



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ-Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés

## **MEMOIRE**

Pour l'obtention du Diplôme de

**Master**

Filière : GENIE DES PROCÉDES

Spécialité : GENIE CHIMIQUE

### **Les dépôts des paraffines de pétrole algérien**

**Présenté Par :**

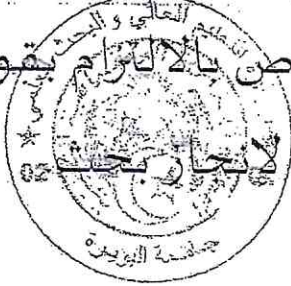
- DAHMANI YOUSRA
- MAOUCHE MOHAMED

**Soutenu le :**

**Devant le jury composé de :**

Audjit.F  
Belkacemi.S  
Iggui.k

Président  
Encadreur  
Examineur



## التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية

انا الممضي اسفله،

السيد(ة) ..... د. هاجي فاجي ..... الصف: طالب ( ماستر / دكتوراه )

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية: 14.05152550. والصادرة بتاريخ 15/03/2015

المسجل(ة) بكلية / معهد ..... العلوم التطبيقية قسم الهندسة الكهربائية

تخصص: الهندسة الكهربائية

والمكلف(ة) بإنجاز اعمال بحث (مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).

عنوانها: Les dépôts des paraffines de pétrole  
algérien

أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة  
في انجاز البحث المذكور أعلاه.

توقيع المعني (ة)

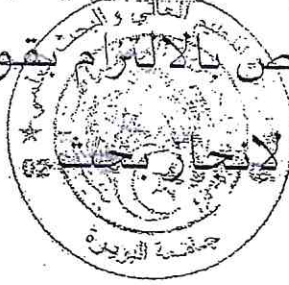
التاريخ: 30/05/2015



هيئة مراقبة السرقة العلمية:

% 09

نسبة:



## التصريح الشرفي الخاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية

انا الممضي اسفله،

السيد(ة) هعونس محمد الصفة: طالب ( ماستر / دكتوراه )

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية: 147948599 والصادرة بتاريخ 2020/06/09

المسجل(ة) بكلية / معهد العلوم والعلوم التطبيقية هندسة المصريات

تخصص: هندسة المصريات

والمكلف(ة) بإنجاز اعمال بحث (مذكرة، التخرج، مذكرة ماستر، مذكرة ماجستير، اطروحة دكتوراه).

عنوانها: les depots des paraffines dans le petrole algerien

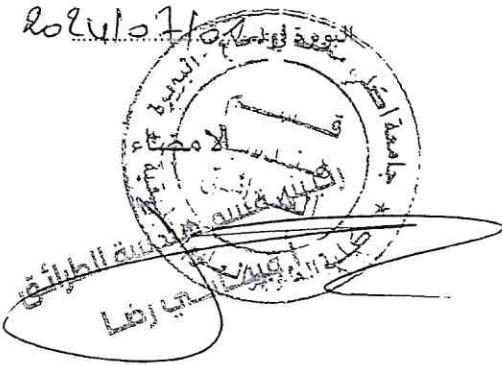
أصرح بشرفي اني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية الاخلاقيات المهنية والنزاهة الاكاديمية المطلوبة  
في انجاز البحث المذكور أعلاه.

توقيع المعني (ة)

التاريخ: 2020/07/01

2020/07/01

هيئة مراقبة السرقة العلمية:



% 09

النسبة:

# DAHMANI\_maouche\_belkasmi.pdf

## RAPPORT DE SIMILITUDE

9%

INDICE DE SIMILITUDE

8%

SOURCES INTERNET

4%

PUBLICATIONS

3%

COPIES DE L'ÉTUDIANT

### SOURCES PRINCIPALES

1

dspace.univ-guelma.dz

Source Internet

2%

2

www.medcraveonline.com

Source Internet

2%

3

doc-developpement-durable.org

Source Internet

1%

4

Submitted to Kazakh-British Technical University

Copie de l'étudiant

1%

5

Submitted to University of Monastir

Copie de l'étudiant

1%

6

mdpi-res.com

Source Internet

1%

7

fr.unionpedia.org

Source Internet

1%

8

dspace.univ-msila.dz

Source Internet

1%

9

F. Bosselet, J.M. Létoffé, P. Claudy, P. Valentin.  
"Etude du comportement thermique des n-

1%





## *Remerciements*

*En premier lieu, nous tenons à remercier le DIEU, pour m'avoir donné: la force, le courage et la patience pour accomplir cet humble travail.*

*Après Dieu, nous adressons à nos chers parents tous les mots des remerciements qui ne suffiront pas à exprimer notre gratitude pour leurs efforts et leurs soutiens envers nous tout au long de notre cheminement scolaire jusqu'à ce moment.*

*À vous tout notre amour et notre appréciation.*

*Nous tenons à notifier UN remerciement spécial à notre cher encadreur Docteur "Belkacemí samír »'à qui nous exprimonsnos profondes gratitudes pour tous les conseils et encouragement qu'il nos prodiguées pendant toute la durée de ce travail.*

*Nous remercions très vivement tous nos professeurs qui ont contribué à notre formation de master, et tous les professeurs au département de Génie des Procédés de l'université de Bouira.*

*Nous remercions aussi très sincèrement Monsieur le président et les membres de jury.*

*Enfin nos remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de prèsoude loin pour l'a boutissement de ce travail.*



# *Dédicaces*

*Je dédie ce humble travail à:*


*Mon cher père, qui était et restera l'épaule qui me  
soutient et ne se penche pas.*

*À ma fontaine d'amour ma mère, qui m'a toujours.*

*Accompagnée des espérances sincères.*

*À mes frères et mes sœurs à mes amis à mes collègues.*

*À toutes mes connaissances et à tous ceux qui  
m'ont accompagné dans ma carrière universitaire.*



**TABLE DES MATIÈRES**

SOMMAIRE.....

LISTE DES FIGURES.....

LISTE DES TABLEAUX.....

LISTE DES ABRÉVIATIONS.....

RÉSUMÉ.....

ABSTRACT.....

## Sommaire

<b>Introduction.</b>	1
<b>Chapitre I: Généralité sur les paraffines.</b>	2
<b>I.1 Généralité sur les paraffines.</b>	3
I.1.1 La definition.	3
I.1.2 La structure.	3
I.1.2.1 Paraffines normales.	3
I.1.2.2 Paraffines ramifiées.	4
I.1.2.3 Cycloparaffines.	4
I.1.3 Les propriétés des paraffines	5
I.1.3.1 Les propriétés physique.	5
I.1.3.2 Les propriétés thermique.	6
I.1.3.3 Les propriétés rhéologique.	8
I.1.4 Les dépôts des paraffines.	9
I.1.4.1 Types de dépôt.	9
I.1.4.2 Nature de dépôt	9
<b>I.2 La cristallisation et extraction des paraffines</b>	10
I.2.1 Les mécanismes de cristallisation des paraffines	10
I.2.2 Le seuil de cristallisation et les méthodes de détermination	10
I.2.2.1 Méthode de la détection des solides.	11
I.2.2.2 Méthode de la viscosimétrie.	11
I.2.2.3 Méthode de Wax Loop (Wax Appearance Temperature WAT)	11
I.2.3 Les méthodes d'extraction des paraffines.	11
I.2.3.1 Méthode du cold finger.	11
I.2.3.2 Méthode de l'extraction UOP 46-64.	12
<b>I.3 La déposition des paraffines.</b>	12
I.3.1 Le facteur influençant la déposition.	12
I.3.1.1 Le régime de l'écoulement.	12
I.3.1.2 La température.	12
I.3.1.3 Teneur en cire.	12
I.3.1.4 La composition de brut.	12



I.3.2 Les conséquences de la déposition des paraffines dans l'industrie pétrolière.	13
I.4 Les remèdes.	14
I.4.1 Les méthodes préventives.	14
I.4.1.1 Inhibiteurs chimiques.	14
I.4.1.2 Les revêtements en tubes plastiques.	15
I.4.2 Les méthodes curatives.	15
I.4.2.1 L'élimination par voie chimique.	15
I.4.2.2 L'élimination par voie chauffage.	16
I.4.2.3 L'élimination par voie bactérien.	17
<b>Chapitre II: Les matériaux et les méthodes.</b>	19
II.1 Caractérisation des huiles brutes.	19
II.1.1 Caractérisation physico-chimique des huiles brutes.	19
II.1.2 Chromatographie en phase gazeuse.	22
II.2 Méthodes d'extraction des paraffines.	27
II.2.1 Cristallisation des paraffines par la méthode de COLD FINGER.	27
II.2.2 Méthode d'extraction UOP 46-64.	32
II.3 Température de cristallisation par boucle de cire (watts).	35
<b>Chapitre III: Résultats et discussion.</b>	38
III.1 Caractérisation des huiles brutes.	39
III.1.1 Caractérisation physico-chimique des huiles brutes.	39
III.1.2 Distribution des fractions massiques des hydrocarbures présents dans les huiles.	41
III.2 Quantification de la teneur en paraffine dans les huiles selon la norme UOP 46-64.	43
III.3 Détermination de la température d'apparition des dépôts de paraffine (WAT) par la boucle wax loop.	44
<b>Conclusion.</b>	49
<b>Annex</b>	51
<b>Références bibliographiques</b>	54
<b>Résumé</b>	

## Liste des figures

<b>Figure.I.1.</b> Structure chimique du n-hexane en <b>3D</b> .	3
<b>Figure.I.2.</b> Structure chimique du méthyl2-hexane en <b>3D</b> .	4
<b>Figure.I.3.</b> Structure chimique du 7ethyl cyclohexane ( <b>simple et en 3D</b> ).	4
<b>Figure.I.4.</b> Courbe de viscosité en fonction de température.	8
<b>Figure.II. 1.</b> Densimètre électronique.	19
<b>Figure .II.2.</b> Un viscosimètre.	20
<b>Figure.II.3.</b> Point d'écoulement.	21
<b>Figure.II.4.</b> Chromatographe (CPG).	23
<b>Figure .II.5.</b> Appareil de cold finger.	28
<b>Figure.II.6.</b> Montage de COLD FINGER.	30
<b>Figure.II.7.</b> Système de filtration sous vide.	33
<b>Figure.II.8.</b> Les échantillon dans un bain de refroidissement.	33
<b>Figure.II.9.</b> Dispositif de boucle de cire (wat).	36
<b>Figure.II.10.</b> Schéma représentant le système de Wax Loop.	37
<b>Figure.III.1.</b> Graphe correspondant à la détermination de la température d'apparition de cristaux de paraffine pour A.	45
<b>Figure.III.2.</b> Graphe correspondant à la détermination de la température d'apparition de cristaux de paraffine pour B.	46

## Liste des tableaux:

<b>Tableau I.1.</b> Des propriétés physiques des hydrocarbures purs.	6
<b>Tableau.II.1.</b> Matériels et produits utilisé dans la méthode d'extraction UOP.	33
<b>Tableau.III.1.</b> Propriétés physico-chimiques des huiles.	39
<b>Tableau.III.2.</b> Composition chimique des huiles A, B.	41
<b>Tableau.III.2. (suite)</b> Composition chimique des huiles A, B.	42
<b>Tableau.III.3.</b> Teneur en asphaltèneset en paraffines dans les bruts.	43
<b>Tableau.III.4.</b> Température d'apparition des cristaux de paraffine.	44

## ***Liste des abréviations***

BOP: bloc obturateur de puits.
CCE: collecteur central des eaux.
API: American Petroleum Institute.
WL: Wax Loop
WAT: Wax Appearance Temperature
UOP: Universal Oil Product.
CPG: Chromatographie en Phase Gazeuse.
DTD: Division Développement et Technologie
PP: Pour Point.
°C: Celcuic.
°F: Fahrenheit.
KUOP: Facteur de caractérisation.
KW: Facteur de Watson.
m: Masse.
M: Masse molaire.
T: Température.

# Introduction

# Introduction

---

L'orientation de l'industrie pétrolière vers la prospection de nouveaux gisements pétroliers (Offshore, offshore ultra-profond, bruts lourds, gisement très enfouis) s'avère nécessaire pour répondre aux besoins énergétiques croissants de l'économie mondiale. Un gisement pétrolier produit un mélange d'hydrocarbures lourds, moyens et légers sous forme liquide et gazeuse auxquels peuvent s'ajouter des constituants gazeux non hydrocarbures (tels que : l'azote,  $H_2S$ ), de l'eau plus au moins salée et éventuellement des solides. Le brut paraffinique se comporte comme un matériau viscoplastique dont les paramètres dépendent de la température et de la teneur en cristaux de paraffine.

Les paraffines sont des hydrocarbures linéaires ayant plus de 16 atomes de carbone, en effet, au cours du refroidissement et en dessous d'une température dite de cristallisation commençante WAT (Wax Appearance Temperature), les paraffines contenues dans le brut cristallisent et migrent en direction de la paroi, formant le dépôt. Le dépôt de paraffine provenant du pétrole brut en sous-marin peut se produire le long de l'oléoduc qui est relié au large, ainsi qu'à terre. La conséquence directe est la réduction de la section d'écoulement et donc le ralentissement de la production voire son arrêt [1].

La paraffine cristallisée provoque de graves problèmes dans la production d'huile, comme une réduction du diamètre des tuyaux et parfois même des blocages de tuyaux. Par conséquent, il influe sur la capacité de transport brut, et ces problèmes peuvent entraîner des pertes de milliards de dollars par an pour l'industrie pétrolière [2].

