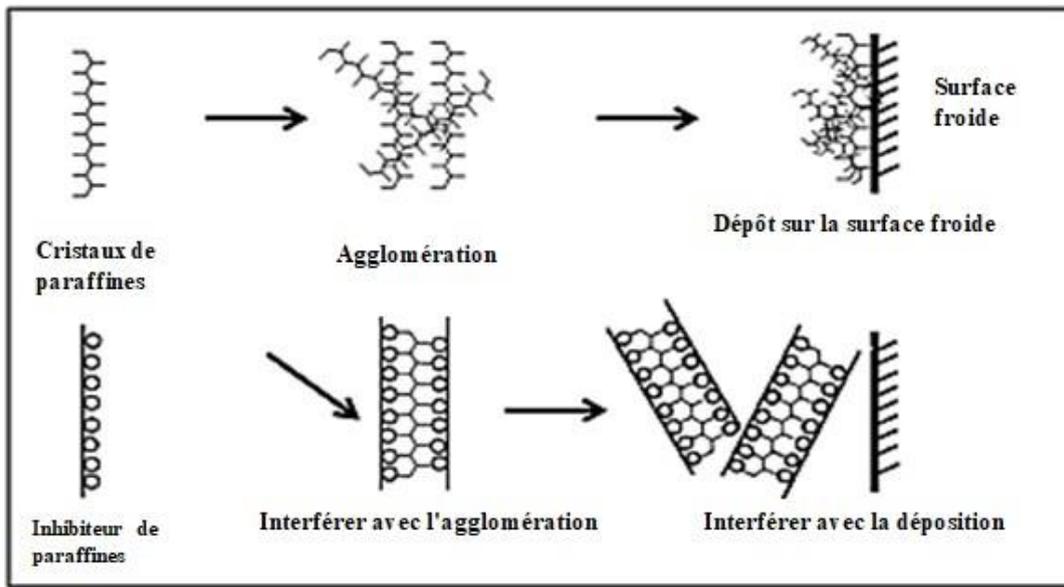
La performance d'un inhibiteur chimique dépend de la température. Lorsque la température augmente, la masse de paraffine déposée diminue tandis que le nombre critique du carbone augmente. Le nombre critique de carbone détermine la dureté du dépôt de paraffines. Plus les paraffines déposées sont dures, plus la concentration d'inhibiteur chimique requise est élevée. Par conséquent, il convient d'envisager des conditions de température de fonctionnement appropriées pendant l'injection des inhibiteurs chimiques afin de réduire le dépôt de paraffines ainsi que l'indice de carbone critique [37].

### **I.2.10.3. Teneur en paraffines**

Elle détermine la quantité ainsi que l'épaisseur des paraffines qui sera déposées. Diverses recherches ont montré qu'environ 2 % en poids de paraffines sont suffisants pour provoquer la gélification d'un pétrole brut. Plus la teneur en paraffines du pétrole brut est élevée, plus le point d'écoulement du pétrole brut est élevé. Cela ne signifie pas qu'une concentration plus élevée d'inhibiteur chimique soit nécessaire pour réduire le point d'écoulement ; cependant, certains auteurs ont conclu de leurs recherches que l'interaction de la structure moléculaire de l'inhibiteur chimique et des cristaux de paraffines est un facteur plus important qui dicte la quantité d'inhibiteur chimique nécessaire pour inhiber le dépôt de paraffines [38].

### **I.2.10.4. Structure moléculaire des inhibiteurs**

La plupart des inhibiteurs chimiques sont des polymères dotés d'un squelette et d'une chaîne pendante hydrocarbonée qui interagit avec la molécule de paraffines dans le pétrole brut et inhibe l'agglomération de grandes structures cristallines de paraffines (Figure II.7). Cela vient s'ajouter à la liste des facteurs qui influencent les performances des inhibiteurs chimiques : le squelette du polymère, la longueur de la chaîne pendante hydrocarbonée et le poids moléculaire. Un polymère court et de faible poids moléculaire peut ne pas avoir le volume moléculaire nécessaire pour interrompre la co-cristallisation des cristaux de paraffines, tandis qu'un polymère long et de poids moléculaire élevé peut être insoluble ou interagir avec lui-même et non avec la molécule de cire dans le pétrole brut. En outre, la solubilité du polymère dans le pétrole brut peut être limitée, ce qui induit une cristallisation des paraffines et augmente le point d'écoulement du pétrole brut [39].



**Figure I.6.** Présentation schématique de l'influence d'un inhibiteur de paraffines sur la déposition de paraffines.

# **Chapitre II :**

# **Matériels et méthodes**

## **Chapitre II : Matériels et méthodes**

### **II.1. Introduction**

Au-delà la perte naturelle de pression des réservoirs, le dépôt de paraffines a également entraîné une baisse de la production de pétrole brut dans certains champs en Algérie. Bien que le pétrole de ce champ contienne de faibles niveaux de paraffines cristallisables, il a tendance à former des dépôts paraffiniques dans les installations de production dans des conditions critiques favorisant la formation de tels dépôts organiques.

Dans ce chapitre, nous avons sélectionné trois pétroles (A, B et C) provenant des champs algériens qui a souffert de dépôts de paraffine pendant l'hiver, entraînant une perturbation importante de la production pétrolière dans ces champs.

À cette fin, le pétrole récupéré des champs a été caractérisé et l'inhibition des dépôts de paraffine a été étudiée en testant l'efficacité d'inhibiteur commercial et de solvants topiques à différentes concentrations dans des conditions réelles l'exploitation.

### **II.2. Présentation de SONATRACH :**

#### **II.2.1. Historique : (création, nationalisation)**

Consciente du rôle que devait jouer les hydrocarbures dans la construction du pays, l'Algérie a décidé de prendre en main ce secteur.

L'état se devait par conséquent, de manifester directement son intervention avec d'autant plus d'urgences que les sociétés étrangères installées au Sahara plafonnaient la production à 26 millions de tonnes par an, les compagnies soucieuses seulement d'accroître de manière optimale leurs profits, n'avaient aucune d'investir de nouveaux oléoducs qui auraient permis une production supérieure à la mesure des possibilités des gisements.

C'est dans ces circonstances que fut le décret N°36-49 le 31 Déc 1963, paru au journal officiel du 10 Jan 1964, portant agrément de création de la **Société Nationale de Transport et de Commercialisation des Hydrocarbures <<SONATRACH>>**

#### **II.2.2. Missions de SONATRACH :**

La société SONATRACH a acquis et développé un savoir-faire non négligeable, elle se présente actuellement sans l'aspect d'une entreprise intégrée intervenant directement dans l'ensemble des activités du secteur des hydrocarbures, elle est chargée de :

- 1) L'exécution de toutes les opérations relatives à la prospection et l'exploration des hydrocarbures.
- 2) L'exploitation et le développement des gisements de pétrole et de gaz naturel.
- 3) La construction, l'exploitation industrielle et commerciale de tous les moyens de transport d'hydrocarbures par voie terrestre.
- 4) Le traitement et la transformation des hydrocarbures et des produits dérivés.
- 5) L'approvisionnement des hydrocarbures et des produits dérivés du marché national et international.

### **II.2.3. Les activités de SONATRACH :**

#### **❖ L'exploration :**

L'exploration pétrolière est basée sur une bonne maîtrise de la géologie et de la géophysique.

#### **❖ Le forage :**

Le forage est l'ensemble d'opérations qui consistent à pénétrer dans le sous-sol à l'aide d'outils appropriés pour des études géologiques ou pour l'extraction de fluides contenus dans les terrains traversés, soit qu'il s'agisse d'un forage sur la terre ferme (on-shore) ou en mer (off-shore).

#### **❖ La production :**

Après sa découverte, un gisement d'hydrocarbures doit être développé et exploité de façon optimale, avec des études de géologie, géophysique et de la géométrie de l'accumulation des hydrocarbures.

#### **❖ Le transport par canalisation :**

Le transport par canalisation est une importante activité de service au sein de l'entreprise, à chaque fois, la structure en charge de cette activité doit veiller à la satisfaction des besoins nationaux exprimés par SONALGAZ et les autres unités du secteur aux différents points d'approvisionnement du réseau.

