

ÉTUDE RELATIVE À L'UTILISATION DE MINÉRAUX ARGILEUX POUR LA SEPARATION DES COMPOSÉS ASPHALTIQUES DU PÉTROLE

STUDY RELATIVE TO THE USE OF CLAY MINERALS FOR THE SEPARATION OF ASPHALTIC COMPOUNDS FROM CRUDE OIL

Mihaela MANEA,^{a*} Gheorghe BREBEANU^b et Lazar AVRAM^a

^a Université Pétrole - Gaz de Ploiești, Faculté du Ingénierie du Pétrole et du Gaz, Département Forage – Extraction, B-dul București, nr. 39, Ploiești, 100680 Roumanie

^b Université Pétrole - Gaz de Ploiești, Faculté du Technologie du Pétrole et Pétrochimie, Département Ingénierie du Traitement du Pétrole et Pétrochimie, B-dul București, nr. 39, Ploiești, 100680 Roumanie

Reçu le 5 Février, 2007

On a réalisé une étude concernant la séparation des résines des résidus pétroliers avec des minéraux argileux ayant une capacité différente d'adsorption. Les minéraux argileux ont été caractérisés par SAAF et FTIR.

On peut constater une dépendance entre la structure et la composition chimique des minéraux argileux et leur sélectivité dans le processus d'adsorption.

The paper is deals with the separation of resins from petroleum residues using clay minerals with different adsorption capacity. The clay minerals are characterized by SAAF and FTIR.

It is demonstrated the dependency between structure, chemical composition of clay minerals and their selectivity in adsorption process.

INTRODUCTION

Les résidus pétroliers résultés à la suite de la distillation atmosphérique du pétrole contiennent trois catégories de composés : hydrocarbures, résines et asphaltènes.¹

La séparation de chacune de ces trois catégories de composés se réalise à base de la différence de leurs solubilité et adsorbabilité envers des hydrocarbures paraffiniques inférieurs, respectivement, matériaux solides à haute capacité d'adsorption.

Dans la plupart des cas la séparation des résines pétrolières de leur mélange avec les hydrocarbures, après l'éloignement des asphaltènes, se réalise par l'adsorption avec des minéraux argileux.²

Dans l'ouvrage on présente une étude concernant le comportement des divers minéraux argileux à l'adsorption des résines dans les résidus pétroliers, en vue de l'utilisation d'une gamme plus large de minéraux argileux pour la séparation de ces composants.

PARTIE EXPERIMENTALE

Pour séparer les composés asphaltiques (résines) avec de divers minéraux argileux on a utilisé le résidu de la distillation atmosphérique de certains bruts de nature chimique différente:

R₁ est un résidu séparé du brut de nature chimique paraffinique

R₂ - résidu séparé du brut de nature chimique naphthène-aromatique

R₃ - résidu séparé du brut de nature chimique paraffine-naphthène-aromatique

Les résidus 350 °C + résulté de la distillation des pétroles ont été analysés, quelques-unes de leurs caractéristiques principales étant présentés dans le tableau 1.

Pour réaliser la séparation des asphaltènes dans les résidus pétroliers analysés on a procédé à la dissolution d'un échantillon dans chaque résidu en éther de pétrole ; de cette manière les résines et les hydrocarbures ont été solubilisés et les asphaltènes précipitées et séparées par filtration.⁸

Dans la solution, les résines ont été séparées des hydrocarbures qui les accompagnent par adsorption sur des minéraux argileux.

Dans ce but ont été utilisés les minéraux argileux différents dont la composition chimique a été déterminée par Spectrométrie d'Absorption Atomique en Flamme (SAAF).

* Corresponding author: mihaela_manea2002@yahoo.com

Tableau 1

Caractéristiques physico-chimiques des résidus pétroliers

Caractéristique	Echantillon de résidu			
	R ₁	R ₂	R ₃	
Densité à 20 °C	0,9045	0,9382	0,9195	
Température d'inflammabilité, °C	214	229	220	
Viscosité, mm /s, à				
	50 °C	44,5	-	118
	100 °C	-	32,6	-
Température de congélation, °C	+ 28	- 6	+ 12	
Teneur en cendre, % masse	0,14	0,22	0,19	
Chiffre de coke Conradson, % masse	2,6	4,45	4,1	
Teneur en soufre, % masse	0,40	0,55	0,48	

Les déterminations ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de type SP 90 A UNICAM, prévu d'un compresseur d'air SP 93, avec dispositif pour protoxyde d'azote SP 94.