L'objectif de ce travail est d'étudier le phénomène de déposition des paraffines cristallisables dans les conduites pétrolières et savoir la température de cristallisation des paraffines pour quel but, ce travail est constituée de trois chapitres, dans le chapitre I, les travaux de référence effectués ces trente dernières années sur la compréhension de la phénoménologie de la formation du dépôt. Dans un premier temps nous sommes intéressés brièvement à décrire quelques caractéristiques d'un brut paraffinique et préciser quelques définitions, les mécanismes éventuellement responsables de la formation du dépôt de paraffines en conduite, nous concluons cette revue par la détermination d'un WAT dépend des techniques utilisées pour l'analyse, et dans le chapitre II, le principe de fonctionnement de chaque appareil et technique dédié au dispositif expérimental de laboratoire, et dans le chapitre III, une analyse numérique complémentaire a été effectuée afin d'aider à l'interprétation des résultats.



# **ChapitreI:**

## **Généralité sur**

### **les paraffines**

## I.1 Généralité sur les paraffines:

### I.1.1 Définition:

Les paraffines sont des hydrocarbures aliphatiques saturés, chimiquement connus sous le nom d'alcanes [3] et appelés hydrocarbures saturés [4] en raison de leur faible réactivité chimique et du nombre maximal d'atomes d'hydrogène compatibles avec la chaîne carbonée. La formule chimique générale est  $C_nH_{2n+2}$  et avec un  $n$  varie entre 15 et 70, Les molécules comprennent des alcanes linéaires (paraffines linéaires), des alcanes à chaîne ramifiée (isoparaffines) et des alcanes cycliques saturés (cycloparaffines). En raison de la forte proportion de chaînes linéaires, elles cristallisent facilement et ont des points de fusion inférieurs à  $70^\circ\text{C}$ , contrairement aux cires [5].

### I.1.2 Structure:

#### I.1.2.1 Paraffines normales (n-alcanes) :

Il contient un certain nombre d'atomes de carbone secondaires (ou groupes méthylène) et forme une chaîne dont les extrémités sont constituées de radicaux - (méthyle) avec des atomes de carbone primaires. Sa formule structurelle est la suivante:

Exemple: n-hexane.

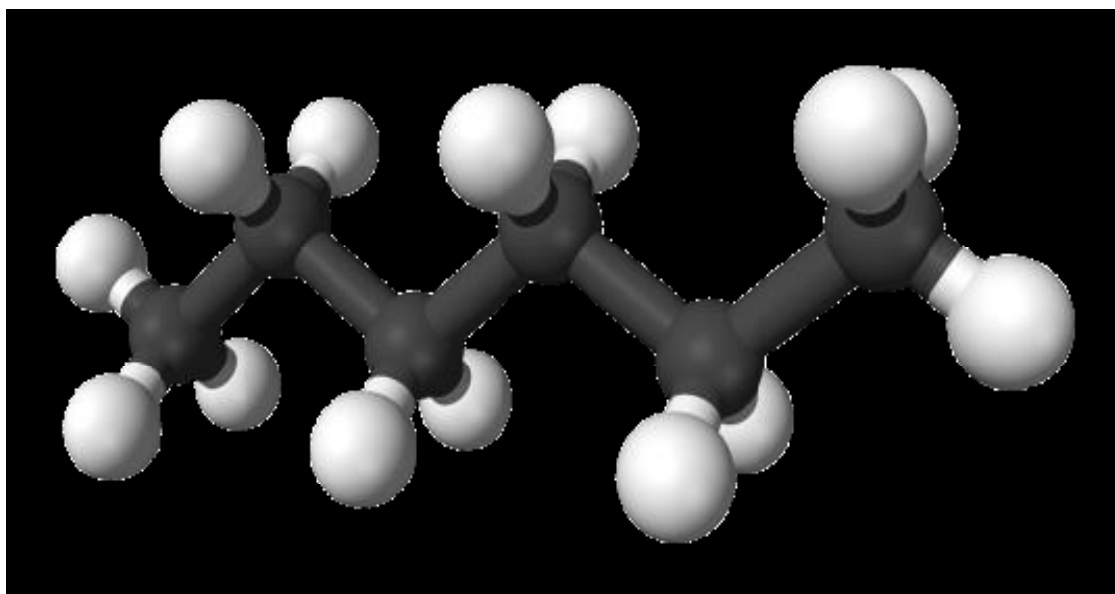
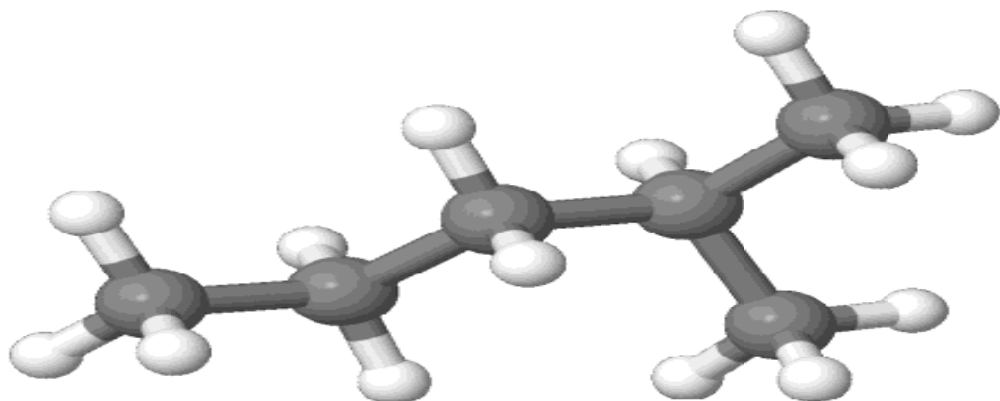


Figure.I.1. Structure chimique du n-hexane en 3D

**I.1.2.2 Paraffines ramifiées :**

Ils sont dérivés de la paraffine normale et sont considérés comme ayant les chaînes ramifiées les plus longues, sur laquelle on désigne les ramifications.

Exemple: méthyl2-hexane

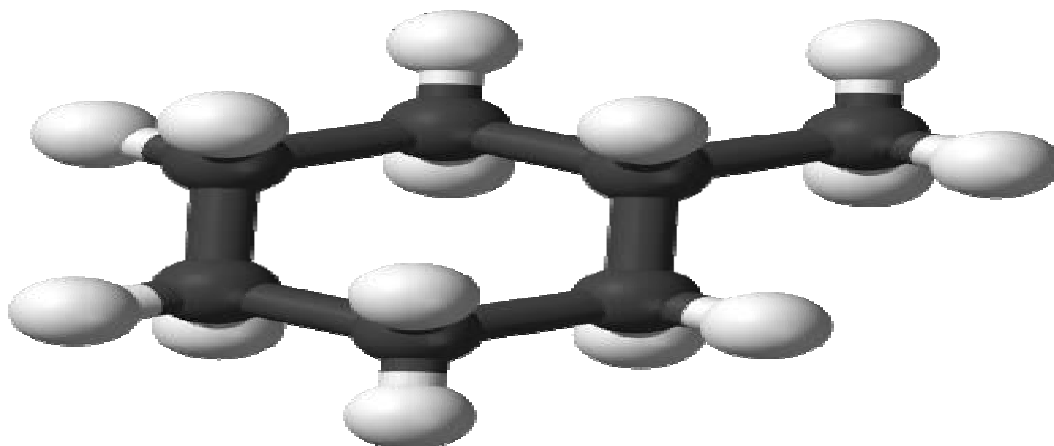


**Figure.I.2.** Structure chimique du méthyl2-hexane en 3D

**I.1.2.3 Cycloparaffine :**

Elle a été identifiée dans le pétrole brut, possède un anneau de 5, 6 ou 7 atomes de carbone et les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des chaînes de paraffine (alkyle) linéaires ou ramifiées. Dans les paraffines cycliques, tout ou partie du squelette carboné est cyclisé. Le nombre d'atomes de carbone dans l'anneau ainsi formé varie.

Exemple: 4ethyl cyclohexane.



**Figure.I.3.** Structure chimique du 4ethyl cyclohexane (simple et en 3D) [6].

### I.1.3 Les propriétés des paraffines:

#### I.1.3.1 Propriétés physiques:

##### Densité :

Il s'agit d'une norme commerciale ; elle est comparée à la densité de l'eau en unités de kg.m<sup>-3</sup>. Les Américains mesurent la densité en degrés API (10-30). Les définitions suivantes sont utilisées :

$$\text{Densité} = \text{specific gravity} = \frac{\text{masse d'un volume de produit à } 60^\circ\text{F}}{\text{masse de même volume d'eau à } 60^\circ\text{F}} \quad (\text{I-1})$$

$$\text{Degree de API} = \frac{141.5}{\text{specific gravity}} - 131.5 \quad (\text{I-2})$$

Où: 60 °F est la température en Fahrenheit (environ 15.5°C) [7].

##### Le point d'ébullition :

Le point d'ébullition de la paraffine normale augmente avec le nombre d'atomes de carbone. Cela est dû à l'augmentation de l'attraction intermoléculaire à mesure que la longueur de la chaîne augmente. Le point d'ébullition diminue lorsque des branches sont introduites dans la chaîne principale. Le point d'ébullition du pentane normal est de 36°C, celui de l'isopropane de 28°C et celui du néopentane de 9,5°C [tableau 2] [3].

##### Viscosité :

La viscosité de la paraffine normale augmente avec le nombre d'atomes de carbone. Cela est dû à une cohésion et à un enchevêtrement accrus entre les molécules, ce qui les empêche de glisser les unes dans les autres. La paraffine normale se cristallise à température ambiante et n'est donc pas souhaitable dans les lubrifiants [7].

##### Point de trouble :

Dans l'industrie pétrolière, le point de trouble d'une coupe (ou d'un produit) est la température à laquelle la coupe présente des particules solides.

Pour mesurer le point de trouble, le matériau est d'abord chauffé jusqu'à l'obtention d'un liquide clair, puis refroidi lentement (0,5-1°C/min) jusqu'à ce que le liquide devienne trouble et que les premiers cristaux apparaissent [8].

### ✚ Le point d'écoulement :

Dans l'industrie pétrolière, le point d'écoulement du produit est la température la plus basse à laquelle le produit s'écoule encore. Le point d'écoulement du pétrole brut, du gazole, du mazout et de l'huile de graissage est souvent mesuré pour déterminer si le pompage est possible [8].

### ✚ Les propriétés physiques des hydrocarbures :

**Tableau I.1.** Des propriétés physiques des hydrocarbures purs :

Nom de l'hydrocarbure	$T_{\text{fusion}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{ébullition}} (^{\circ}\text{C})$
<u>Hexane</u>	-95.3	68.7
<u>3-Méthylhexane</u>	-118	63
<u>2,3-Diméthylbutane</u>	-130	60

### I.1. 3.2 Propriétés thermique:

La chaleur spécifique des alcanes dépend de l'état solide de la température, du poids moléculaire et de la structure cristalline.

Selon le CRAGOE, la chaleur spécifique des huiles contenant une forte proportion de paraffine peut être calculée à l'aide de l'équation suivante:

### ✚ Le facteur de caractérisation $k_{\text{uop}}$ ou facteur de WATSON $K_w$ :

En 1933, Watson et Nelson ont proposé un paramètre de caractérisation. La caractérisation de Watson.

Le facteur de caractérisation ( $K_w$ ) met en corrélation deux propriétés physiques, à savoir le point d'ébullition moyen et la densité moyenne.

Il s'agit du point d'ébullition moyen et de la densité moyenne. Ce facteur est défini comme suit :

$$K_w = \frac{(1.8 \cdot T_b)^{1/3}}{SG} (I-3) \quad [9]$$



SG est la densité à 60 F (15,2 °C). La densité à  $\square$  est la densité à  $\square$ .

Facteurs de caractérisation de Watson pour différentes compositions moléculaires telles que paraffinique, naphtéinique et aromatique dans le pétrole.

Il permet de déterminer les différentes compositions moléculaires, telles que paraffiniques, naphtéiniques et aromatiques, dans les fractions pétrolières.

Utile pour déterminer les différentes compositions moléculaires telles que paraffinique, naphtéinique, aromatique, etc. dans les distillats de pétrole, indiquant une gamme spécifique de compositions allant de 13,0 (hautement paraffinique) à 10,0 (aromatique).

Indique une gamme spécifique de compositions allant de 10, 0 (paraffinique) à 10,0 (hautement aromatique) [Whitson, 1983].

En utilisant la relation de Riazi et Daubert, Whitson a développé une nouvelle corrélation basée sur le poids moléculaire.

La nouvelle corrélation basée sur le poids moléculaire et la densité des hydrocarbures est la suivante:

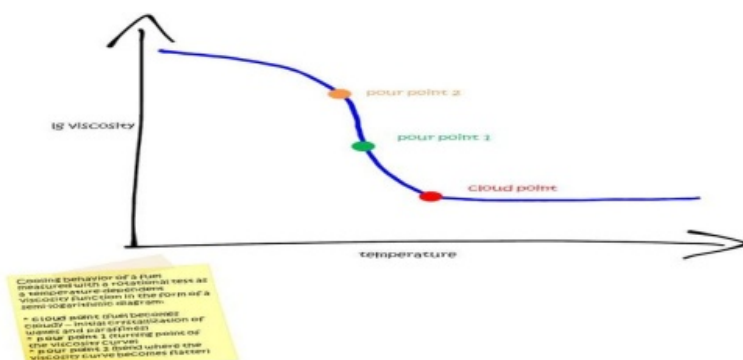
$$K_{w=4.5579M}^{0.51158} SG^{-0.84573} \quad (I-4)$$

Le facteur de caractérisation de Whitson est également utilisé pour prédire diverses propriétés Physiques des fractions pétrolières, telles que la viscosité cinématique et diverses propriétés physiques des fractions pétrolières, telles que la viscosité cinématique densité API le poids moléculair

### I.1. 3.3 Propriétés rhéologique:

Le pétrole brut contient un mélange d'hydrocarbures légers et lourds à des températures supérieures à 60 °C, le composant léger dissout le composant lourd, ce qui donne des valeurs de viscosité relativement faibles. Toutefois, à mesure que la température diminue, la solubilité du composant lourd diminue et une précipitation solide est plus susceptible de se produire. Cet effet, connu sous le nom de "précipitation cireuse", transforme le pétrole brut d'un fluide newtonien en une substance fluide et augmente le risque d'obstruction des oléoducs. La précipitation cireuse dans le pétrole brut dépend à la fois de la composition de l'huile dispersée et des conditions environnementales telles que la température et la pression. Les tests effectués à des températures et des pressions élevées à l'aide d'un rhéomètre combiné à une cellule de pression, par exemple, fournissent des informations sur l'efficacité des agents anti-colmatage dans les conditions de transport et de production.