**II.2.4. Division Laboratoires :**

La division Laboratoires DLAB (Ex-CRD) a été créée en 1973 à Dar El Beida, et a été installée à Boumèrdes en 1975, cette structure est devenue un outil scientifique et technique indispensable pour les structures opérationnelles de la SONATRACH, aussi bien en amont qu'en aval du domaine pétrolier .

La DLAB comprend quatre (04) directions opérationnelles, deux (02) directions et trois (03) départements fonctionnels. Hormis la direction laboratoires et cartothèque centrale qui se trouve à Hassi messaoud, les autres structures de DLAB sont basées à Boumèrdes. Ses missions se situent dans le cadre général de la recherche, de l'exploitation et de développement des gisements d'hydrocarbures et sont résumées dans les points suivants :

- ✓ Développer et promouvoir la recherche et développement avec la participation de l'entreprise concernée.
- ✓ La performance des services d'analyse, d'expérimentation, la recherche et développement des études liées à l'exploration, la production des hydrocarbures ainsi que le transport de gaz naturel liquéfié.
- ✓ Fournir le support et l'évaluation scientifiques pour la résolution des problèmes qui nécessitent des études et analyses plus particulièrement pour les travaux et le suivi géologique.
- ✓ Intervention à tous les niveaux en commençant du forage jusqu'au client demandeur de service.

La DLAB est structurée d'une part de trois 03 directions opérationnelles : Gisement ; Géologie et Assistance aux unités industrielles (AUI)

ET Deux directions fonctionnels et 05 départements :

- Direction gestion du personnel et Moyens ;
- Direction finances et ;
- Département technologies de l'informatique ;
- Département Juridique
- Département HSE ;
- Département technique ;
- Département assistant sureté interne.

**II.2.4.1. Direction gisement :** Dans la direction gisement, la détermination des propriétés géo-mécanique et pétro-physique des roches réservoirs est réalisée pour satisfaire un besoin d'exploration des gisements d'hydrocarbures.

Les paramètres thermodynamiques des fluides et d'étude des interfaces et de simulation sont nécessaires à une meilleure exploitation. Cette direction comporte trois départements :

- Département études thermodynamiques ;
- Département caractérisation des réservoirs ;
- Département caractérisation produits pétroliers stabilisés.

**II.2.4.2. Département étude thermodynamique :** est composé de trois services :

❖ **Service PVT et miscibilité :**

Avec ses laboratoires d'expérimentation et d'études, ce service permet :

- La supervision et la réalisation des échantillonnages des fluides pétroliers ;
- La réalisation des études thermodynamique conventionnelles et spéciales (études PVT, études de miscibilité) ;
- La réalisation des études sur le gisement de gaz à condensat et la détermination de leur évolution en matière de richesse en produits condensables ;
- L'étude des fluides de gisement et leur caractérisation thermodynamique pour la définition et le dimensionnement des installations de surfaces.

❖ **Service analyses chromatographiques :**

Les missions principales de ce service :

- Analyse compositionnelle des gaz et liquides ;
- Composition des fluides de gisement jusqu'à C<sub>n+</sub> (C<sub>30+</sub>) ;
- Composition des gaz jusqu'à C<sub>n+</sub>(C<sub>40+</sub>) ;
- Analyse détaillée des hydrocarbures dans les fractions pétrolières de type essence et en famille d'hydrocarbure (paraffine, iso-paraffine, Nafta et aromatique) ;
- Détermination de la nature d'un produit pétrolier ou de synthèse par rapport à un référentiel de la base de données de l'équipement par couplage Gc/Ms ;
- Détermination des teneurs en H<sub>2</sub>S, en hélium, en eau, en oxygène dans le gaz

**❖ Service flow assurance :**

Les missions principales de ce service :

- Les problèmes d'arrêts et redémarrage des champs ;
- Control des dépôts d'hydrates, de paraffines et des asphaltènes dans les conditions de température et de pression ;
- Réaliser des études thermodynamiques sur des effluents de fond
- Réaliser des études sur la stabilité des asphaltènes et paraffines dans des conditions thermodynamiques
- Réaliser des études de compatibilité des produits chimiques injectés et de la compatibilité des effluents pétroliers liquides dans des conditions de production et en dynamique test.

**II.3. Caractérisation des bruts**

La composition chimique, les propriétés physicochimiques telles que la densité, la viscosité, la BSW, la teneur en asphaltènes, paraffines cristallisables et paraffines déposées ont été déterminée pour l'huile étudiée. Cependant, le dépôt a été caractérisé par l'identification de sa nature et son origine.

**II.3.1. Composition chimique de l'huile**

On détermine la composition chimique de l'huile qu'on veut étudier par la chromatographie en phase gazeuse (CPG), c'est une méthode physique qui permet de séparer les constituants d'un mélange gazeux par suite d'équilibres entre une phase mobile gazeuse et une phase stationnaire, qui peut être liquide (partage) ou solide (adsorption).

Pour des conditions expérimentales déterminées, c'est à dire température et pression de travail, nature de colonne, la chromatographie en phase gazeuse permet une analyse qualitative et quantitative.

Le temps de rétention (durée entre le moment de l'injection et de la détection) est caractéristique d'un composé ; il permet ainsi une analyse qualitative.

La surface du pic obtenu lors de l'analyse, est proportionnelle à la quantité injectée, elle

permet ainsi une analyse quantitative. La Figure II.1 représente un chromatographe. Il est constitué en première approximation de trois organes essentiels :

- ✚ **L'injecteur** : Il permet d'introduire un liquide qui doit être vaporisé instantanément avant d'être transféré dans la colonne. A l'aide d'une seringue hypodermique de petite capacité, on pique au travers du septum, afin que l'extrémité de l'aiguille arrive au-dessous du niveau de l'arrivée du gaz porteur, puis on pousse le piston pour réaliser l'injection.
- ✚ **La colonne** : c'est l'organe principal. Elle est constituée d'un tube généralement métallique de diamètre intérieur de l'ordre du millimètre. Ce tube contient la phase stationnaire constituée par un liquide adsorbant fixé sur un solide inerte.
- ✚ **Le détecteur** : Le détecteur utilisé est celui à ionisation de flamme. Son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent apporté par de l'azote (gaz vecteur). Sous l'effet d'un champ électrostatique, il se forme des ions carbonés de charge positive qui sont précipités sur une électrode où ils créent un courant d'ionisation que l'on amplifie grâce à un électromètre amplificateur.

Sur un enregistreur, on obtient par conséquent un signal proportionnel au débit masse du soluté dans le détecteur.



**Figure II.1.** Chromatographe (CPG).

### II.3.1.1. Conditions de manipulation

Certains réglages sont constants pendant toute la manipulation, soient :

- Pression [KPa] : Entrée avant He 75 KPa
- Type de détecteur : FID
- Débit : Front FID : H2 : 35 ml/min
- Air : 350 ml/min
- Arrière FID : H2 : 35 ml/min

- Température : Four : 35°C
- Entrée avant : 80°C
- Détection avant : 300°C
- Détecteur arrière : 300°C

### **II.3.1.2. Détermination de la teneur en fraction lourdes**

La teneur en fractions lourdes est déterminée par la mesure de la quantité d'asphaltènes et de paraffines présente dans l'échantillon de pétrole brut selon les normes : **NF T 60-115** et **UOP 46-64**, respectivement. Ce sont des méthodes basées sur une dissolution de l'échantillon contenant les paraffines dans l'éther de pétrole et une extraction en utilisant l'acétone. La récupération des paraffines se fait par une filtration sous vide sur un filtre spécifique.

#### **Mode opératoire de la détermination de la teneur de paraffines**

- Peser 5g de l'huile dans un bécher (M2).
- Ajouter environ 35cm<sup>3</sup> d'éther de pétrole et remuer avec une tringle jusqu'à dissolution de l'échantillon.
- Ajouter environ 110cm<sup>3</sup> d'acétone et agiter jusqu'à homogénéisation
- Placer l'échantillon dans un bain à la température de -20°C pendant 2h.
- Filtrer sous vide l'échantillon, en le versant dans l'entonnoir filtrant lentement (filtre de type whatman N°934) en s'aidant de la tige. La filtration doit être faite directement à la sortie du bécher du bain.
- Au cours de la filtration faire dissoudre les dépôts sur les parois de la tringle et du bécher par les solvants cités ci-dessus ;
- Déconnecter le vide, enlever le filtre avec une pince, et dissoudre le gâteau avec le toluène dans un bécher préalablement pesé.
- Evaporer le toluène dans un bain maré.
- Mettre le bécher dans un dessiccateur jusqu'à atteindre un poids constant.
- Peser et calculer la teneur en paraffines (M1)

Par différence de poids avec le bécher vide, on détermine le pourcentage de paraffines contenu dans l'huile.

$$A (m/m) = (M1/M2) \times 100 \quad (II.1)$$

Avec :

M1 : Poids des paraffines extraites.

M2 : Poids de la prise d'essai d'huile.



Figure II.2. Les paraffines déposées sur les papiers filtres.

#### Mode opératoire de la détermination de la teneur d'asphaltènes

- Peser 10 g de la prise d'essai (M2), et l'introduire dans un ballon de 500ml.
- Ajouter 300 ml de n-heptane, et faire bouillir le mélange à reflux pendant 2h.
- Laisser refroidir, puis enlever le ballon et le placer dans l'obscurité pendant 2h.
- Sans agitation, filtrer le liquide à travers un papier filtre.
- Finalement, rincer le ballon avec du n-heptane à chaud et verser le liquide du rinçage sur le filtre.
- On procède à l'élimination des paraffines en plaçant le filtre précédant dans un extracteur en utilisant une fiole dans laquelle on verse 50ml de n-heptane, puis faire bouillir jusqu'à ce que les gouttes d'heptane ne laissent aucun résidu par évaporation sur un verre de montre.
- Puis, on procède à l'extraction des asphaltènes après élimination des paraffines en suivant les étapes suivantes :
  - Remplir une fiole avec 30 à 60 ml de toluène, et remettre en marche le chauffage à reflux jusqu'à dissolution de la totalité des asphaltènes retenus dans le filtre ;
  - Verser le contenu de la fiole dans une coupelle déjà lavée, séchée et pesée.
  - Sécher le toluène de la coupelle par évaporation au bain de vapeur à pression atmosphérique (cette opération doit être effectuée sous la hotte).
  - Sécher la coupelle et son contenu dans une étuve à 100°C pendant 30minutes.
  - Placer la coupelle dans un dessiccateur jusqu'à obtention d'un poids constant (M1).

On pèse de nouveau la coupelle. Par différence de poids avec celle de la coupelle vide, on déduit la quantité d'asphaltènes extraite de la prise d'essai (A), exprimée en pourcentage massique ;

$$A \left( \frac{m}{m} \% \right) = \frac{M_1}{M_2} \times 100 \tag{II.2}$$

Avec :

M1: masse des asphaltènes extraite

M2: masse de la prise d'essai.

**II.3.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'huile**

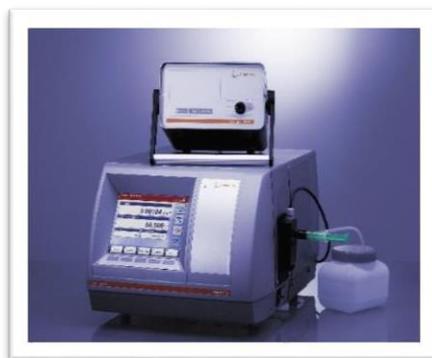
Les propriétés physico-chimiques déterminées pour l'huile analysée regroupent la masse volumique, la viscosité, le BSW, selon les normes présentées dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1.** Les différentes normes utilisées pour la caractérisation physico-chimique du pétrole brut.

| Caractéristiques | Normes utilisées |
|------------------|------------------|
| Masse volumique  | ASTM D4052-11    |
|                  | ISO1218-96       |
| Viscosité        | ASTM D445-06     |
|                  | ISO 3104-94      |
| BSW              | ASTM D96         |
|                  | ISO 9030-90      |

**II.3.2.1. La densité**

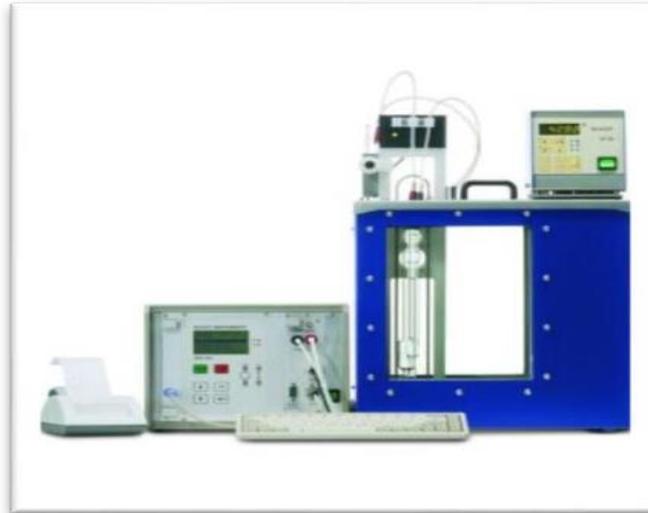
Cette méthode permet de mesurer de la période d'oscillation d'un corps soumis à sa propre masse à une fréquence donnée (Figure II.3). Elle permet de connaître le degré de stabilisation du pétrole et les pertes accidentelles des produits légers dus aux conditions de prélèvement, de stockage et de transport.



**Figure II.3.** Densimètre électronique.

### II.3.2.2. La viscosité

La viscosité est une mesure de la résistance d'un fluide au flux de cisaillement et décrit le frottement interne d'un fluide en mouvement. Le viscosimètre (Figure II.4) mesure la viscosité dynamique d'un fluide, qui est la viscosité déterminée dans des conditions de cisaillement. La viscosité est la caractéristique la plus importante par laquelle les lubrifiants automobiles et industriels sont catégorisés et conçus. Ce n'est jamais la seule caractéristique qui est prise en compte, mais c'est le plus souvent le point de départ lors de la formulation d'un lubrifiant.



**Figure II.4.** Un viscosimètre.

Le viscosimètre fait tourner une broche conique à une vitesse précise et mesure le couple nécessaire pour surmonter la résistance visqueuse au mouvement induit causée par la présence de fluide échantillon entre la broche et le récipient d'échantillon.

### II.3.2.3. Point d'écoulement (Pour Point)

Parmi les appareils de ces mesures nous donnons l'exemple de pour point (l'appareil de mesure de point d'écoulement) (Figure II.5). Cet appareil permet de mesurer le point d'écoulement donnant le point de congélation et le WAT (température de cristallisation) avec un refroidissement par le système de l'appareil, à la fin de la mesure on obtient trois valeurs à partir des trois itérations successives.

#### Manipulation de mesure de point d'écoulement

- Verser l'échantillon dans le tube à essai jusqu'au trait circulaire.
- Fermer hermétiquement le tube à essai.
- Introduire le tube après l'avoir entouré du joint placé à 25 mm au-dessus du fond.

- Maintenir le bain de refroidissement à  $-1^{\circ}\text{C}$ .
- Maintenir le tube à essai bien verticalement dans le bain.

Le but de mesurer de point d'écoulement est en hiver, les pétroles bruts ou les distillats moyens peuvent être sensibles aux basses températures qui entraînent la formation de cristaux de paraffine colmatant les pipes ou les filtres des circuits d'alimentation. Cette situation génère une perte de performance allant potentiellement jusqu'à l'arrêt des expéditions de pétrole brut ou la panne des moteurs fixes ou mobiles et des chaudières.