✚ Tests rhéologiques sur les carburants :



**Figure.I.4.** Courbe de viscosité en fonction de température.

Lors du refroidissement, trois points sont pris en compte pour expliquer le passage du combustible de l'état liquide à l'état solide à basse température. Cela commence au point de congélation, où la cire et la paraffine commencent à cristalliser et où le combustible devient trouble, le point d'écoulement représente la valeur de la viscosité du carburant juste avant qu'il ne commence à se solidifier et n'atteigne finalement le point de congélation. Ce point influe, par exemple, sur le transport du carburant dans les pipelines et sur son utilisation dans les véhicules. Une façon de déterminer le point d'écoulement consiste à effectuer un essai de rotation avec un gradient de cisaillement à l'aide d'un rhéomètre rotatif. Le test de rotation est effectué tout en diminuant la température, et le point d'inflexion ou de flexion auquel la courbe de viscosité commence finalement à s'aplatir peut être déterminé comme le point d'injection. Les deux points

peuvent être calculés à l'aide d'un programme d'analyse. Il est donc important de préciser la méthode utilisée pour déterminer le point d'écoulement. Le point d'écoulement du carburant diesel peut en fait être affecté par l'ajout de modificateurs de cire, qui polarisent les molécules de cire afin qu'elles ne forment pas de gros cristaux pendant le refroidissement.

Ce test nécessite un rhéomètre équipé d'un système de contrôle de température Peltier pour les cylindres coaxiaux [10].

### **I.1.4 Les dépôts des paraffines:**

#### **I.1. 4.1 Types de depot:**

Il existe plusieurs types de depot:

##### **1. le chlorure de sodium : (Na Cl)**

##### **2. les carbonates :**

$\text{CaCO}_3$

$\text{MgCO}_3$ .

##### **3. les sulfates :**

Sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ )

Sulfate de strontium ( $\text{SrSO}_4$ )

Sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ )

##### **Dépôts organiques :**

Dépôts d'asphaltènes

Dépôts de paraffines

##### **Sédiments organiques :**

Supercritique dans le reservoir, Lorsqu'ils sont déversés à la surface et lorsqu'ils sont rejetés à la surface, ils sont sursaturés en alcanes plus lourds.

Il existe deux types de sédiments organiques : ceux constitués de paraffines et ceux constitués d'asphaltènes.

Les asphaltènes sont des composés naturels présents dans la plupart des pétroles bruts.

Face à ces problèmes, chaque gisement doit être traité de manière appropriée [11].

#### **I.1.4.2 Nature de dépôts:**

Les dépôts de flux de paraffine sont des solides noirâtres, parfois brillants, qui font l'objet d'une analyse chimique lorsqu'ils sont mélangés à du coke, ce qui entraîne des changements significatifs dans la composition, même lorsque les échantillons sont proches les uns des autres.

Il en résulte des paraffines à chaînes ramifiées ou linéaires [12].

La précipitation des paraffines est un problème majeur dans diverses procédures d'exploitation du pétrole brut, ce qui entraîne une baisse de la production et des investissements énormes et

coûteux pour l'industrie [13].

## **I.2 La cristallisation et extraction des paraffines:**

### **I.2.1 Les mécanismes de cristallisation des paraffines:**

La cristallisation est un processus au cours duquel les conditions thermodynamiques d'un système solvant-soluté changent et au moins une partie du soluté précipite sous forme de solide. Le phénomène le plus important dans la cristallisation pendant le dégraissage est la cinétique de la cristallisation. L'établissement de l'équilibre thermodynamique peut prendre beaucoup de temps, au cours duquel un état intermédiaire, appelé "métastable", se produit. En créant un déséquilibre par des changements de conditions thermodynamiques, la différence entre les positions de départ et d'arrivée génère une force motrice en mouvement visant à réduire le déséquilibre le plus rapidement possible vers la nouvelle position d'équilibre. Cette force motrice est sursaturée.

#### **Processus de cristallisation:**

La cristallisation comprend deux étapes: la nucléation et la croissance des cristaux.

#### **1. Nucléation:**

Nucléation: formation initiale d'un noyau cristallin en solution (parfois appelée germination):

- Nucléation primaire : Pour la nucléation primaire:

Nucléation homogène: formation spontanée de noyaux dans un liquide clair.

Nucléation hétérogène: nucléation spontanée dans un liquide contenant des impuretés susceptibles d'initier la nucléation.

- Nucléation secondaire : La nucléation secondaire fait référence à la présence de cristaux ayant les mêmes propriétés (ou des cristaux ayant des propriétés similaires) que le futur noyau. Cette nucléation peut être provoquée par le contact entre les cristaux existants, le contact entre les cristaux et la paroi interne ou l'agitation.
- Nucléation tertiaire La nucléation tertiaire fait référence à la possibilité d'ensemencement dans la liqueur mère de microcristaux ayant les mêmes propriétés (ou des propriétés isomorphes) que les futurs cristaux.

#### **2. croissance des cristaux :**

Une fois qu'un noyau stable est formé dans une solution sursaturée, les cristaux se développent. Ce processus de croissance se déroule en deux étapes : - transfert de molécules de la solution au cristal - dépôt ordonné à la surface du cristal [14].

## **I.2.2 Le seuil de cristallisation et les méthodes de détermination:**

### **I.2.2.1. Méthode de la détection des solides:**

Le principe de la méthode consiste à mesurer la variation d'intensité du faisceau laser, le faisceau laser traverse une cellule contenant l'échantillon étudié, qui subit un changement de température lors de la transformation isobare dans le cas de l'huile de paraffine ou de la dilatation dans le cas de l'asphaltène. La température à laquelle la puissance de la lumière émise commence à diminuer [15].

### **I.2.2.2 Méthode de la viscosimétrie:**

La viscosité d'un fluide se traduit par la facilité ou la difficulté qu'il a à s'écouler en raison de la friction entre les particules qui le composent [4]. La méthode est basée sur les changements dans les propriétés rhéologiques de l'huile après la précipitation de la paraffine [16].

### **I.2.2.3 Méthode de Wax Loop (Wax Appearance Temperature WAT):**

Liées au dépôt de cire pendant la production de pétrole, la cire de paraffine est un solide incolore, mou et soluble qui précipite lorsque la température du pétrole brut tombe en dessous de la température de précipitation (température d'apparition de la cire, WAT), La WAT dépend généralement de nombreux facteurs, notamment des conditions ambiantes, de la composition du pétrole brut (fractions saturées, aromatiques, résiniques, asphalténiques, la température d'apparition de la cire (WAT), la température de précipitation (WAT) et de nombreux autres facteurs [17].

## **I.2.3 Les méthodes d'extraction des paraffines:**

### **I.2.3.1 Méthode du cold finger:**

La méthode du cold finger consiste en une surface refroidie qui est insérée dans une bouteille contenant du pétrole brut chauffé. Le gradient de température formé à la surface favorise le dépôt de cire et, après un certain temps, la surface est retirée du fluide et le dépôt est pesé. Une boucle d'écoulement est un système fermé dans lequel le fluide s'écoule dans un tuyau ou un tube, généralement avec une section de mesure réfrigérée qui peut être retirée pour analyser les dépôts formés. La deuxième méthode d'essai est la plus représentative des conditions sur le terrain car le régime d'écoulement et les contraintes de cisaillement qui affectent la formation des dépôts de cire sont similaires. On s'attend à ce que cette méthode soit la plus représentative des conditions sur le terrain, par exemple [18].

Ont utilisé la méthode d'essai pour évaluer les effets de la température et du cisaillement sur les dépôts de paraffine et ont conclu que la mécanique influence les dépôts [19].



**I.2.3.2 Méthode du d'extraction UOP 46-64:**

La méthode UOP 46-6413 a été utilisée pour extraire la cire du pétrole brut. Au total, environ 2 g d'huile brute ont été dissous dans 500 ml de naphte de pétrole et 15 g de terre à foulon ont été ajoutés à la solution. Le mélange a été filtré et évaporé. Enfin, 200 ml d'un mélange naphte de pétrole/acétone 1:3 ont été ajoutés à la solution, le liquide a été refroidi à environ -17°C, filtré à travers un entonnoir filtrant à basse température et l'échantillon a été lavé avec de l'eau chaude. L'échantillon a été lavé avec du naphta chaud et le naphta de pétrole a été évaporé pour récupérer la cire. La cire a été pesée et la teneur en cire a été évaluée [20].

**I.3 La déposition des paraffines:****I.3.1 Le facteur influencant de la deposition:****I.3.1.1 Le régime de l'écoulement:**

Les changements de régime d'écoulement affectent les gradients thermiques et jouent un rôle important dans le comportement de sédimentation et l'efficacité de l'élimination des cires, les deux principaux régimes d'écoulement impliqués dans le comportement du pétrole brut sont l'écoulement laminaire et l'écoulement turbulent, lorsque la cire précipite dans des conditions d'écoulement laminaire, les solides précipitant la cire ont une faible teneur en paraffine.

Dans un système d'écoulement laminaire, la déposition des paraffines augmente avec la vitesse du fluide, ce qui peut être expliqué par la disponibilité d'un plus grand nombre de particules.

Dans des conditions d'écoulement turbulent, le dépôt est constitué de dépôts de cire à forte teneur en paraffine [21].

**I.3.1.2 La temperature:**

Les performances des inhibiteurs chimiques dépendent de la temperature, lorsque la température augmente, et la masse de cire déposée diminue, mais le nombre critique de carbone augmente. L'augmentation du nombre critique de carbone est due à l'utilisation de chaînes d'inhibiteurs paraffiniques plus longues, qui entravent le composant n-paraffinique faible mais augmentent la précipitation du composant n-paraffinique élevé [22].

**I.3.1.3 Teneur en cire:**

La teneur en cire du pétrole brut détermine la quantité et l'épaisseur de la cire déposée. Diverses études ont montré qu'environ 2 % de paraffine en poids suffisent pour gélifier le pétrole brut cireux vierge [23].

**I.3.1.4 La composition de brut:**

Structure moléculaire des inhibiteurs chimiques la plupart des inhibiteurs chimiques sont des polymères avec un squelette hydrocarboné et des chaînes pendantes qui interagissent avec les molécules de cire dans le pétrole brut et empêchent l'agrégation de grandes structures cristallines

de cire. Par conséquent, le squelette du polymère, la longueur des chaînes pendantes d'hydrocarbures et le poids moléculaire ont été ajoutés comme facteurs affectant la performance des inhibiteurs chimiques, même si des résultats antérieurs ont montré que le facteur de l'ossature du polymère n'avait pas d'effet significatif sur l'abaissement du point d'écoulement [23].

### **I.3.2 Les conséquences de la déposition des paraffines dans l'industrie pétrolière:**

- L'accumulation de paraffine peut restreindre le flux de pétrole brut dans l'oléoduc, provoquant des anomalies de pression et des blocages artificiels, ce qui peut entraîner une réduction de la production et des interruptions. Dans les cas extrêmes, elle peut conduire à l'abandon des oléoducs et des installations de production.
- La précipitation de cire provoque également des dommages à la formation près du puits de forage, une réduction de la perméabilité et des changements dans la composition et la rhéologie des fluides du réservoir en raison de la séparation des phases causée par la précipitation des solides de paraffine. Il est important de noter que les précipités de paraffine ne sont pas des solides, mais des gels constitués de cristaux de cire solides et d'un liquide encapsulé [24, 25].
- La précipitation des composants de paraffine dans le pétrole est responsable de la modification des propriétés des pétroles bruts cireux, comme la gélification du pétrole et l'augmentation de la viscosité [26].
- Les cires peuvent précipiter sous forme de phase solide lorsque la température du pétrole brut tombe en dessous de la température d'initiation de la cire (WAT) (température à laquelle les premiers cristaux de cire commencent à se former dans le pétrole brut au cours du processus de refroidissement) [27-28].
- La cire peut précipiter et se former lorsque la paraffine contenue dans le pétrole brut précipite lorsque la température de la paroi interne de l'oléoduc (température du liquide de refroidissement d'entrée) tombe en dessous de la température d'amorçage de la cire et se dépose sur les parois froides de l'oléoduc [29].

## I.4 Les remèdes:

### I.4.1 Les méthodes preventives:

#### I.4.1.1 Inhibiteurs chimiques:

Montre les progrès de la recherche sur trois types d'inhibiteurs chimiques : les dispersants de cire, les dépresseurs de point d'écoulement (PPD) et les modificateurs de cristaux de cire.

##### **Dispersants de cire :**

Les dispersants de cire sont un groupe d'agents tensioactifs qui s'adsorbent à la surface de la paroi du tuyau et modifient la mouillabilité de la paroi du tuyau ou réduisent l'adhérence de la cire en formant une fine couche dans laquelle les cristaux de cire sont facilement cisailés, les dispersants de cire s'adsorbent également sur les cristaux de cire, formant une structure en réseau de cristaux de cire dans le pétrole brut et exemple de dispersants de cire sont : Copolymères d'alkylphénol éthoxylés, Polyéthylène glycol (PEG), Polyacrylate.

Et la structure des cristaux de cire réduit la morphologie des cristaux en croissance et retarde la formation de cristaux tridimensionnels, ces cristaux sphériques, améliorés par rapport aux grands cristaux en forme de plaques, devraient améliorer la fluidité du pétrole brut [30, 31].

##### **Dépresseurs de point d'écoulement (PPD):**

Les PPD agissent en co-cristallisant dans des structures paraffiniques par l'intermédiaire des forces de van der Waals, et exemple de dispersants de Dépresseurs de point d'écoulement (PPD) sont : Éthylène-vinylacétate (EVA), Polyméthacrylate (PMA).