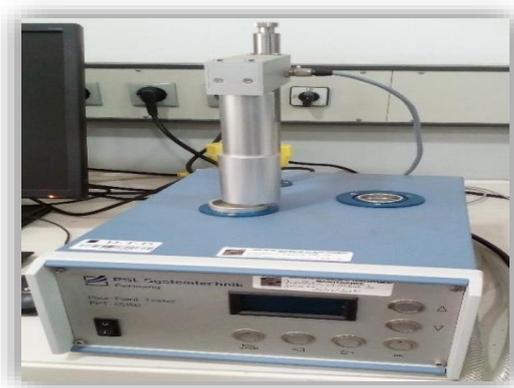


Figure II.5. Appareil de mesure Point d'écoulement.

#### II.4. Inhibition des paraffines et optimisation des ajouts d'inhibiteurs

La déposition des paraffines peut engendrer beaucoup de problèmes au cours de la production de pétrole brut, en induisant une perturbation de l'écoulement des hydrocarbures. Par conséquent, des coûts supplémentaires peuvent être enregistrés à cause de la diminution ou l'arrêt de la production dans certains cas et les opérations d'interventions pour éliminer les dépôts formés.

Cependant, le traitement chimique par l'emploi des inhibiteurs reste la méthode préventive la plus recommandée dans l'industrie pétrolière [6]. Toutefois, la mise au point des produits dispersants tels que les inhibiteurs, qui empêchent la déposition des paraffines en les maintenant en suspension dans l'huile.

Diverses techniques dans la littérature visant à évaluer l'efficacité des produits inhibiteurs de paraffines telles que la méthode de Cold Finger [40], méthode de Pour Point (point d'écoulement) [41, 42], méthode de calorimétrie différentielle à balayage [43], méthode de spectroscopie Infrarouge [43], etc.

Dans notre étude, nous avons procédé à la méthode **COLD-FINGER** (doigts froids) dont le principe est basé sur la diffusion moléculaire. Elle consiste à mesurer la quantité de

dépôt formée dans une huile exposée à des conditions de température bien déterminées, et ainsi qu'à évaluer l'efficacité d'un produit ; inhibiteur de dépôt. A cet effet, une optimisation des conditions de travail a été réalisée en déterminant la température du Finger et la durée du test optimales pour la déposition des paraffines afin de bien évaluer la performance de l'inhibiteur qui va être examiné par la suite.



**Figure II.6.** L'appareil de COLD-FINGER.

#### **II.4.1. Détermination des paramètres opératoires de déposition des paraffines par la méthode COLD-FINGER**

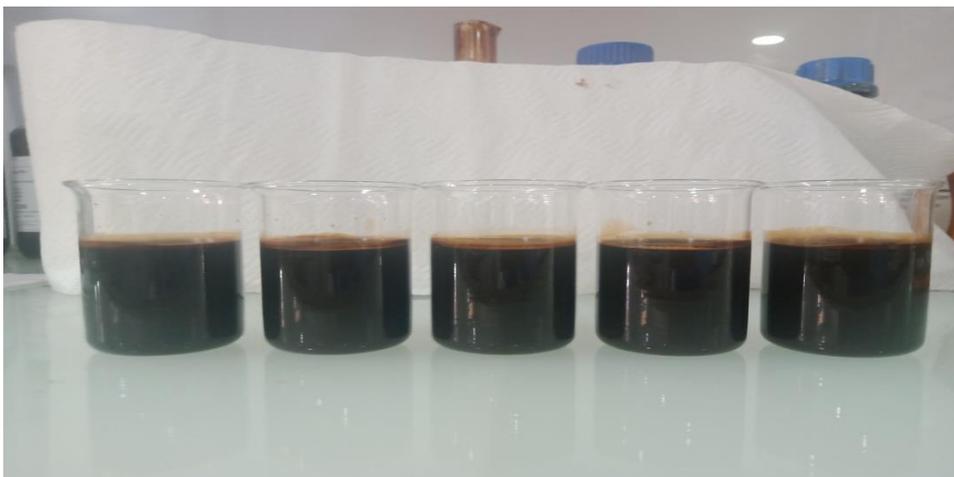
L'examen de l'efficacité des inhibiteurs de paraffines consiste tout d'abord à fixer les paramètres opératoires, du test de performance de ces produits, notamment la température et la durée de l'expérience, contre la déposition des paraffines.

- 1.** Mettre en marche le cryostat, en fixant sa température à 35°C. Attendre sa stabilisation et puis le cryostat permet de faire circuler un fluide caloporteur à travers les sondes métalliques en boucle fermée. Dans ces conditions les doigts (Fingers) vont se refroidir jusqu'à trois températures différentes : 5, 0 et -5 C.
- 2.** Remplir les béchers en verre à fond plat avec l'échantillon jusqu'aux traits de jauge (correspondant à 80ml).
- 3.** Chauffer les échantillons à 35°C à l'aide d'une plaque chauffante intégrée dans l'équipement.
- 4.** Plonger les doigts (après avoir bien essuyé les parois refroidies et les bases de sondes avec du papier hygiénique).
- 5.** Placer les sondes métalliques dans les béchers contenant l'échantillon.

6. Laisser les doigts dans l'échantillon pendant 2, 4 puis 6 heures.
7. A la fin de l'essai, soulever les sondes métalliques tour à tour, avec précaution et en évitant impérativement de faire frotter les parois contre les tubes en acier (éviter d'arracher des paraffines collées sur les parois métalliques).
8. Laver légèrement les sondes avec l'acétone froide.
9. Laisser s'égoutter pendant 5 minutes.
10. Tarer la balance au poids du tube métallique.
11. Peser le tube après cristallisation des paraffines sur la paroi.



**Figure II.7.** Les conditions opératoires de températures.



**Figure II.8.** Préparation des échantillons.

**II.4.2. Etude d'inhibition de la déposition des paraffines**

Nous avons préparé 3 échantillons de pétrole brut A, B, C, sans et avec les produits sélectionnés à différentes concentrations (10, 20, 30, 40 et 70 ppm) en utilisant un inhibiteur commercial. Les paramètres opératoires d'inhibition de la déposition des paraffines sont donnés dans le Tableau II.2.

**Tableau II.2.** Paramètres opératoires d'inhibition de la déposition des paraffines.

| Parameters                   | Valeur   |
|------------------------------|----------|
| Bain température (°C)        | 35       |
| Cold finger température (°C) | -5       |
| Vitesse d'agitation (rpm)    | 400      |
| Intervalle de treatment(ppm) | 10 to 70 |
| Durée de test                | 4h       |

**Test Blanc :**

1. Mettre en marche le cryostat, en fixant sa température à 35°C. Attendre sa stabilisation. Le cryostat permet de faire circuler un fluide caloporteur à travers les sondes métalliques en boucle fermée. Dans ces conditions les sondes vont se refroidir jusqu'à une température de 0°C.
2. Remplir les béchers en verre à fond plat avec l'échantillon jusqu'aux traits de jauge (correspondant à 80ml).
3. Chauffer les échantillons à 35°C à l'aide d'une plaque chauffante intégrée dans l'équipement.
4. Plonger les sondes métalliques (après avoir bien essuyé les parois refroidies et les bases de sondes avec du papier hygiénique).
5. Placer les sondes métalliques dans les béchers de 80ml, contenant l'échantillon.
6. Eliminer l'eau déposée sur les bases supérieures du Cold-Finger avec du papier hygiénique à chaque fois que c'est nécessaire.
7. A la fin de l'essai, soulever les sondes métalliques tour à tour, avec précaution et en évitant impérativement de faire frotter les parois contre les tubes en acier (éviter d'arracher des paraffines collées sur les parois métalliques).
8. Laver légèrement les sondes avec l'acétone froide.
9. Laisser s'égoutter pendant 5 minutes.
10. Tarer la balance au poids du tube métallique.
11. Peser le tube après cristallisation des paraffines sur la paroi.

12. Placer le tube sur la sonde.

13. Fixer la température du cryostat à 70°C ; laisser circuler le fluide du cryostat chauffé à 70°C jusqu'à faire fondre la totalité des paraffines collées sur les parois des sondes métalliques et récupérer l'échantillon.

14. **Test des échantillons additifs :** Répéter l'étape 1 et l'étape 2 du test à blanc. Avant de passer à la 3<sup>ème</sup> étape :

- Ajouter dans les échantillons la quantité : 0,8, 0,16, 0,24, 0,32 et 0,56µl soient respectivement :10, 20, 30, 40 et 70 ppm pour l'inhibiteur sélectionné comme l'illustre la Figure II.9.
- Agiter manuellement et légèrement.
- Reprendre le test en procédant de manière identique les étapes 3 à 12.



**Figure II.9.** Ajout de l'inhibiteur.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et**

### **discussions**

## Chapitre III : Résultats et discussions

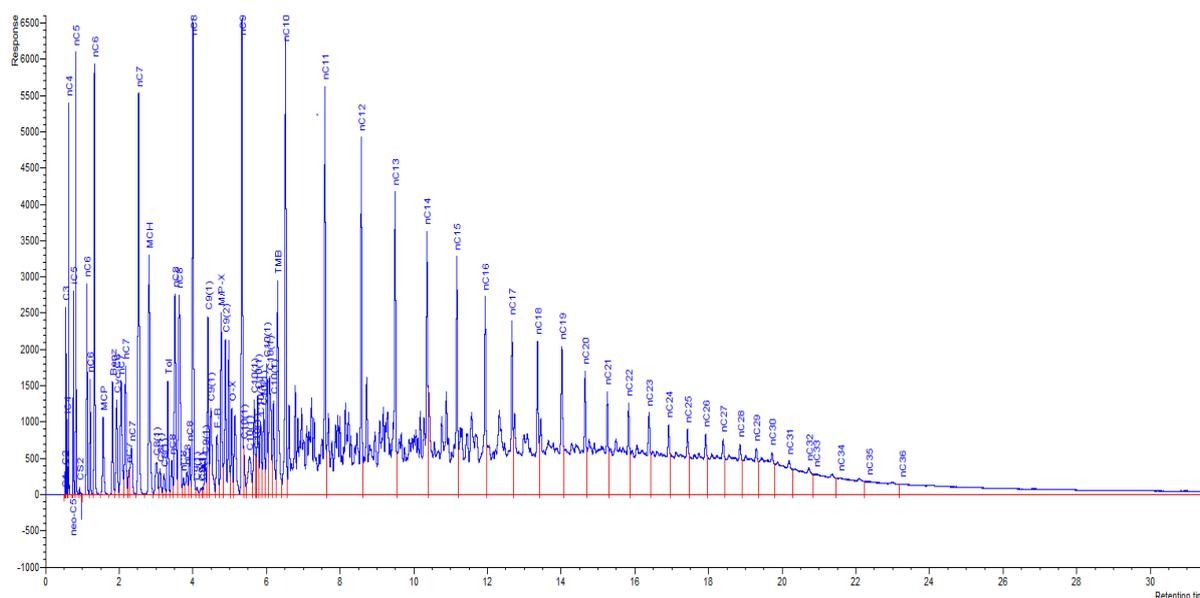
### III.1. Introduction

Ce chapitre, représente les résultats expérimentaux relatifs à l'évaluation de la déposition de paraffine dans le pétrole brut à savoir :

- La détermination de la composition chimique de l'huile qu'on veut étudier par la chromatographie en phase gazeuse.
- La détermination de la teneur en fraction lourdes a été faite par la mesure de la quantité d'asphaltènes et de paraffines présente dans l'échantillon de pétrole brut selon les normes NF T 60-115 et UOP 46-64, respectivement.
- La détermination des caractéristiques physico-chimiques des huiles qui regroupent la masse volumique, la viscosité, le BSW, selon les normes présentées dans le Tableau II.1 donné dans le chapitre Matériels et méthodes.
- Une étude d'inhibition des paraffines y compris l'optimisation des paramètres opératoire d'ajout un inhibiteur et une évaluation d'efficacité de cet inhibiteur.

### III.2. Composition chimique de l'huile

Nous avons déterminé la composition chimique de l'huile qu'on veut étudier par la chromatographie en phase gazeuse. Les résultats sont présentés dans les Figures III.1 à III.3.



**Figure III.1.** Chromatogramme de l'huile 1 avec les paraffines repérées par leur nombre d'atomes de carbone.

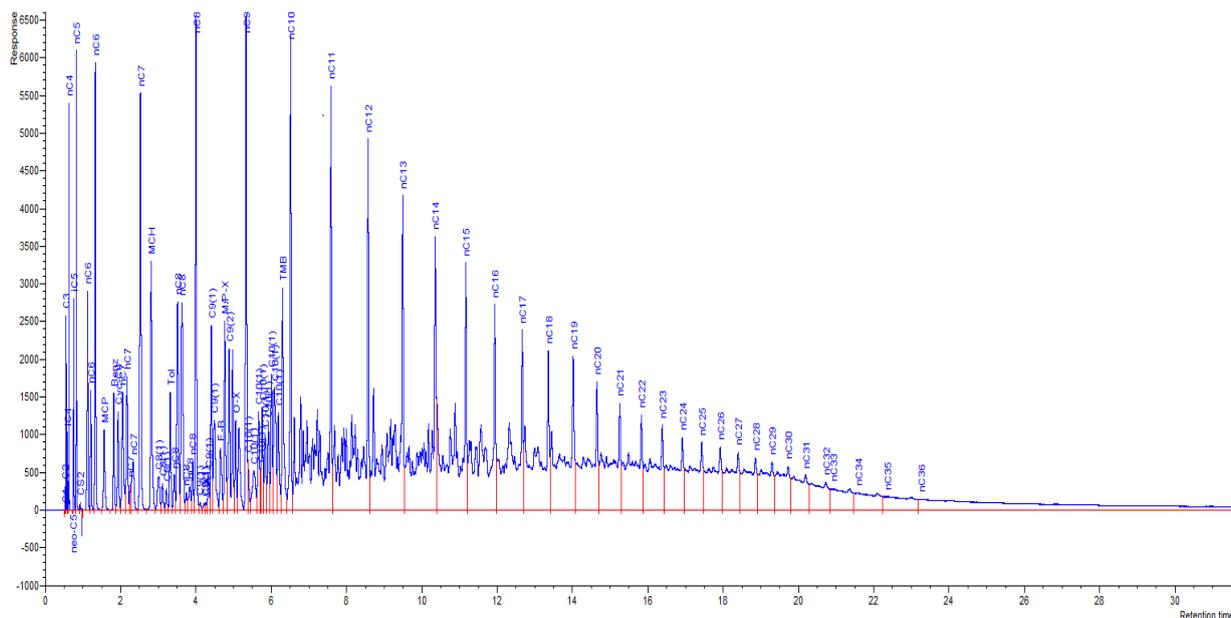


Figure III.2. Chromatogramme de l'huile 2 avec les paraffines repérées par leur nombre d'atomes de carbone.