Et les queues polaires (non attachées) forment alors des interférences stériques avec l'alignement d'autres nouvelles molécules de cire, les PPD abaissent la température du point d'écoulement du pétrole brut, affaiblissant la structure solide du précipité de cire et permettant au précipité d'être facilement éliminé par les forces de cisaillement. Les PPD n'empêchent pas la cristallisation de la cire, Ils inhibent plutôt la croissance des cristaux de cire, et il convient de noter qu'une diminution du PPD brut ne reflète pas une diminution du WAT brut [32, 33].

La différence entre le PPD et les dispersants de cire est que ces derniers s'adsorbent sur les cristaux de cire et empêchent les molécules de cire de s'y fixer, le polyéthylène-acétate de vinyle (EVA), le méthacrylate de méthyle (MMA), les copolymères d'oléfine et d'anhydride maléique (MAC) et la diéthanolamine (DEA) [34,35].

##### **Modificateurs de cristaux de cire:**

Les modificateurs de cristaux de cire sont incorporés dans les cristaux de cire pendant le processus de nucléation, modifiant la croissance et les propriétés de surface des cristaux et les rassemblant en agrégats de type micelle. IL en résulte la formation de noyaux plus sous-critiques

et une réduction des propriétés de sursaturation du pétrole brut et l'exemple des modificateurs de cristaux de cire sont : Polyoléfines modifiées, Copolymères de styrène et d'ester.

Et des cristaux de cire plus petits se forment alors et restent stables dans la phase huileuse [36, 37].

#### **I.4.1.2 Les revêtements en tubes plastiques:**

Les résines butyle, ester, isophtalique, polyvinyle, époxy phénolique et polyéthylène sont utilisées comme base, elles sont utilisées avec succès depuis longtemps.

Leur difficulté dépend principalement de leurs propriétés et du degré de polissage pour éliminer la rugosité [38].

#### **I.4.2 Les méthodes curatives:**

Si le dépôt de cire ne peut être empêché, ou si les techniques de prévention utilisées n'apportent pas une solution totalement efficace, les techniques d'élimination peuvent être utilisées dans les puits, c'est-à-dire les méthodes d'élimination mécanique, les réactions chimiques exothermiques à l'état fondu et les produits chimiques de fartage (solvants et dispersants de paraffine), parmi certaines méthodes développées pour la réduction de la production ou principalement pour les pipelines. À ces options, vous pouvez ajouter un réchauffeur de fond de trou, qui est développé uniquement pour les puits. Plusieurs études ont été menées pour découvrir des techniques d'élimination plus efficaces et rentables. Vous trouverez ci-dessous des critiques importantes de ces méthodes.

##### **I.4.2.1 L'élimination par voie chimique:**

2 types de produits chimiques couramment utilisés pour éliminer les dépôts de cire: le 1er génère de la chaleur à la suite de réactions chimiques exothermiques qui se produisent dans le puits lorsqu'il est mélangé à d'autres produits chimiques spécifiques ou à de l'eau. Le 2ème produit chimique contient des solvants et des dispersants qui doivent être ajoutés en continu pour traiter l'huile.

##### **Réactions chimiques exothermiques:**

L'utilisation de produits chimiques pour éliminer les dépôts de cire des tubes est hautement improbable, car il est difficile de provoquer des réactions chimiques exothermiques aux bons endroits et de faire fondre les dépôts de cire dans les tubes.

En fait, si cette réaction se produit au fond du puits, la chaleur peut se dissiper avant d'atteindre l'accumulation de paraffine, pour assurer la survenue du processus de fusion, une grande quantité de produits chimiques doit être utilisée, et cette méthode est économiquement impossible. Compte tenu de cela, Ashton et al, et des expériences réalisées en utilisant des composés à réaction retardée [39].

**Solvant chimique et dispersant:**

IL y'a 2 types de produits chimiques peuvent être utilisés: solvant et dispersant pour améliorer les dépôts de cire. Le premier est utilisé pour dissoudre les dépôts de paraffine, tandis que le dispersant décompose les particules de cire et que le flux de production joue un rôle dans leur transport. L'utilisation d'essence, de kérosène ou de benzole comme solvant chimique est probablement la méthode la plus ancienne pour éliminer la cire déposée dans les puits. Pour éliminer les dépôts de cire, l'essence est un solvant nettement meilleur que le kérosène.

La pertinence d'utiliser un solvant pour éliminer la cire dépend du coût du solvant.

Cependant, le solvant étant également récupéré sous forme de pétrole brut, la valeur ajoutée doit être déduite du coût total du solvant, bien que cette méthode puisse être appliquée aux puits de pompage, elle ne peut en fait pas être utilisée dans les puits à écoulement naturel car il est difficile d'injecter des solvants liquides dans les puits à écoulement. Straub et coll. Plusieurs solvants (mélanges de xylène, de kérosène, de diesel, de condensat, d'huile, de toluène, d'essence et de produits) auxquels il est possible d'accéder de manière fiable pour dissoudre les sédiments à base de paraffine sont ajoutés à une large gamme de puits [40].

**I.4.2.2 L'élimination par voie chauffage:**

Technologie de chauffage pour éliminer les dépôts de cire, leur but principal de cette solution est de fournir de la chaleur aux puits producteurs pour faire fondre et dissoudre la paraffine déposée afin qu'elle puisse être transportée avec de l'huile à la surface, mais lors du chauffage de l'huile produite, il faut veiller tout particulièrement à ce que la température de l'huile n'augmente pas trop, outre l'utilisation d'appareils de chauffage par le bas, d'autres méthodes de chauffage sont utilisées pour éliminer les dépôts de cire: circulation d'huile chaude et circulation d'eau chaude, la première consiste à chauffer une partie de l'huile générée et à la renvoyer dans le puits, pendant le processus de chauffage de l'huile, des composants plus légers s'évaporent, ce qui réduit la valeur commerciale de l'huile produite lors de l'opération de déparaffinage.

Lorsque l'huile chaude circule entre le tube et l'enveloppe, elle perd de la chaleur interne vers la zone périphérique externe.

Si cette huile chaude à haute teneur en paraffine atteint le fond du trou à des températures inférieures à watts, le dépôt de cire peut se produire.

De plus, le pétrole brut peut également contenir d'autres solides tels que du sulfure de fer, de l'argile, du sable ou de l'oxyde de fer qui peuvent être déposés.

Le concept d'utilisation de l'arrosage à chaud est comme le ravitaillement à chaud, et cette méthode est utilisée comme alternative, l'eau contient une capacité calorifique supérieure à celle



de l'huile pour la même température, ce qui en fait une solution intéressante et rentable.<sup>1</sup>, un autre avantage de l'eau chaude est que l'eau ne contient aucun contaminant pouvant se trouver dans l'huile [41].

#### **I.4.2.3 L'élimination par voie bactérien:**

La méthode biologique d'élimination de la cire a été minutieusement étudiée ces dernières années par certains chercheurs.

Les résultats obtenus par Rana et al, ont été obtenus par Rana et al. Le système bactérien développé de bactéries qui décomposent la paraffine avec des compléments alimentaires et des stimulants de croissance a montré qu'il peut éliminer le besoin de raclage répété de la cire sur plusieurs mois [42].

- **Le principe de cette méthode est :**

Le consortium microbien développé dépose un biofilm sur la surface interne du tube qui ne permet pas aux cristaux de cire de s'agréger pour le dépôt en raison de la création de ce biofilm très lisse, et les bactéries présentes dans le film dégradent le produit frais.

Les cristaux de cire sont générés à la surface et empêchent également l'agglomération de ces cristaux de cire en formant une couche autour.

De minuscules cristaux de cire et les bactéries dégradent également les molécules supérieures de la cire en molécules plus petites qui se dispersent facilement dans le pétrole brut ainsi, on ne permet pas à la paraffine de se déposer [43].

# **Chapitre II :**

# **MATERIELS**

# **ET METHODES**

Ce projet de fin de recherche a été réalisé au sein du Flow Assurance Institute (Management). Dépôt de la Direction du Développement et de la Technologie de SONATRACH (DTD) de Boumerdès).

Son but est d'étudier le phénomène de dépôt de paraffine cristalline dans le brut algérien, et dans ce travail on va connaître la température de cristallisation du paraffine pour l'oléoduc et chacun échantillons de pétrole brut étudiés.

En fait, plusieurs méthodes sont utilisées au niveau du laboratoire pour obtenir des résultats et les exploiter, et le Principe de fonctionnement et les étapes de traitement de chaque équipement sont détaillés dans ce chapitre.

## **II.1. Caractérisation des huiles brutes:**

### **II.1.1. caractérisation physico-chimique des huiles brutes:**

Étudier le dépôt de paraffine, caractérisant deux échantillons d'huiles algériennes provenant de la même zone géographique de Hassi Messoud confrontés au problème de la formation de dépôts de paraffine au échantillon brut algérein, nous les avons nommés Huile A et Huile B .

#### **Densité:**

La détermination expérimentale de cette caractéristique est réalisée à l'aide d'un hydromètre.

#### **Intérêt**

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.

#### **Appareillage de commutation:**

- ✚ Oscillateur mécanique en forme de U.
- ✚ Avec pompe à air.
- ✚ Utilisez une cellule de mesure en verre.
- ✚ Prends une lampe.
- ✚ Prends la seringue.



**Figure.II. 1.Densimètre électronique.**

**Procédure d'Opération:**

- ✚ Assurez-vous que l'hydromètre est prêt pour la mesure: température stable à 20°C, L'écran d'affichage est 0, 0012.
- ✚ Avant d'injecter l'échantillon, allumez l'éclairage de la cellule et assurez-vous qu'il est là Pas de bulles d'air cellulaire.
- ✚ Remplissez immédiatement le tube et éteignez l'éclairage après avoir examiné les cellules.
- ✚ Lisez la valeur de densité du dispositif d'affichage électronique.

**Viscosité:****Principe:**

La viscosité est une mesure de la résistance d'un fluide à un écoulement de cisaillement et représente la résistance d'un fluide à un écoulement de cisaillement.

Frottement interne du fluide en mouvement, le viscosimètre (figure II-2) mesure la viscosité dynamique d'un liquide à déterminer la viscosité dans des conditions pure



**Figure.II.2.**Un viscosimètre.

**Pourquoi l'utilisons-nous?**

La viscosité est la propriété la plus importante des lubrifiants automobiles et industriels sont classés et conçus.

Bien qu'il n'y ait jamais la seule caractéristique à considérer C'est le point de départ lors de la formulation d'un dans la plupart des cas lubrifiant.

**Mode d'emploi du viscosimètre:**

Le viscosimètre fait tourner la broche conique à une vitesse précise et mesure le couple.

Nécessaire pour surmonter la résistance visqueuse aux mouvements induits causés par la présence du liquide d'échantillon entre la broche et le récipient d'échantillon.

**Point d'écoulement (pour spot):**

Parmi ces appareils de mesure, un exemple de a pour point (appareil de mesure) est représenté (Point d'écoulement) (figure. II-3), cet appareil vous permet de mesurer le point d'écoulement.

Donner le point de congélation et les watts (température de cristallisation) d'un refroidissement par le système de l'appareil, à la fin de la mesure est extrait de 3 valeurs de 3 itérations consécutives.

**Manipulation:**

- ✚ Versez ensuite l'échantillon dans le tube à essai en une ligne circulaire.
- ✚ Fermez bien le tube à essai.
- ✚ Insérer le tube après l'avoir enfermé avec un joint placé à 25 mm au-dessus du fond.
- ✚ Maintenir le bain de refroidissement à  $-1^{\circ}\text{C}$ .
- ✚ Gardez bien le tube à essai verticalement dans le bain.

**Intérêts:**

En hiver, les distillats bruts ou modérés peuvent être sensibles à de faibles concentrations, température ou conduisant à la formation de cristaux de paraffine qui obstruent le tuyau filtre dans le circuit d'alimentation.

Dans cette situation, il y a une perte de plage de performances, il est possible d'arrêter les expéditions de pétrole brut et les pannes de moteur

Fixe ou mobile et Chaudière.



**Figure.II.3.**Point d'écoulement.

## II.1.2. chromatographie en phase gazeuse:

### Analyseurs et technologies de laboratoire:

#### Chromatographie en phase gazeuse:

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une méthode physique qui vous permet de séparer composants du mélange gazeux résultant de l'équilibre entre la phase mobile gazeuse et la phase stationnaire qui peut être liquide (fractionnement) ou solide (adsorption).

- **Type de méthode :** La chromatographie en phase gazeuse (GC) est qualifiée de "méthode physique," indiquant qu'elle utilise des principes physiques pour séparer les composants.
- **Phase mobile et phase stationnaire :** La phase mobile est gazeuse, tandis que la phase stationnaire peut être soit liquide (indiquant un processus de fractionnement), soit solide (indiquant un processus d'adsorption).
- **But :** La méthode permet de séparer les composants d'un mélange gazeux.

#### 2. Conditions expérimentales :

Pour des conditions expérimentales déterminées, c'est-à-dire la température et la pression de travail, la nature de la colonne, Le CPG permet une analyse qualitative et quantitative.

- **Paramètres expérimentaux :** La température, la pression de travail et la nature de la colonne sont des conditions essentielles pour l'opération de la chromatographie en phase gazeuse.
- **Types d'analyse :** La méthode permet des analyses à la fois qualitatives et quantitatives.

#### 3. Analyse qualitative :

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

- **Temps de rétention :** Le temps écoulé entre l'injection et la détection des composés est appelé temps de rétention.
- **Importance du temps de rétention :** Ce temps est spécifique aux différents composés, ce qui permet d'identifier qualitativement les substances présentes dans le mélange.

#### 4. Analyse quantitative :

La surface de pic obtenue lors de l'analyse est proportionnelle à la quantité injectée, elle permet par conséquent, l'analyse quantitative."