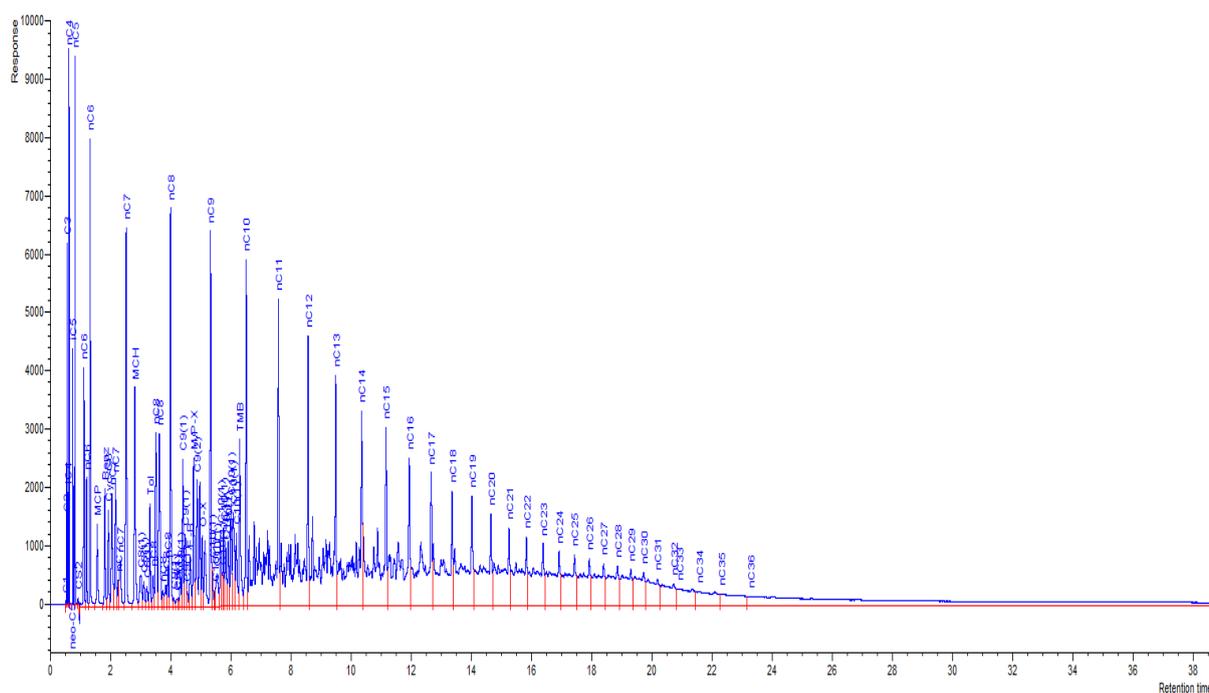


Figure III.3. Chromatogramme de l'huile 3 avec les paraffines repérées par leur nombre d'atomes de carbone.

Tableau III.1. Composition chimique de l'huile.

| Composant             | masse %    |            |            |
|-----------------------|------------|------------|------------|
|                       | A          | B          | C          |
| nC <sub>1</sub>       | 0.000      | 0.000      | 0.000      |
| nC <sub>2</sub>       | 0.033      | 0.025      | 0.031      |
| nC <sub>3</sub>       | 0.567      | 0.460      | 0.495      |
| iC <sub>4</sub>       | 0.393      | 0.383      | 0.322      |
| nC <sub>4</sub>       | 2.073      | 1.525      | 1.610      |
| neo-C <sub>5</sub>    | 0.000      | 0.000      | 0.000      |
| iC <sub>5</sub>       | 1.584      | 1.436      | 1.292      |
| nC <sub>5</sub>       | 2.716      | 1.885      | 2.140      |
| C <sub>6</sub> group  | 4.842      | 4.067      | 4.336      |
| Benzene               | 0.130      | 0.130      | 0.179      |
| C <sub>7</sub> group  | 6.761      | 5.967      | 6.575      |
| Toluene               | 0.675      | 0.535      | 0.690      |
| C <sub>8</sub> group  | 6.986      | 6.496      | 7.183      |
| M-and P-O-xylene      | 0.806      | 0.821      | 0.827      |
| O-xylene              | 0.285      | 0.304      | 0.302      |
| C <sub>9</sub> group  | 5.102      | 5.120      | 5.411      |
| C <sub>10</sub> group | 5.592      | 4.302      | 4.428      |
| C <sub>11</sub> group | 2.857      | 4.850      | 5.627      |
| C <sub>12</sub> group | 2.636      | 2.781      | 1.767      |
| C <sub>13</sub> group | 3.435      | 3.714      | 4.923      |
| C <sub>14</sub> group | 3.465      | 3.075      | 2.223      |
| C <sub>15</sub> group | 2.674      | 3.466      | 2.701      |
| C <sub>16</sub> group | 2.387      | 2.539      | 2.505      |
| C <sub>17</sub> group | 2.064      | 2.258      | 2.173      |
| C <sub>18</sub> group | 2.137      | 2.321      | 2.246      |
| C <sub>19</sub> group | 1.787      | 1.801      | 1.854      |
| C <sub>20</sub> group | 1.907      | 2.013      | 1.958      |
| C <sub>21</sub> group | 1.806      | 1.892      | 1.856      |
| C <sub>22</sub> group | 1.650      | 1.721      | 1.806      |
| C <sub>23</sub> group | 1.654      | 1.610      | 1.492      |
| C <sub>24</sub> group | 1.505      | 1.659      | 1.653      |
| C <sub>25</sub> group | 1.430      | 1.458      | 1.445      |
| C <sub>26</sub> group | 1.306      | 1.270      | 1.308      |
| C <sub>27</sub> group | 1.180      | 1.333      | 1.250      |
| C <sub>28</sub> group | 1.203      | 1.222      | 1.201      |
| C <sub>29</sub> group | 1.167      | 1.271      | 1.178      |
| C <sub>30</sub> group | 0.966      | 1.023      | 1.024      |
| C <sub>31</sub> group | 0.986      | 1.094      | 1.031      |
| C <sub>32</sub> group | 0.890      | 1.022      | 1.014      |
| C <sub>33</sub> group | 0.845      | 0.967      | 0.901      |
| C <sub>34</sub> group | 0.802      | 0.940      | 0.881      |
| C <sub>35</sub> group | 0.666      | 0.874      | 0.828      |
| C <sub>36+</sub>      | 18.054     | 18.376     | 17.338     |
| <b>Total</b>          | <b>100</b> | <b>100</b> | <b>100</b> |

Les résultats de la composition chimique des huiles sont donnés dans le Tableau III.1. Les résultats montrent que les huiles étudiées sont légères. Parce elles se composent principalement de fractions légères.

### III.3. Détermination de la teneur en fraction lourdes

La teneur en fractions lourdes est déterminée par la mesure de la quantité d'Asphaltènes et de paraffines présente dans l'échantillon de pétrole brut selon les normes : NF T 60-115 et UOP 46-64, respectivement. Les résultats sont donnés dans les Tableaux III.2 et III.3.

Tableau III.2. Teneur en Asphaltènes.

| Echantillon | Asphaltènes (wt %) |
|-------------|--------------------|
| A           | 0.01               |
| B           | 0.15               |
| C           | 0.20               |

Tableau III.3. Teneur en Paraffines déposées.

| échantillon | paraffines (wt %) | UOP 46-64 methode |
|-------------|-------------------|-------------------|
|             | A                 |                   |
| B           |                   | 2.06              |
| C           |                   | 1.58              |

Les résultats de la teneur en fractions lourdes des huiles A, B et C montrent que ces huiles sont légères et elles contiennent dans leur composition des faibles teneurs en fractions indésirables : paraffines et Asphaltènes.

### III.4. Propriétés physico-chimiques des huiles

Les résultats des propriétés physico-chimiques des huiles sont donnés dans les Tableaux III.4 et III.5.

Tableau III.4. Résultats de Koup measurement.

| Norme | Densité a 15 °C (g/cm <sup>3</sup> ) | Viscosité at 37.8 °C (cSt) | Koup             |
|-------|--------------------------------------|----------------------------|------------------|
|       | ASTM D1250                           | ASTM D445                  | Graphical method |
| A     | 0.7926                               | 2.718                      | 12.5             |
| B     | 0.804                                | 5.382                      | >12.5            |
| C     | 0.8099                               | 4.42                       | 12.5             |

**Tableau III.5.** Propriétés physico-chimiques des huiles utilisées dans notre étude.

| Standard<br>échantillon | Densité a 20 °C<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | BSW (%)                 | Point<br>d'écoulement<br>(°C) | Point de<br>congelation<br>(°C) |
|-------------------------|---|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
|                         | ASTM D4052-11<br>ISO12185-96            | ASTM D96<br>ISO 9030-90 | D5985                         | D5985                           |
| A                       | 0.7887                                  | 1.4                     | -12                           | -14.5                           |
| B                       | 0.8002                                  | 0.1                     | -12                           | -13.2                           |
| C                       | 0.8061                                  | 0.1                     | -9                            | -11.1                           |

Les résultats de la mesure de la densité des huiles sont donnés dans le Tableau III.4. Les résultats montrent que les huiles étudiées sont légères. Le point d'écoulement de ces bruts est faible comme le montre le Tableau III.5. Ces huiles se caractérisent par leurs faibles teneurs en impuretés : eau et sédiments.

Les huiles étudiées sont paraffiniques  $\geq 12.5$  d'autant plus leur composition confirme cette clarification.

### III.5. Etude d'inhibition des paraffines

#### III.5.1. Optimisation des paramètres opératoire des ajouts d'inhibiteurs

Dans notre étude, nous avons procédé à la méthode COLD-FINGER (doigts froids). A cet effet, une optimisation des conditions de travail a été réalisée en déterminant la température du Finger et la durée du test optimales pour la déposition des paraffines afin de bien évaluer la performance de l'inhibiteur qui va être examiné par la suite. Les résultats de cette étude sont présentés dans le Tableau III.6.

**Tableau III.6.** Résultats de COLD-FINGER.

| Echantillon | paraffine (wt %) par COLD FINGER |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------|----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | 5°C                              |      |      | 0°C  |      |      | -5°C |      |      |
|             | 2h                               | 4h   | 6h   | 2h   | 4h   | 6h   | 2h   | 4h   | 6h   |
| A           | 0.59                             | 0.79 | 0.92 | 1.19 | 1.41 | 1.53 | 1.87 | 2.16 | 2.39 |
| B           | 0.59                             | 0.74 | 0.76 | 0.78 | 0.99 | 1.12 | 1.35 | 1.60 | 1.81 |
| C           | 0.31                             | 0.35 | 0.43 | 0.42 | 0.54 | 0.68 | 0.66 | 0.85 | 1.02 |

Les résultats d'optimisation des paramètres opératoire de température et de durée du test

illustrés sur le Tableau III.6 montrent qu'il y a une relation inversable entre la température et la déposition des paraffines. En d'autres termes la diminution de la température augmente la quantité des paraffines déposées pour les trois bruts. Cependant, l'augmentation de la durée du test permet d'avoir une quantité plus importante des paraffines déposées. L'ensemble des résultats présentés dans le Tableau III.6 montrent que les conditions opératoires optimales nécessaires pour que la majorité de paraffines déposent sont : -5 °C et 4 heures.

### III.5.2. Evaluation d'efficacité de l'inhibiteur

Nous avons préparé 3 échantillons de pétrole brut A, B, C. sans et avec les produits sélectionnés à différentes concentrations (10, 20, 30, 40 et 70 ppm) en utilisant un inhibiteur commercial. Les paramètres opératoires d'inhibition de la déposition des paraffines sont donnés dans le Tableau II.2. Les résultats d'étude d'inhibition de la déposition des paraffines sont donnés dans le Tableau III.7.

**Tableau III.7.** L'évolution de l'efficacité de l'inhibiteur.

| Huiles                           | A              |       | B              |        | C              |        |
|----------------------------------|----------------|-------|----------------|--------|----------------|--------|
|                                  | Paraffin (W %) | E (%) | Paraffin (W %) | E (%)  | Paraffin (W %) | E (%)  |
| Concentration d'inhibiteur (ppm) |                |       |                |        |                |        |
| 0                                | 100            | 0     | 100            | 0      | 100            | 0      |
| 10                               | 78.50          | 21.50 | 80.41          | 19.59  | 98.70          | 1.30   |
| 20                               | 55.21          | 44.79 | 62.88          | 37.12  | 96.75          | 3.25   |
| 30                               | 89.50          | 10.50 | 100            | 0      | 87.01          | 12.99  |
| 40                               | 84.50          | 15.50 | 94.84          | 5.16   | 101.95         | -1.95  |
| 70                               | 100            | 0     | 134.02         | -34.02 | 122.08         | -22.08 |

Les résultats des tests d'efficacité de l'inhibiteur sélectionné (Tableau III.7) montrent que l'ajout de l'inhibiteur à l'huile influence sur la déposition des paraffines. Cependant, cet inhibiteur peut prévenir la déposition des paraffines à une concentration bien déterminée, appelée concentration optimale : 20 ppm pour l'huile A, 20 ppm pour l'huile B et 30 ppm pour l'huile C.

L'augmentation de la concentration de l'inhibiteur dans l'huile peut avoir un effet négatif sur la prévention de l'inhibiteur contre la déposition des paraffines en augmentant la masse de paraffines déposées.

La performance de l'inhibiteur varie d'une huile à autre comme l'illustre le Tableau III.7, c'est-à-dire il y a une relation entre la performance de l'inhibiteur et la composition chimique de l'huile.

# **Conclusion générale**

### Conclusion générale

Ces travaux ont permis de trouver la meilleure façon d'éviter la formation de sédiments. En effet, le dépôt de paraffine peut causer de graves problèmes dans la chaîne de production pétrolière, notamment lors du stockage et du transport (réduction du diamètre des pipelines et fermeture des pipelines).

Diverses méthodes de traitement des dépôts et des précipitations de paraffine ont été proposées en théorie et appliquées en pratique pour améliorer la fluidité du pétrole brut paraffiné. Après tout, prévenir est sans aucun doute plus économique que guérir. Fondamentalement, ces méthodes préventives sont largement classées en méthodes thermiques, mécaniques et chimiques. Toutefois, les méthodes d'inhibition chimique restent les plus courantes dans l'industrie pétrolière.

Des résultats de la caractérisation des huiles utilisées dans cette étude, il ressort clairement que ces dernières sont légères (pauvres en impuretés) ; quant aux caractéristiques des sédiments, elles se sont révélées être de nature organique et principalement composées de paraffines.

Car dans le domaine de la production pétrolière, de son stockage et de son transport, la chimioprévention par injection d'inhibiteurs est la méthode la plus favorable.

L'objectif que nous nous sommes fixés est de sélectionner les produits les plus efficaces pour maintenir la paraffine en suspension dans le pétrole brut. À cette fin, nous avons testé l'efficacité de différentes concentrations d'inhibiteurs commerciaux et déterminé la quantité de paraffine déposée par doigté à froid, en fonction de la masse du sédiment par rapport à celle obtenue avec du pétrole brut blanc. On dirait que le produit Reformat a atteint le point idéal (entre 20 et 30 ppm)

Cette étude suggère que, compte tenu de son efficacité, Reformat peut être considéré comme un inhibiteur de promoteur. Il présente un avantage économique important du fait de sa disponibilité dans les raffineries et un avantage technique dû à son origine pétrolière, ce qui assure sa compatibilité avec le pétrole brut et la non-dégradabilité de la qualité du pétrole brut.

Afin d'approfondir la recherche dans le domaine de l'inhibition des dépôts de paraffine, nous proposons des études complémentaires sur le mécanisme de formation des cristaux et son inhibition.

A l'issue de ce travail, à l'aide des outils développés au cours de ce projet, nous pouvons proposer une approche globale de la problématique des dépôts de paraffines pour des pétroles bruts spécifiques, nous proposons de considérer les points suivants :

- Les premiers résultats montrent que les propriétés des dépôts de paraffine sont liées au processus de formation permettant de caractériser les échantillons de pétrole brut étudiés, à savoir la densité, la viscosité et le point d'écoulement.
- L'analyse a été réalisée à l'aide de techniques de chromatographie en phase gazeuse pour déterminer sa composition brute.
- La teneur en paraffine du pétrole est mesurée par la méthode UOP pour indiquer la classification du pétrole brut.
- La méthode de COLD FINGER est utilisée pour identifier la teneur en paraffine dans l'huile, et la teneur en paraffine cristallisable est déterminée par diffusion moléculaire entre la température de l'huile (35°C) et la température du milieu de paraffine de l'huile (0°C).
- Évaluer l'efficacité des inhibiteurs.