- **Surface de pic :** En chromatographie, le pic représente la présence d'un composé détecté, et la surface sous ce pic est proportionnelle à la quantité de ce composé.
- **Analyse quantitative :** En mesurant la surface de ces pics, on peut déterminer quantitativement la quantité de chaque composé dans le mélange.

### 5. Description du chromatographe :

Le chromatographe est constitué de trois organes essentiels, en première approximation.

- **Éléments du chromatographe :** Bien que non détaillés dans le texte, il est mentionné que le chromatographe se compose de trois organes essentiels.
- **Figure 4 :** Il est indiqué que la Figure 4 montre un chromatographe, ce qui suggère la présence d'une illustration dans le contexte original.(FigureII-4):

#### ✚ L'injecteur:

Il vous permet d'introduire des liquides qui doivent être évaporés instantanément avant d'être transférés dans colonne. À l'aide d'un injecteur hypodermique de petit volume, nous pouvons Cloison, de sorte que l'extrémité de l'aiguille arrive en dessous du niveau d'entrée de gaz Le support, puis le piston est pressé pour effectuer l'injection.

#### ✚ Colonne:

C'est l'organe principal, et il est généralement constitué d'un tube métallique de diamètre l'intérieur de l'ordre des millimètres, ce tube contient une phase stationnaire composée de liquide Adsorbant fixé sur un solide inerte.

#### ✚ Détecteur:

Le détecteur utilisé est celui à ionisation de flamme, et son principe est de brûler dans les flammes d'hydrogène, l'effluent alimenté par l'azote (gaz vecteur). Sous l'effet du champ des ions carbonés électrostatiques chargés positivement sont formés déposés dans une électrode qui crée des courants d'ionisation où elles sont amplifiées avec un electrometeramplificateur et l'enregistreur produit un signal proportionnel au débit.



Figure.II.4. Chromatographe (CPG).

**Préparation d'échantillon :**☐ **Lieu de l'opération :**

- **"Au niveau de la hotte"**

**Contexte :** L'opération est réalisée sous une hotte, ce qui indique un environnement de laboratoire sécurisé pour manipuler des produits chimiques volatils ou dangereux.

☐ **Pesée de l'huile :**

On pèse environ de 4g de l'huile dans une balance

- **Quantité :** Environ 4 grammes d'huile sont mesurés.
- **Instrument :** Une balance est utilisée pour cette mesure, soulignant l'importance de la précision.

☐ **Ajout de l'étalon :**

On ajoute 0.2g de l'étalon (hexène)

- **Quantité :** 0,2 grammes d'hexène, utilisé comme étalon, sont ajoutés à l'huile.
- **Rôle de l'étalon :** L'étalon, en l'occurrence l'hexène, est utilisé pour calibrer ou standardiser l'analyse qui suivra.

☐ **Dissolution du mélange :**

Ensuite on dilue le mélange par l'ajoute de disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>)

- **Solvant :** Le disulfure de carbone (CS<sub>2</sub>) est utilisé pour diluer le mélange.
- **But de la dilution :** Cette étape vise à préparer le mélange pour une analyse ultérieure, probablement en le rendant plus homogène et plus facile à manipuler.

☐ **Homogénéisation :**

À la fin, on met ce dernier dans le bain ultrasons pour l'homogénéité.

- **Méthode :** Un bain à ultrasons est utilisé pour homogénéiser le mélange.
- **Objectif :** L'utilisation des ultrasons aide à disperser uniformément les composants dans le solvant, assurant une solution homogène

**Mode opératoire :**

- On prépare la solution en dissolvant le ou les composés dans un solvant.
- On injecte le liquide dans l'appareil à l'aide d'une micro seringue.
- Le liquide est vaporisé puis emmené dans une colonne placée dans un four thermostaté, les vapeurs sont poussées par un gaz vecteur (Hélium, azote).
- A la sortie, la molécule est fragmentée puis un détecteur mesure la quantité de débris qu'il envoie comme signal sur une table traçante.



- On obtient un spectre où apparaissent des pics d'intégration proportionnelle à la quantité de produit injecté. Le pic est caractérisé par son temps de rétention, porté en abscisse.
- Selon la nature de la colonne (polaire ou pas) et de la température du four, du choix de gradient de température, le temps de rétention est variable.

## Conditions de manipulation

### Pression :

- **"Pression [KPa] : Entrée avant He 75 KPa"**

- **Paramètre** : La pression de l'hélium (He) à l'entrée avant est fixée à 75 KPa.
- **Importance** : La pression d'entrée est cruciale pour maintenir un flux constant de gaz porteur dans le système.

- **Type de détecteur :**

- **"Type de détecteur : FID"**

- **Détecteur** : Le détecteur utilisé est un détecteur à ionisation de flamme (FID).
- **Fonctionnement** : Le FID est couramment utilisé en chromatographie en phase gazeuse pour détecter les composés organiques en mesurant les ions produits lors de la combustion des échantillons.

### Débit :

- **"Débit : Front FID : H<sub>2</sub> : 35 ml/min"**

- **Hydrogène (H<sub>2</sub>)** : Le débit d'hydrogène à l'avant du détecteur FID est de 35 ml/min.
- **Air : 350 ml/min"**

- **"Arrière FID : H<sub>2</sub> : 35 ml/min"**

- **Hydrogène (H<sub>2</sub>)** : Le débit d'hydrogène à l'arrière du détecteur FID est également de 35 ml/min.
- **"Air : 350 ml/min"**
  - **Air** : Le débit d'air à l'arrière du détecteur FID est de 350 ml/min.
- **Importance** : Les débits de gaz sont essentiels pour le bon fonctionnement du détecteur FID, assurant une combustion stable et une détection précise.

**Température :**

- **"Température : Four : 35°C"**
  - **Four :** La température du four est maintenue à 35°C.
- **"Entrée avant : 80°C"**
  - **Entrée avant :** La température à l'entrée avant est fixée à 80°C.
- **"Détection avant : 300°C"**
  - **Détection avant :** La température au point de détection avant est de 300°C.
- **Détecteur arrière : 300°C**
  - **Détecteur arrière :** La température du détecteur arrière est également de 300°C.
  - **Importance :** Les températures spécifiques aux différents points du système assurent une volatilisation adéquate des échantillons, une séparation optimale dans la colonne et une détection précise par le FID.

## II.2 Méthodes d'extraction des paraffines:

### II.2.1.Cristallisation des paraffines par la méthode de COLD FINGER:

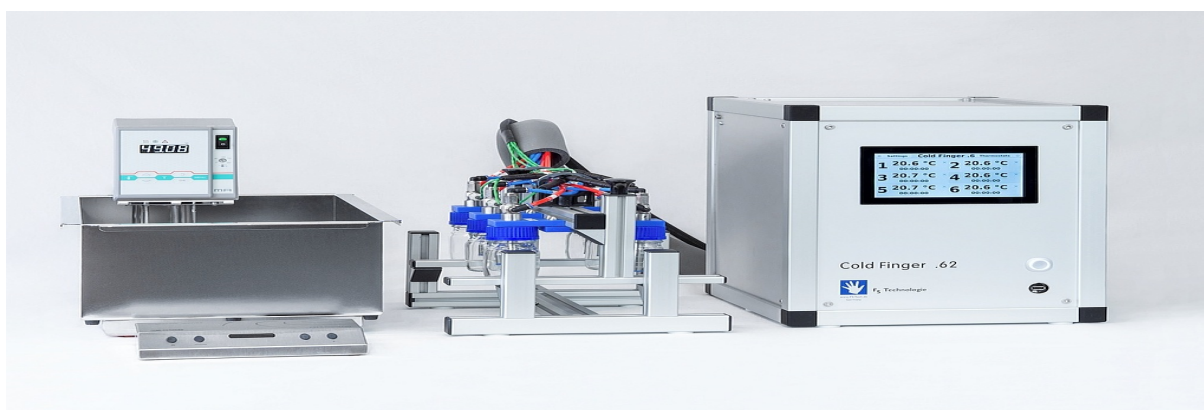
- **But de la méthode :** La méthode du cold finger est conçue pour répondre à certaines questions sur les conditions de température et la forme des dépôts.
  - **Objectif principal :** La méthode vise à comprendre les conditions de température et la forme des dépôts de paraffine dans les pipelines ou les réservoirs de stockage.
  - **Application :** Utilisée principalement dans l'industrie pétrolière pour évaluer les risques de formation de dépôts de paraffine.
- **Mesure des dépôts de paraffine :** Il consiste en une mesure de la quantité des dépôts de paraffine, susceptibles de se former dans le tuyau ou lors du stockage de l'huile, évaluer les conditions thermiques et réelles.
  - **Quantification :** La méthode permet de mesurer la quantité de paraffine qui peut se déposer dans les tuyaux ou les réservoirs.
  - **Conditions :** L'évaluation prend en compte les conditions thermiques et les conditions réelles de fonctionnement.
- **Principe de fonctionnement :** Le Principe des cold finger est le pipeline inverse, régénère les doigts métalliques refroidis la paroi interne du pipeline, l'huile chauffée et agitée circule autour d'elle, quand la température du doigt tombe en dessous de la température d'apparition de la cire (watt), La cire commence à se déposer à sa surface.
  - **Pipeline inverse :** Le cold finger fonctionne en inversant le concept du pipeline, en introduisant des doigts métalliques refroidis.
  - **Refroidissement des doigts métalliques :** Ces doigts métalliques sont refroidis pour simuler les parois internes du pipeline.
  - **Circulation de l'huile :** L'huile chauffée et agitée circule autour de ces doigts métalliques.
  - **Température de dépôt de la cire :** Lorsque la température des doigts métalliques descend en dessous de la température à laquelle la cire apparaît (point de cristallisation de la cire), la cire commence à se déposer sur leur surface.
- **Détermination de la teneur en paraffine :** Comment déterminer la teneur en paraffine contenue dans l'huile dans des conditions normales de pression (1 atm)

- **Conditions normales** : La méthode est utilisée pour déterminer la teneur en paraffine dans des conditions normales de pression, soit 1 atmosphère.
- **Quantification** : La quantité de paraffine déposée sur les doigts métalliques donne une indication de la teneur en paraffine dans l'huile.

- **Illustration de l'appareil :**

**Figure II-5** appareil de cold finger

- **Référence visuelle** : Une figure (Figure II-5) est mentionnée pour illustrer l'appareil de cold finger, aidant à comprendre le montage expérimental.



**Figure.II.5.**Appareil de cold finger.

**1. Instructions d'utilisation pour le cold finger:**

**But de l'essai :** L'essai implique l'immersion d'une série de tubes dans du pétrole brut fondu.

- **Objectif principal** : L'essai vise à mesurer les dépôts de paraffine qui se forment sur des tubes immergés dans du pétrole brut fondu.
- **Température** : Le texte mentionne une température plus basse pour favoriser le dépôt de cire sur une surface froide.

**2. Mesure des dépôts de cire :** Pesez ensuite les dépôts de cire

- **Quantification** : Après dépôt, les dépôts de cire sont pesés pour quantifier la paraffine accumulée.

- **Inhibiteurs de la paraffine :** L'efficacité des inhibiteurs de paraffine est mesurée en pourcentage de réduction du poids des dépôts.
- 3. **Équipement de laboratoire :** L'équipement de laboratoire se compose d'un bain thermostatique cylindrique où l'huile est à 30°C
  - **Bain thermostatique :** Utilisé pour maintenir l'huile à une température constante de 30°C.
  - "Une sonde métallique et froide (doigt froid) maintenue à la température de 0°C est introduite et placée sur l'axe du cylindre"
  - **Doigt froid :** Une sonde métallique refroidie à 0°C est placée dans le bain d'huile pour provoquer le dépôt de paraffine.
- 4. **Maintien de la température et durée de l'expérience :** La sonde est refroidie à température (0°C) et est maintenue tout au long de l'expérience (4 heures).
  - **Température de la sonde :** La sonde reste à 0°C pendant toute la durée de l'expérience, qui dure 4 heures.
  - **Homogénéisation :** Un agitateur intégré est utilisé pour homogénéiser les échantillons et assurer une distribution uniforme de la température et de la concentration.
- 5. **Cristallisation de la paraffine :** Le thermique entre la température de la sonde et celle de l'huile provoque la cristallisation de la paraffine sur la paroi de la sonde métallique.
  - **Différence de température :** La différence de température entre la sonde (0°C) et l'huile (30°C) entraîne la cristallisation de la paraffine sur la sonde.
- 6. **Processus de pesée :** Ensuite, retirez l'huile sur la sonde comme suit : pesez la sonde avec de l'acétone
  - **Nettoyage :** La sonde est nettoyée avec de l'acétone pour enlever l'huile restante.
  - Enfin, remplissez la différence de poids pour déterminer la quantité de paraffine entraînée.
    - **Quantification finale :** La différence de poids avant et après l'expérience permet de déterminer la quantité de paraffine déposée.
- 7. **Illustration de l'appareil :**

**Figure II-6 montre l'assemblage cold finger**

- **Référence visuelle :** Une figure (Figure II-6) est mentionnée pour illustrer l'assemblage du dispositif de cold finger, aidant à comprendre le montage expérimental.

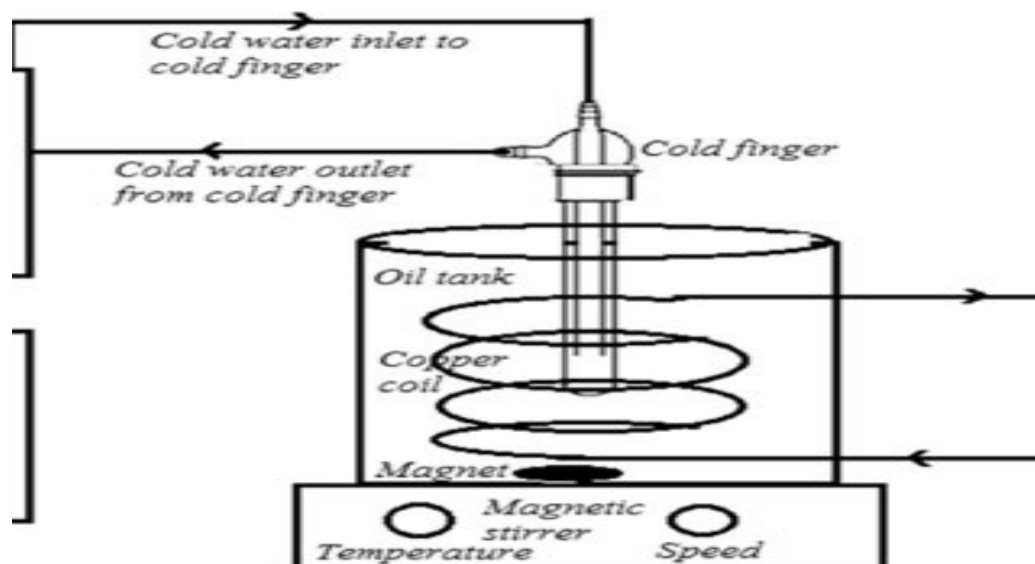


Figure.II.6.Montage de COLD FINGER.

#### Manutention:

- ✚ Allumez le cryostat en réglant la température à (5°C) au-dessus du point de turbidité de l'huile. Attendez ensuite que la température se stabilise. Le cryostat vous permet de:  
Faites circuler le liquide caloporteur à Travers une sonde métallique en boucle fermée, dans ces conditions, la sonde métallique refroidira à température j'espèreis.
- ✚ Remplissez le bécher en verre à fond plat avec des échantillons jusqu'à la ligne de jauge  
✚ (La ligne de jauges correspond à un volume de 80 ml), une plaque chauffante est utilisée pour chauffer l'échantillon à une température prédéterminée intégré dans l'appareil.
- ✚ Trempez la sonde métallique (après avoir complètement essuyé la paroi refroidie et la base), sonde avec du papier toilette.
- ✚ Placez la sonde métallique dans un bécher de 80 ml contenant l'échantillon, pour éliminer l'eau déposée sur la base supérieure du cold finger (housse de protection) échantillon d'eau) avec du papier toilette à chaque fois il me le faut.
- ✚ À la fin du test, soulevez la sonde métallique, soigneusement et séquentiellement évite de frotter de force le mur contre le tube en acier (évitiez pour déchirer la paraffine collée à la paroi métallique).
- ✚ Lavez délicatement la sonde avec de l'acétone froide, ensuite, laissez égoutter pendant 5 minutes.
- ✚ Réglez la balance sur le poids du tube métallique.
- ✚ Une fois la paraffine cristallisée sur la paroi, le tube est pesé, placez le tube sur la sonde.
- ✚ Fixer la température du cryostat à 70°C et laisser circuler le liquide du cryostat chauffé à Jusqu'à ce que toute la paraffine collée à la paroi de la sonde fonde obtenez du métal et un

échantillon.

La différence de poids avec le bécher vide détermine le pourcentage de paraffine contenu dans l'huile:

$$A\% = (m_i/m_{brut}) * 100 \quad (II-1)$$

$m_i$ : poids des paraffines extraites d'un échantillon  $i$ .

$m_{brut}$ : poids de la prise d'essai d'huile.

### II.2.2. méthode d'extraction UOP 46-64:

**Nom et référence de la méthode :** La méthode de précipitation de la paraffine par l'acétone dite 'standard' UOP46-64.

**Norme :** La méthode est standardisée et référencée sous le code UOP46-64, ce qui indique qu'elle suit des procédures établies et reconnues.

- **Objectif de la méthode :** Consistant en une précipitation de paraffine totale.
  - **Précipitation totale :** La méthode vise à précipiter et quantifier la totalité de la paraffine présente dans un échantillon.
- **Description de la méthode :** Cette méthode est basée sur la dissolution d'échantillons contenant de la paraffine, c'est une extraction à l'éther de pétrole et à l'acétone.
  - **Dissolution :** Les échantillons contenant de la paraffine sont d'abord dissous pour faciliter l'extraction.
  - **Solvants utilisés :**
    - **Éther de pétrole :** Utilisé pour dissoudre l'échantillon.
    - **Acétone :** Utilisée pour précipiter la paraffine dissoute dans l'éther de pétrole.
- **Récupération de la paraffine :** La récupération de la paraffine est réalisée par filtration sous vide sur le filtre concret.
  - **Filtration sous vide :** La paraffine précipitée est récupérée par filtration sous vide, une méthode efficace pour séparer les solides des liquides.
  - **Filtre concret :** Utilisé pour capturer la paraffine précipitée, assurant une récupération complète et précise.



**Matériels et produits:****Tableau.II.1.** Matériels et produits utilisé dans la méthode d'extraction UOP.

Matériels:	Produits:
Agitateurs magnétiques. Coupelles d'évaporation. Filtre en verre fritté. Bain de refroidissement -25. Tringle en verre. Balance analytique. Entonnoir filtrant. Pompe à vide. Bécher	0.2g de pétrole brut. 35 ml éther de pétrole. 110 ml acétone.

**Figure.II.7.** Système de filtration sous vide.**Figure.II.8.** Les échantillon dans un bain de refroidissement.

**Procédure d'Opération:**

- ✚ Mettez l'huile dans un bécher d'un poids de 0,2 g.
- ✚ Ajoutez ensuite environ 35 ml d'éther de pétrole et remuez avec un bâtonnet jusqu'à dissolution d'échantillons.
- ✚ Ajoutez ensuite environ 110 ml d'acétone et agitez et l'échantillon est ensuite placé dans un bain à température ambiante -20°C pendant 2 heures.
- ✚ Décimer lentement l'échantillon du filtre à vide en le versant dans l'entonnoir de filtration (filtre) (Type Whatman utilisant une tige et avec un diamètre de pores de 0,45 µm).
- ✚ Pour retirer l'aspirateur, retirez le filtre avec une pince.
- ✚ Mettez le filtre dans la sécheuse jusqu'à ce qu'il ait un poids constant.
- ✚ Ensuite, la teneur en paraffine est pesée et calculée.

### II .3 Température de cristallisation par wax loop (watts):

**1. Comportement de la paraffine dans le pétrole brut :** Lorsque le pétrole brut est refroidi en dessous d'une certaine température caractéristique, appelé température de cristallisation de départ (watt, température d'aspect de la cire) ou avec un point nuageux, la paraffine commence à sortir de la solution.

- **Température de cristallisation de départ :** La température à laquelle la paraffine commence à se séparer de la solution est appelée température de cristallisation de départ ou température d'aspect de la cire.
  - **Point nuageux :** Un autre terme utilisé pour décrire cette température critique où la paraffine commence à cristalliser.
- 2. Conséquences du dépôt de paraffine :** Peut s'installer sur la paroi du tuyau, ce qui entraîne par la suite une augmentation de la rugosité de surface et réduction du diamètre du tuyau.
- **Dépôt sur les parois des tuyaux :** La paraffine précipitée peut se déposer sur les parois internes des tuyaux.
  - **Effets négatifs :**
    - **Augmentation de la rugosité de surface :** La surface interne du tuyau devient plus rugueuse.
    - **Réduction du diamètre du tuyau :** L'accumulation de paraffine réduit le diamètre effectif du tuyau, ce qui peut affecter le flux de pétrole.
- 3. Définition et fonction de la wax loop :** Wax loop sont développées pour évaluer les différentes exigences d'accumulation de dépôts de paraffine, il s'agit d'une simulation dynamique du comportement du pétrole brut chaud.
- **Wax loop :** Un dispositif ou une technique utilisée pour étudier et évaluer l'accumulation de dépôts de paraffine.
  - **Simulation dynamique :** Reproduit le comportement du pétrole brut chaud circulant dans un pipeline froid.
- 4. Conditions de formation des sédiments :** Circule à travers un pipeline froid, un gradient thermique est nécessaire pour former des sédiments.
- **Gradient thermique :** Un gradient de température est nécessaire pour provoquer la formation de dépôts de paraffine. La différence de température entre le pétrole chaud et le pipeline froid favorise la cristallisation de la paraffine.
- 5. Confirmation de la cristallisation :** Dès que la température de l'échantillon atteint watts, la paraffine commence à cristalliser, ceci est confirmé par une augmentation de la pression différentielle.

- **Cristallisation de la paraffine :** La paraffine commence à se cristalliser lorsque la température de l'échantillon atteint un certain point (watts).
- **Pression différentielle :** L'augmentation de la pression différentielle est un indicateur de la cristallisation de la paraffine.

#### 6. Illustration de la wax loop :

**Figure II-9 Dispositif de boucle de cire.**

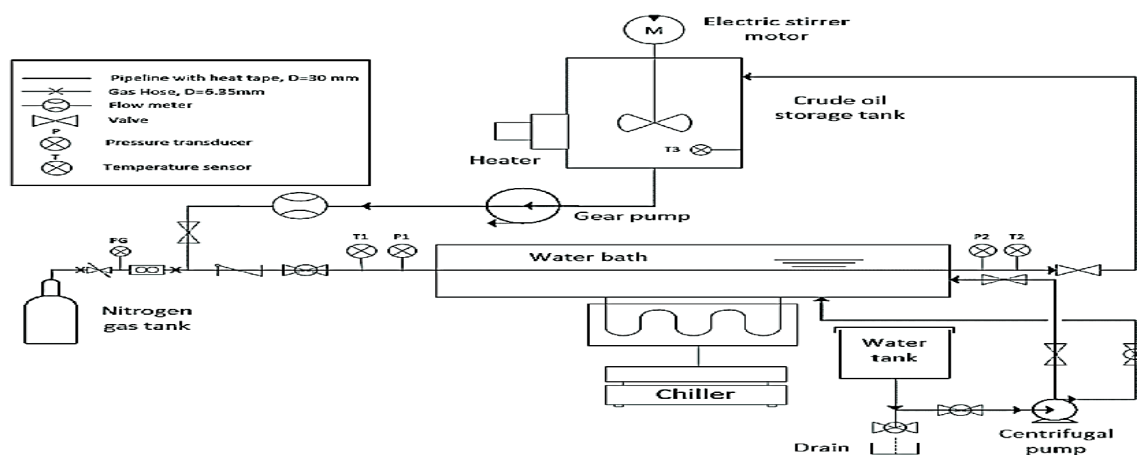
- **Référence visuelle :** Une figure (Figure II-9) est mentionnée pour illustrer le dispositif de la wax loop, aidant à comprendre le montage expérimental.



**Figure.II.9.** Dispositif de boucle de cire (wat).

- **Objet du document :** Ce document prescrit des méthodes.
  - **Prescriptions de méthodes :** Le document établit des protocoles et des procédures spécifiques à suivre.
  - **Finalité :** L'objectif principal est de fournir des directives précises sur les méthodes à utiliser.
- **Champ d'application :** Pour étudier la stabilité dynamique de l'huile Paraffine et leurs produits infusés.
  - **Étude de la stabilité dynamique :** Le focus est sur l'analyse de la stabilité dynamique, c'est-à-dire la capacité de l'huile paraffinique et de ses produits infusés à maintenir leurs propriétés sous conditions changeantes et stressantes.
  - **Huile paraffinique :** Le document s'applique spécifiquement aux huiles paraffiniques, qui sont des huiles dérivées de la paraffine, une substance hydrocarbonée.

- **Produits infusés :** En plus des huiles paraffiniques pures, le document couvre également les produits infusés, c'est-à-dire des produits qui ont été enrichis ou mélangés avec des substances supplémentaires.



**Figure.II.10.** Schéma représentant le système de Wax Loop.

### Manipulation :

- ✚ Réglez la température et allumez le cryostat pour démarrer la boucle de cire WL.
- ✚ Injecter de l'air dans la boucle à une pression comprise entre 1 et 10 bars pour amener des échantillons d'huile ou de condensat dans des conditions d'essai :  
Température (chauffage et refroidissement) et vitesse d'agitation.
- ✚ Démarrez la pompe à un débit (0,1-50 ml/min) pour faire circuler l'échantillon à travers une boucle en appliquant un palier de la température de refroidissement jusqu'à la température d'aspect cristallin paraffine.
- ✚ À la fin du test, chauffez l'échantillon à une température de 60°C et démarrez la pompe à débit accéléré pour dévisser la partie cristallisée sur les parois des capillaires.
- ✚ Ensuite, nettoyez la boucle avec du toluène et étudiez la précipitation de la paraffine, compte tenu de son huile de paraffine d'un dépôt à l'autre ont des actions différentes, nous avons choisi de mener nos expériences en laboratoire 2 échantillons d'huile provenant de différentes régions géographiques.

# **CHAPITRE III:**

## **Résultats et**

## **Discussion.**

Cette partie de notre étude présente les résultats expérimentaux des propriétés des deux huiles de même région géographique (Hassi Messoud) de différents temps, détermine la température d'apparition des cristaux de paraffine et les propriétés physico-chimiques des deux huiles et les méthodes utilisées pour extraire des paraffines qui sont la méthode de UOP 46-64 et de cold finger pour éliminer les paraffines qui se trouvent dans le pétrole algérien.

### III.1 Caractérisation des huiles brutes:

#### III.1.1 Caractérisation physico-chimique des huiles brutes:

La caractérisation physico-chimique des bruts a été réalisée selon plusieurs normes dans le but de déterminer les paramètres d'identification clés tels que la densité à 15 et 20 °C, BSW, la teneur en eau, et le facteur de caractérisation Kuop et la Viscosité cinétique à 20°C et à 15°C. Les résultats de la caractérisation physico-chimique sont présentés dans le tableau.III.1.