# **Références bibliographique**

### Références bibliographiques

- [1] **Newberry, M.E.** Crude oil production and flowline pressure problems ,Paper SPE11561. [éd.] Presented at the Production Operation Symposium. Oklahoma city : s.n., feb.7-march,1993.
- [2] **Escobedo, J. and Mansoori, G.A.,.** Asphaltene and Other Heavy-Organic Particle Deposition during transfer and production operation ,Paper SPE30672 presented at the SPEannual technical conference . Dallas : s.n., Oct,22-25,1995.
- [3] **Straub, T.J.and Autry,S. W.,.** An Investigation into Practical Removal of Downhole Paraffin by Thermal Methods and Chemical Solvents",. SPE 18889 (1989). pp. 577-584.
- [4] **Bernadiner, M.G.,** 'Advanced Asphaltene and Paraffin Control Technology Paper SPE 25192 International Symposlum on Oilfield Chemistry. New Orleans, LA : s.n., March 2-5 1993.
- [5] **Al-Yaari, M.** Paraffin wax deposition: mitigation and removal techniques in SPE Saudi Arabia section Young Professionals Technical Symposium. Dhahran, Saudi Arabia : s.n., 2011, January.
- [6] **Wei, B.** Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 5(4), 391–401. 2015.
- [7] **J.-P.WAUQUIER.** Le raffinage du petrole brut:Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication. s.l. : Edition Technip, 1994. p. 512.
- [8] **FINGAS, M.** The Basics of Oil Spill Cleanup. États-Unis : CRC Press, 2013.
- [9] 1<sup>ère</sup>GMB.TechnologieLescarburants
- [10] **E.Vellinger, R.Navarre.** Industrie du pétrole. paris : s.n., 1970.
- [11] **G.Lefebvre.** Notions de chimie de pétrole. édition technique,paris : s.n., 1986.
- [12] Britannica the-Editors- ofEncyclopedia- /4419. Science/paraffin hydrocarbon CHEMICAL COMPOUND. [En ligne]

## Références bibliographique

---

- [13] **GUERIN H.** Chimie descriptive Tome II, 3<sup>ème</sup> édition,, DUNOD  
UNIVERSITE,Paris : s.n., 1969.
- [14] **G, LEFEBVRE.** Chimie des hydrocarbures. Edition Technique. s.l: Institut Français du Pétrole, 1978.
- [15] **ANTGELS.** « Détermination de la température de congélation », Norme Française Enregistrée, NF T78-102, Octobre, (1971).
- [16] **GUIBET, Jean-Claude.** Docteur ès sciences de l'université de Louvainordonnateur carburants à l'Institut français du pétrole Professeur à l'École nationale supérieure du pétrole et des
- [17] **J.C, PETINELLI.** Influence des additifs sur la cristallisation des n-paraffines en milieu hydrocarbure.Revue de l'IFP79030. 1979. Vol. 35.N°5
- [18] **TEXEIRA, L.F.A. AZEVEDO & A.M.** A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. Petroleum Science and Technology. 2003. Vol. 21, pp. 393-408.
- [19] **Fasano, A., Fusi, L., Corraera, S.** Mathematical models for waxy crude oils. 2004. pp. 441–482.
- [20] **Majeed, A., Bringedal, B., Overa, S.** Model calculates wax deposition for n. sea oils. Oil Gas J. 88, 63–69. 1990.
- [21] **Burger, E.D., Perkins, T.K., Striegler, J.H.,.** Studies of wax deposition in the trans alaska pipeline. J. Petrol. Technol. 1981. Vol. 33, pp. 1075–1086.
- [22] **Hartley, R. and Bin Jadid, M. :** "Use of Laboratory and Field Testing To Identify Potential Production Problems in the Troll Field," SPEPE (Feb. 1989) 34; Trans .• AIME, 287.
- [23] **Pall on, c.c. and Casad, B.M.** "Paraffin Deposition From Refined WaxSolvent System," SPEJ (March 1970).
- [24] **Parks, C.E.** "Chemical Inhibitors Combat Paraffin Deposition," Oil & Gas J. (April 1960) 58, 97.
- [25] **Agarwal, K.M. et al.** Influence of Waxes on the Flow Properties of Bombay High Crude,IFuel (July 1989) 68, 937.

## Références bibliographique

---

- [26] **Newberry, M. E. and Barker, K. M.** Formation Damage Prevention Through the Control of Paraffin and Asphaltene Deposition. Presented at the SPE Production Operations Symposium . Oklahoma City, Oklahoma : s.n., 10-12 March 1985. SPE-13796-MS.
- [27] **Allen, T.D. and Roberts, A.P.** Production Operations: Well Completion." Workover, and Stimulation, Oil & Gas Consultants International, Inc., Tulsa, (1982).
- [28] **McClaflin, G.G. and Whitfill, D.L.** Control of Paraffin Deposition in Production Operations", SPE 12204 Presented at the 58th Annual Technical Conference and Exhibition Held in San Francisco, CA,. 1983
- [29] **Haskett, C. E. and Tartera, M.,** A Practical Solution to the Problem of Asphaltene Deposition-Hassi Messhaoud, Algeria", J. Per. Tech., (April 1965), pp.387-391.
- [30] **Woo, G.T., Garbis, S. J. and Gary T.C.,** Long-Term of Paraffin Deposition.", Paper SPE13126 presented at the 59th Annual Technical Conference and Exhibition of the SPE held in Houston, TX, Sepr.16-9,(1984).
- [31] **Fung, G. S., Amin, R. M., Kalpakci, B. et Fleyfel, F., and O'Sullivan, J. F.** Method for Reducing Solids Build-up in Hydrocarbon Streams Produced from Wells." U.S. Patent 6656366. December 2. 2003.
- [32] **J., Nenniger.** Cold Sceding Lab Experiments. DeepStar Report 4202- b2, 2001.7.
- [33] **Ansaroudi, H.R.J., et al., et al.** Study of the morphology of wax crystals in the presence of Ethylene-co-vinyl Acetate copolymer. Pet. Sci. Technol. 2013, 31, 643–651.
- [34] **Huang, Z., et al., et al.** The effect of operating temperatures on wax deposition. Energy Fuels 2011, 25, 5180–5188.
- [35] **Naiya, T.K., et al., et al.** Heavy Crude Oil Rheology Improvement Using Naturally Extracted Surfactant. In Proceedings of the SPE Oil & Gas India Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, Mumbai, India, 24–26 November 2015.
- [36] **Chi, Y., Daraboina, N. et Sarica, C.** Effect of the Flow Field on the Wax Deposition and Performance of Wax Inhibitors: Cold Finger and Flow Loop Testing. Energy

- Fuels 2017, 31, 4915–4924.
- [37] **Dubey, A., Chi, Y. et Daraboina, N.** Investigating the Performance of Paraffin Inhibitors under Different Operating Conditions. In Proceedings of the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, San Antonio, Texas, USA, 9–11 October 2017; pp. 1–20.
- [38] **Venkatesan, R., et al., et al.** The effect of asphaltenes on the gelation of waxy oils. Energy Fuels 2003, 17, 1630–1640.
- [39] **Manka, J.S. et Ziegler, K.L.** Factors affecting the performance of crude oil wax-control additives. Soc. Pet. Eng. SPE 2001, 67326, 1–7.
- [40] **Jennings, D.W., Weispfennig, K.** Effects of shear and temperature on wax deposition: coldfinger investigation with a Gulf of Mexico crude oil. Energy Fuels 19, 1376–1386. 2005.
- [41] **Patel, M.R., Chitte, P.S., Bharambe, D.P.,** Oleic acid based polymeric flow improvers for Langhnaj (North Gujarat, India) crude oil. Egypt. J. Phys.(in press) <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.04.006>. 2016.
- [42] **Khidr, T.T.,** Synthesis of some additives and study effect of gas oil composition on flow properties. J. Dispersion Sci. Technol. 29, 184–192. 2008
- [43] **Wu, Y., Ni, G., Yang, F., Li, C., Dong, G.,** Modified maleic anhydride co-polymer as pour-point depressants and their effects on waxy crude oil rheology. Energy Fuels 26,995–1001. 2012.
- [44] **Paso, K., Kallevik, H., Sjoblom, J.,** Paso, K., Ka Measurement of wax appearance temperature using near-infrared (NIR) scattering. Energy Fuels 23, 4988–4994. 2009.