**Tableau.III.1.** Propriétés physico-chimiques des huiles.

	<b>HuileA</b>	<b>HuileB</b>
<b>Masse volumique 20C° (g/cm<sup>3</sup>) [0.8-0.87].</b>	0,8125	0,8195
<b>Masse volumique 15C° (g/ [0.8-0.87].</b>	0,826	0,827
<b>Viscosité cinétique 20C° Cst [20 cst- 40 °c].</b>	14,89	14,76
<b>Viscosité cinétique 15C° Cst [20 cst- 40 °c].</b>	6,023	6,129
<b>Point d'écoulement °C [-30 °C - 0 °C].</b>	-19	-20
<b>Teneur en eau (BSW) volume [0-0,5 %].</b>	0,0070	0,0479
<b>KUOP [12-13].</b>	12,33	12,33

D'après les résultats de la composition chimiques, on conclut qu'une grande partie des bruts échantillonnés sont des huiles relativement légères dont les fractions dominantes sont présentées par des composés paraffiniques.

Dans ce contexte, les résultats du facteur de caractérisation Kuop révèlent que les huiles caractérisées physiquement, sont des bruts paraffinique ( $13 \geq \text{Koup} \geq 12$ ).

La teneur en impuretés qui peuvent être présentes dans le pétrole brut est négligeable pour les bruts analysés ( $\text{BSW} \leq 0.5\%$ ), et les résultats de mesure de la teneur en eau dans les huiles ont montré que ces dernières contiennent des traces d'eau.

En résumé, on conclut que les échantillons de pétrole brut analysés sont des huiles légères à dominante paraffinique, avec peu d'impuretés et des traces d'eau, ce qui en fait des bruts de bonne qualité.



### III.1.2 Distribution des fractions massiques des hydrocarbures présents dans les huiles:

La détermination de la composition chimique des bruts a été effectuée par la chromatographie en phase gazeuse. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau.III.2

Caractérisation des huiles A et B:

**Tableau.III.2.**Composition chimique des huiles A, B.

Composant	% massique	
	A	B
nC1	0,000	0,001
nC2	0,021	0,028
nC3	0,398	0,362
iC4	0,246	0,232
nC4	1,195	1,204
Neo-C5	0,004	0,000
iC5	0,793	0,814
nC5	1,709	1,773
C6 group	3,799	3,705
M-Cyc-Pentane	0,544	0,478
Benzène	0,621	0,540
Cyclohexane	0,680	0,650
C7 group	4,882	4,882
M-Cyc-Hexane	1,613	1,601
Toluène	0,271	0,256
C8 group	6,149	6,069
E-Benzene	0,268	0,243
M/P-Xylene	0,470	0,460
O-Xylene	0,258	0,252
C9 group	5,731	5,526
124TM-Benzene	0,680	0,626
C10 group	5,881	5,541
C11 group	5,912	5,448
C12 group	5,359	4,881
C13 group	5,098	4,762
C14 group	4,458	4,150
C15 group	4,280	4,031
C16 group	3,761	3,500
C17 group	3,442	3,252
C18 group	3,227	3,094
C19 group	2,903	2,795
C20 group	2,479	2,457
C21 group	2,245	2,249
C22 group	2,046	2,056

Tableau.III.2. (suite) Composition chimique des huiles A, B.

Composant	% massique	
	A	B
C23 group	1,814	1,910
C24 group	1,638	1,733
C25 group	1,472	1,595
C26 group	1,292	1,483
C27 group	1,177	1,340
C28 group	1,083	1,306
C29 group	0,936	1,141
C30 group	0,899	1,117
C31 group	0,756	1,019
C32 group	0,721	0,960
C33 group	0,656	0,880
C34 group	0,560	0,886
C35 group	0,533	0,852
C36+	5,040	5,860
<b>Total</b>	100.000	100.000

### Les normes des fractions massiques de pétrole léger :

- ✚ **Alcanes (C5-C12) :** Représentent une part importante, généralement entre **30% et 60 %** de la masse totale.
- ✚ **Cycloalcanes (naphènes) :** Présents à hauteur de **10 % à 20 %**.
- ✚ **Aromatiques :** Peuvent constituer environ **5 % à 10 %**.
- ✚ **Alkylbenzènes et autres composés :** Environ **5 %**.

D'après les pourcentages massiques des différentes fractions d'hydrocarbure des huiles, on conclut qu'une les bruts échantillonnés sont des huiles relativement légères et avec des pourcentages massiques environ identique, et on conclut que notre échantillon de pétrole brut évaluer par la méthode de CPG pour savoir leur composition chimique est enrichi par des composants chimiques ce qui montre que est un brut de bon qualité et va donner des différentes produits pétrolier le kérosène et gas oil et ect.

En résumé, on conclut que les échantillons de pétrole brut analysés sont de bonne qualité et aptes à produire une gamme variée de produits pétroliers grâce à leur composition chimique enrichie.

### **III.2 Quantification de la teneur en paraffine dans les huiles selon la norme UOP 46-64:**

Pour l'identification et la quantification des fractions organiques indésirables susceptibles d'être contenues dans les bruts, les normes NFT60 115 et UOP 46-64 ont été appliquées respectivement pour la détermination des teneurs (%massique) en asphaltènes et paraffines. Les résultats obtenus sont assignés dans le tableau ci-après:

**Tableau.III.3.**Teneur en asphaltènes et en paraffines dans les bruts.

Échantillon	Asphaltènes (% massique)	Paraffines (% massique)
A Paraffines>0.4. Asphaltènes<0.05.	0,02	0,791
B Paraffines>0.4. Asphaltènes<0.05.	0,04	0,792

Les résultats d'identification et de quantification des teneurs en asphaltènes et en paraffines montrent que ces fractions sont présentes avec des quantités qui varient d'un brut à un autre ; les teneurs en asphaltène obtenues peuvent causer la formation de dépôts asphalténiques dans des conditions de pression et de température favorable ; les teneurs plus ou moins élevés en paraffine cristallisable sont traduits par des températures d'apparitions de cristaux élevées et facilement franchies surtout en saison estivale.

En résumé on conclut que, la variation des quantités d'asphaltènes et de paraffines dans différents bruts de pétrole peut avoir des impacts significatifs sur la gestion et le traitement du pétrole, en particulier en ce qui concerne la formation de dépôts et de cristaux de cire.

### **III.3 Détermination de la température d'apparition des dépôts de paraffine (WAT) par wax loop:**

Ce paramètre permet de déterminer la température à partir de laquelle les cristaux de paraffine commencent à se former, les résultats des analyses effectués sur les bruts sont illustrés dans le **Tableau.III.4**.

**Tableau.III.4.** Température d'apparition des cristaux de paraffine.

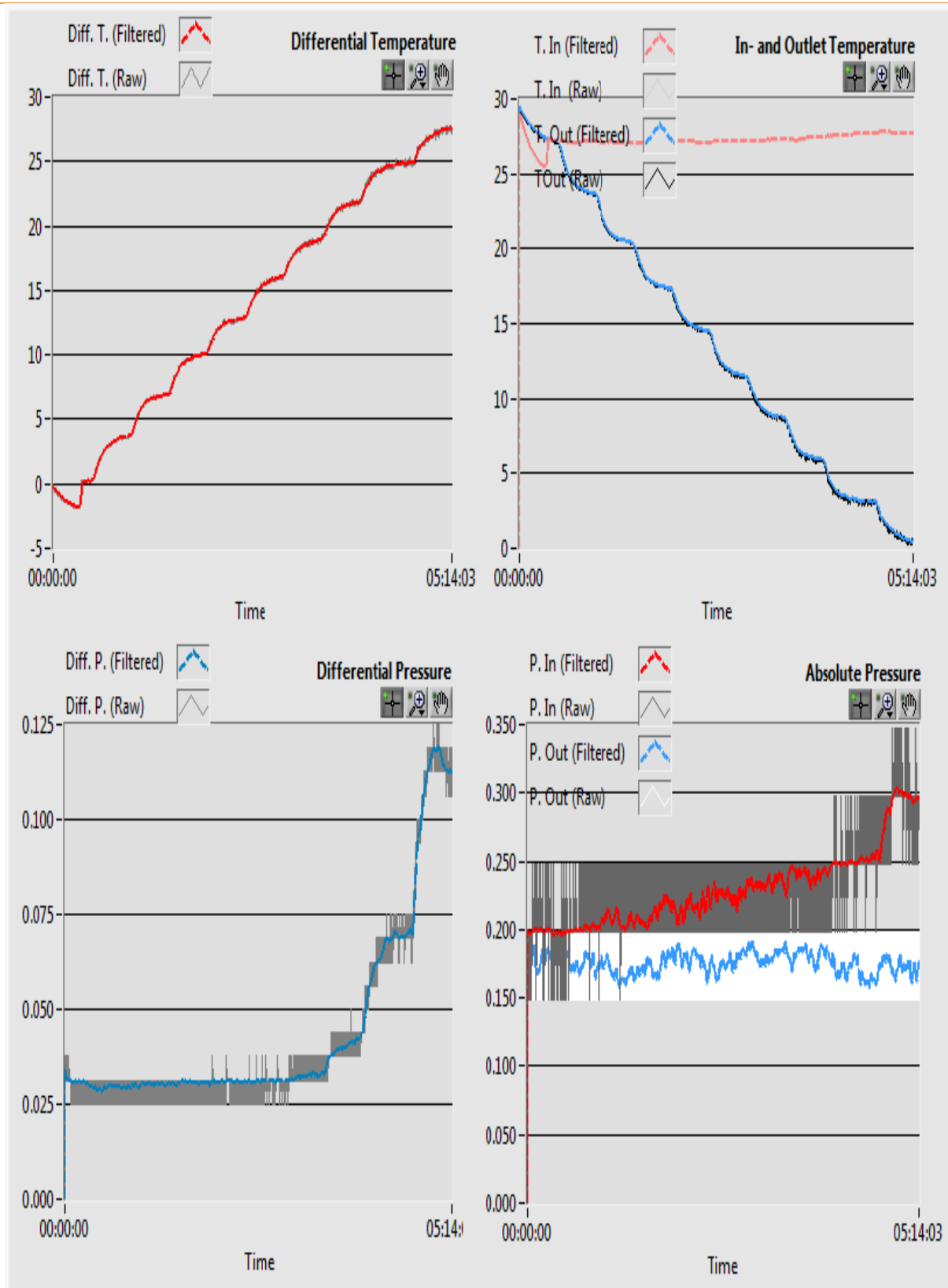
Échantillon	WAT °C
A	3,5
B	17,66

WAT: wax appearance temperature.

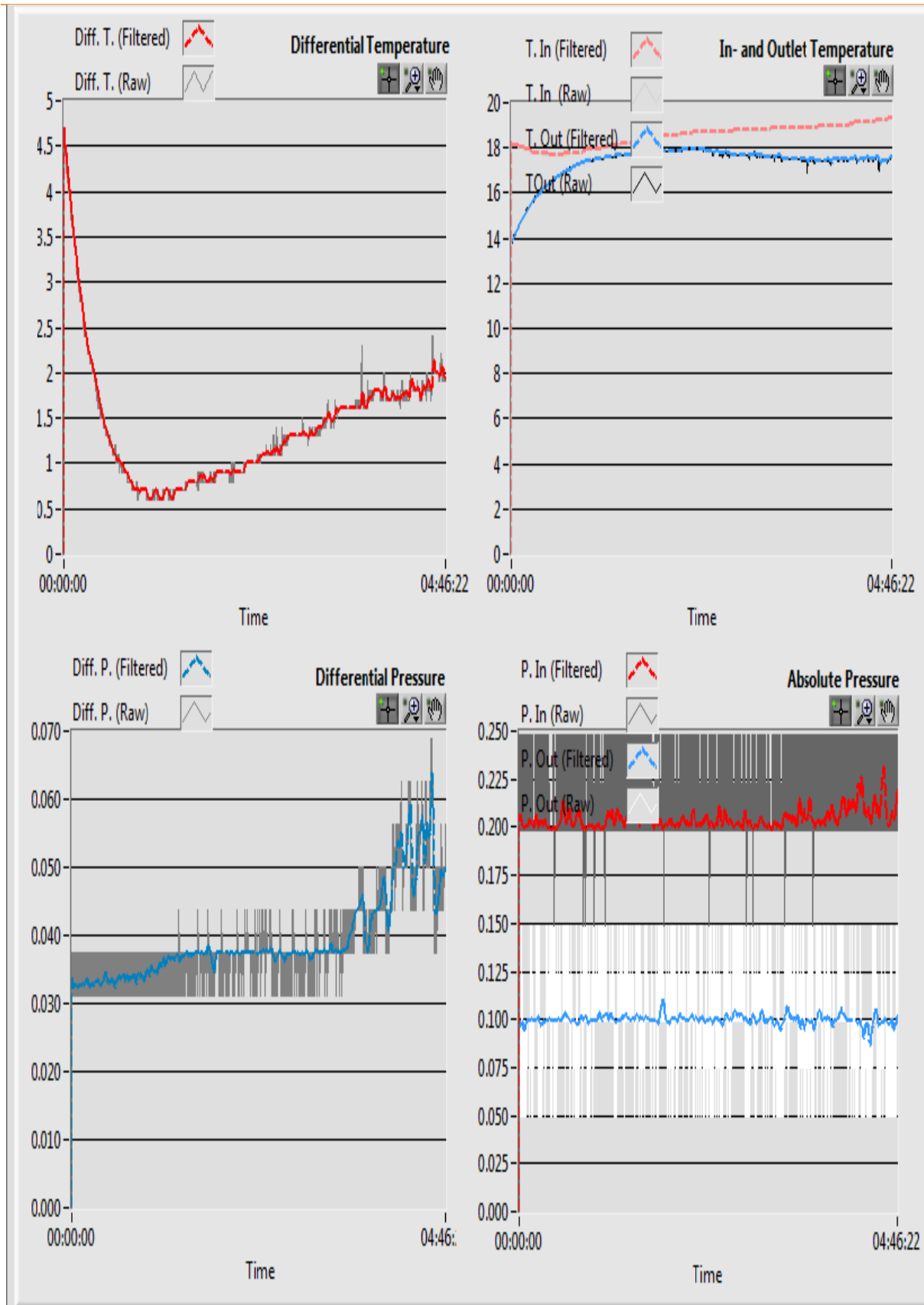
Les huiles contenant une plus grande proportion de paraffines saturées (comme l'huile B) ont une tendance plus forte à former des cristaux à des températures plus élevées, car les paraffines saturées ont des points de fusion plus élevés.

Par conséquent, l'huile B, avec sa teneur élevée en fraction saturée, commence à cristalliser avant l'huile A, qui a une teneur plus faible en fraction saturée.

En résumé, l'observation que l'huile B commence à former des cristaux de paraffine avant l'huile A est expliquée par la différence de composition entre les deux huiles, spécifiquement la proportion de paraffines saturées. Plus l'huile est riche en paraffines saturées, plus elle cristallisera à une température plus élevée.



**Figure.III.1.** Graphe correspondant à la détermination de la température d'apparition de cristaux de paraffine pour A.



**Figure.III.2.** Graphe correspondant à la détermination de la température d'apparition de cristaux de paraffine pour B.

Ces figures (III. 1), (III.As représenté en 2), la température du milieu diminue en fonction du temps et la pression différentielle augmente progressivement jusqu'à la formation du premier pic, ce brusque changement de pression est dû à une augmentation de la viscosité de l'huile et, par conséquent, au blocage de la canalisation, ce qui confirme la formation de cristaux de paraffine, la température correspondant à ce changement de pression est la température à laquelle les cristaux de paraffine commencent à se former (watts de température d'apparition de la cire), pour l'huile (A), la température d'apparition des cristaux de paraffine est de 3,5°C, pour l'huile (B), elle est de 17,66°C.

# Conclusion



## Conclusion

---

La gestion du pétrole brut est optimisée en déterminant la température de cristallisation initiale (WAT), où le paraffine se dépose sur les parois des tuyaux, augmentant ainsi la rugosité de la surface. À mesure que la T augmente, le paraffine présent dans le fluide du réservoir forme des solides, ce qui entraîne des problèmes de production, et la méthodologie développée peut être appliquée à n'importe quelle étude de cas d'huile de paraffine avec la technique du cold finger, en estimant la teneur en paraffine et la température d'appartition.

L'interprétation est effectuée en fonction des résultats obtenus par des différentes méthodes :

- Les premiers résultats montrent que les propriétés des dépôts de paraffine sont basées sur les échantillons de pétrole brut étudiés, c'est-à-dire le processus de formation pour caractériser leur densité, leur viscosité et leurs points d'écoulement.
- Une analyse par chromatographie en phase gazeuse est effectuée pour déterminer la composition du pétrole brut.
- Détermination de la teneur en paraffine dans l'huile par la méthode UOP pour indiquer la classification du pétrole brut.

On conclure par la comparaison de huile A et B sont des même proprieties physique et chimique et même teneur des paraffines et les deux sont des composés légers à dominante paraffinique, ce qui en fait des bruts de bonne qualité.

# **ANNEXE**

## **1. Chromatographie en phase gazeuse:**

### **Pesage auberge:**

L'échantillon est préparé en prélevant 4 g de brut avec l'ajout d'un étalon interne qui est Exen(0, 2 g), dilué avec un solvant qui est CS<sub>2</sub>, une préparation similaire a été effectuée.

Le deuxième échantillon 2, échantillons sont placés dans le bain ultrasonique à homogénéiser à une température de 20° C , et Peser les échantillons suivants:

**L'échantillon :** Brut paraffinique 1 et Brut paraffinique 2.

- **Les verreries utilisées :** Virale, Bécher, Entonnoir.
- **Les appareils utilisés :** Chromatographe, Une balance, Bain à ultrasonic.
- **Outils de protection :** Gants et masque.
- **Solvant :** CS<sub>2</sub>.
- **Etalon** (Exène).
- **Seringue pour l'injection.**

## **2. Teneur en paraffine par la méthode UOP46-64:**

### **Équipement et materiel requis:**

- Deux tasses d'évaporation.
- Filtre en verre fritté (filtre de type Whatman N°934).
- Cryostat (bain de refroidissement - 25 ° C).
- Tige de verre.
- Balance d'analyse, sensibilité 0, 1 mg.
- Entonnoir filtrant.
- Bécher.
- Système de filtration sous vide.
- Pompe à vide.
- Réactifs (acetone 110 ml, ether 35 ml de pétrole, 0.2g de pérole brut).

### **3. Point d'écoulement:**

#### **Appareillage de commutation:**

- Compartiments.
- Préparation des tubes à essai.
- Thermomètre de précision.
- Installation de joints annulaires.
- Utilisez un bain thermostatique.

# **Références**

# **Bibliographiques**

[1] **Britannica** the-Editors-ofEncyclopedia- /4419. Science/paraffinhydrocarbon CHEMICAL COMPOUND.

[2] **Jean-Claude GUIBET**/ Docteur ès sciences de l'université de Louvain Coordonnateur carburants à l'Institut français du pétrole Professeur à l'École nationale supérieure du pétrole et des moteurs/. Caractéristiques des produits pétroliers, (1981).

[3] **LEFEBVRE G**, « chimie des hydrocarbures », institut français du pétrole, *édition Technip*, (1978).

[4] **AMOURI F**, « élaboration d'une méthode de dosage des paraffines dans le produit pétrolier », Mémoire d'ingénieur en *INH*, (1985).

[5]**Chems-Eddine CHITOUR**, « corrélation sur le pétrole brut et les fractions pétrolier », *NF T78-102*, Octobre, (1971).

[6] **ZARA.S, SLIMI.F** « Etude de simulation et d'inhibition de dépôt des paraffines dans les installations pétrolières » Mémoire de master, université Houari Boumediene- ALGER 2018.

[7] **WAUQUIER P.**, « pétrole brut, produit pétrolier, schémas de fabrication »*EditionTechnip*.

[8] **Chems-Eddine CHITOUR**, « corrélations sur le pétrole brut et les fractions pétrolier », *NF T78-102*, Octobre, (1971).

[9] **BELGHIT Ch**, « NOUVELLES CORRELATIONS POUR LA DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES ET THERMODYNAMIQUES DES HYDROCARBURES ET DES FRACTIONS PETROLIERES » Mémoire de doctorat, université 8 Mai 1945 - Guelma 2019.

[10] <https://wiki.anton-paar.com/ch-fr/notions-de-base-de-la-rheologie/etude-rheologique-des-produits-petrochimiques>.

[11] **RIGHI R, Dida D**, « Caractérisation des dépôts organiques et inorganiques dans les puits des champs pétroliers » Mémoire de master academique, université kasdimerbah - ouargla 2022.

- [13] **Rapport ARTEP**, *IFP*, Novembre, (1963).
- [14] **Derouich L, Benali H**, «Amélioration du point d'écoulement PP de Bright Stock dans l'unité de déparaffinage au MEK/toluène» Mémoire de fin d'études de master académique, Université Abdelhamid ibn badis- Mostaganem 2019.
- [15] **HMMANI. A, RAINES.M. A.**-(paraffin de position from crude oils : comprison of labortory results with field data).- *SPE*, vol 4, n° 1, 1999.
- [16] **PENTINELLI .J.C.** -(action des copolymers éthylènes acétate de vinyle sur la cinétique de nucléation et de croissance de paraffines en milieux hydrocarbure).- *IFP*, vol 34, n°5, 1979.
- [17] **NIGERIAN JOURNAL OF TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT**, VOL. 19, NO. 1, MARCH 2022.
- [18] **Bern P. A.; Withers V. R.; Cairns R. J. R.** Wax Deposition in Crude Oil Pipelines. *European Offshore Petroleum Conference & Exhibition*, London, England, 21–24, Oct 1980.
- [19] **Singh P.; Venkatesan R.; Fogler H. S.; Nagarajan N.** Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. *AIChE J*, 46 (5), 2000.
- (20) **Musser, B. J.; Kilpatrick, P. K**, *EnergyFuels*, 12 (4), 715–715, 1998.
- [21] **Chi, Y.; Daraboina, N.; Sarica, C.** Effect of the Flow Field on the Wax Deposition and Performance of Wax Inhibitors: Cold Finger and Flow Loop Testing. *Energy Fuels*, 31, 2017.

[22] **Dubey, A.; Chi, Y.; 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; pp. 1–20, October 2017.

[23] **Beiny, D.H.M.; Mullins, J.W.; Lewtas, K.** Crystallization of N-Dotriacontane from hydrocarbon solution with polymeric additives. *J. Cryst. Growth*, 102, 801–806, 1990.

[24] **Venkatesan R, Creek JL.** Wax Deposition during Production Operations: SOTA, SPE, Chevron Energy Technology Co., *Offshore Technology Conference*, Texas, USA; 2007.

[25] **Tordal A.** Pigging Of Pipelines with High Wax Content. Publication of Pigging Products and Services Association, *Statoil ASA, Stavanger, Norway*; 2006.

[26] **Zhu T, Walker JA, Liang J.** Evaluation of Wax Deposition and Its Control during Production of Alaska North Slope Oils. Final Report, University of Alaska Fairbanks, ConocoPhillips Alaska, Inc: University of Kansas, United States Department of Energy National Energy Technology Laboratory, *Oil & Natural Gas Technology, DOE Award No: DE-FC26-01NT41248*. 296 p, 2008.

[27] **Dantas Neto AA, Gomes EAS, Barros Neto EL, et al.** Determination of Wax Appearance Temperature (WAT) in Paraffin/Solvent Systems by Photoelectric Signal and Viscosimetry. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*. 3(4):149–157, 2009.

[28] **Botne KK.** Modelling wax thickness in single-phase turbulent flow. MSc thesis, Norwegian University of Science and Technology, Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics; 2012.



- [29] **Theyab MA, Diaz P.** An Experimental and Simulation Study of Wax Deposition in Hydrocarbon Pipeline. *Global Journal of Engineering Science and Researches*. 4(7):27–40, 2017.
- [30] **Ansaroudi, H.R.J.; Vafaie-Sefti, M.; Masoudi, S.; Behbahani, T.J.; Jafari, H.** Study of the morphology of wax crystals in the presence of Ethylene-co-vinyl Acetate copolymer. *Pet. Sci. Technol.* 31, 643–651, 2013.
- [31] **Soni, H.P.; Kiranbala, K.S.; Agrawal, A.; Bharambe, D.P.** Designing maleic anhydride- $\alpha$ -olifincopolymeric combs as wax crystal growth nucleators. *Fuel Process. Technol.* 91, 997–1004, 2010.
- [32] **Huang, Z.; Zheng, S.; Fogler, H.S.** Wax Deposition: Experimental Characterizations, Theoretical Modeling, and Field Practices, 1st ed.; *CRC Press: Boca Raton, FL, USA*, 2015.
- [33] **Coto, B.; Martos, C.; Espada, J.J.; Robustillo, M.D.; Peña, J.L.** Experimental study of the effect of inhibitors in wax precipitation by different techniques. *Energy Sci. Eng.* 2, 196–203, 2014.
- [34] **Anisuzzaman, S.M.; Abang, S.; Bono, A.; Krishnaiah, D.; Karali, R.; Safuan, M.K.** Wax inhibitor based on ethylene vinyl acetate with methyl methacrylate and diethanolamine for crude oil pipeline. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 206, 12074, 2017.
- [35] **Sivakumar, P.; Sircar, A.; Deka, B.; Anumegalai, A.S.; Moorthi, P.S.; Yasvanthrajan, N.** Flow improvers for assured flow of crude oil in midstream pipeline—A review. *J. Pet. Sci. Eng.* 164, 24–30, 2018.
- [36] **Marie, E.; Chevalier, Y.; Eydoux, F.; Germanaud, L.; Flores, P.** Control of n-alkanes crystallization by ethylene–vinyl acetate copolymers. *J. Colloid Interface Sci.* 290, 406–418 2000.
- [37] **Naiya, T.K.; Banerjee, S.; Kumar, R.; Mandal, A.** 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.

[38] **BLAO.W, DONG .L** <paraffine characteristics of waxy crude oils in china and the methods of paraffin removal and inhibition>-*SPE* °29954 1995.

[39] **Ashton JP, Kirspel LJ, Nguyen HT, Credeur DJ** In situ heat system stimulates paraffinic-crude producers in Gulf of Mexico. *SPE Prod Eng* 4:157–160, 1989.

[40] **Straub TJ, Autry SW, King GE**. An investigation into practical removal of downhole paraffin by thermal methods and chemical solvents. In: *SPE, SPE 18889*, 1989.

[41] **Khandekar S**. Paraffins-101 Schlumberger 15 (3), 115–115, 2015.

[42] **Rana D, Bateja S, Biswas S, Kumar A, Misra T, Lal B**. Novel microbial process for mitigating wax deposition in down hole tubular and surface flow lines. In: *Proc. SPE Oil Gas India Conf. Exhib*, 2010.

[43] **Lal, Banwari, Sood Nitu, Reddy, M.R.V.P., Swaleh Abu, Rambaran and Kumar Vinod**. Development of thermophilic micro aerophilic paraffin degrading bacterial consortium TERI Project, *TERI*, New Delhi, August 2004.

# Résumé



---

## Résumé

Ce travail vise à étudier la formation de dépôts de paraffines pour deux différents types de pétrole, cette technique est basée sur la cristallisation des paraffines, elle consiste à simuler et se rapprocher des conditions sur site.

L'expérience nous a donc permis de suivre l'évolution de la quantité de paraffines déposée et se éliminer par les méthodes d'extractions(cold finger et extraction UOP) et se déterminer par la méthode de WAT(Wax appearance temperature).

## Abstract

This work aims at studying the formation of paraffin deposits using for two various of oil, this technique is based on the crystallization of paraffins, it consists in simulating and approaching the conditions on site.

The experiment allowed us to follow the evolution of the quantity of paraffin deposited and eliminated with methodologies of extractions (cold finger and extraction UOP) and determined by the WAT (Wax appearance temperature).