Les échantillons de minéraux argileux ont été désagrégés sous pression³ en utilisant un mélange de 38 % HF et 36%

HCl, et de la solution obtenue ont été dosés les éléments chimiques Na, K, Mg, Ca, Fe, Al, et Si.⁴⁻⁷

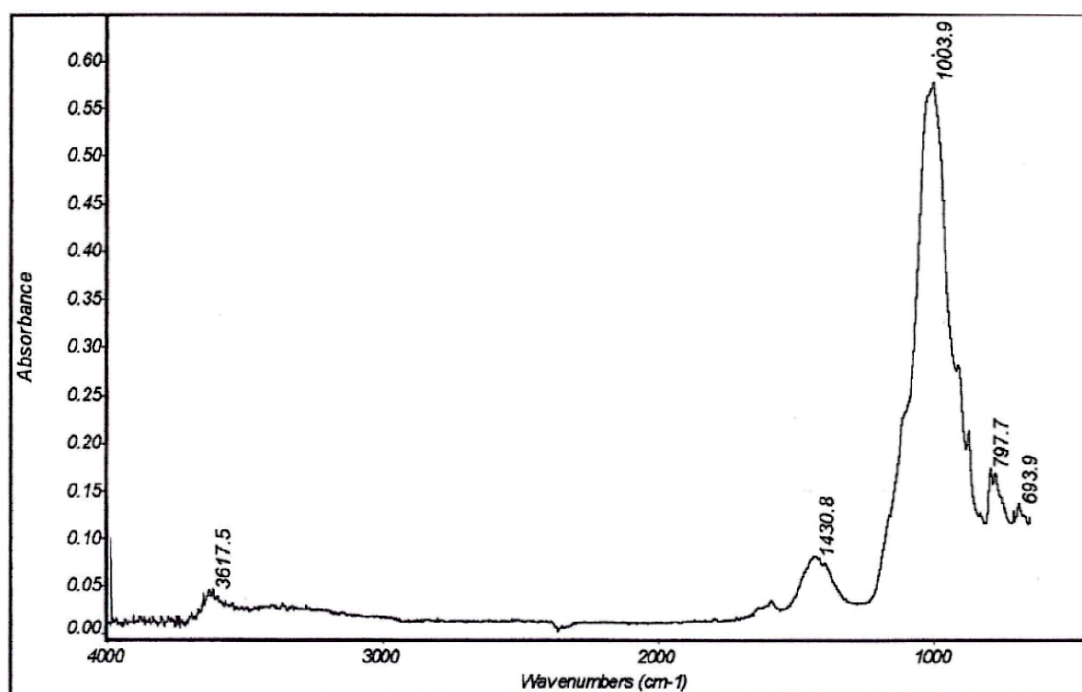
Les données analytiques concernant la composition chimique des minéraux argileux obtenus par SAAF sont présentées dans le tableau 2.

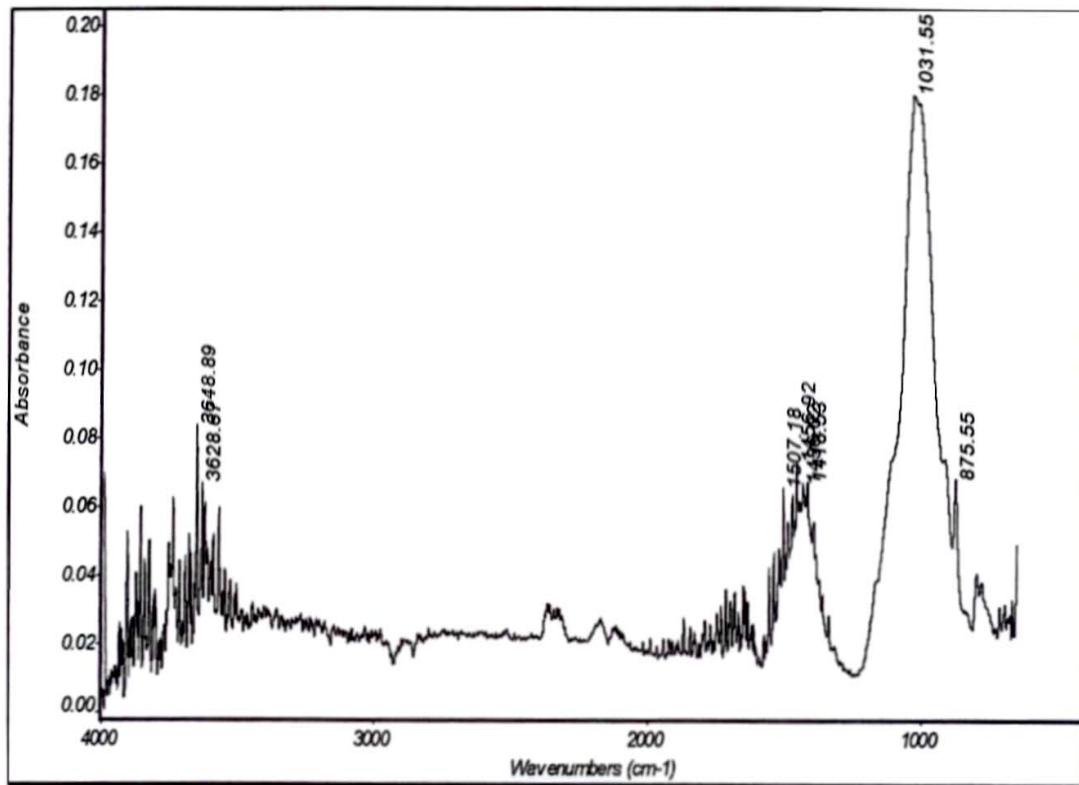
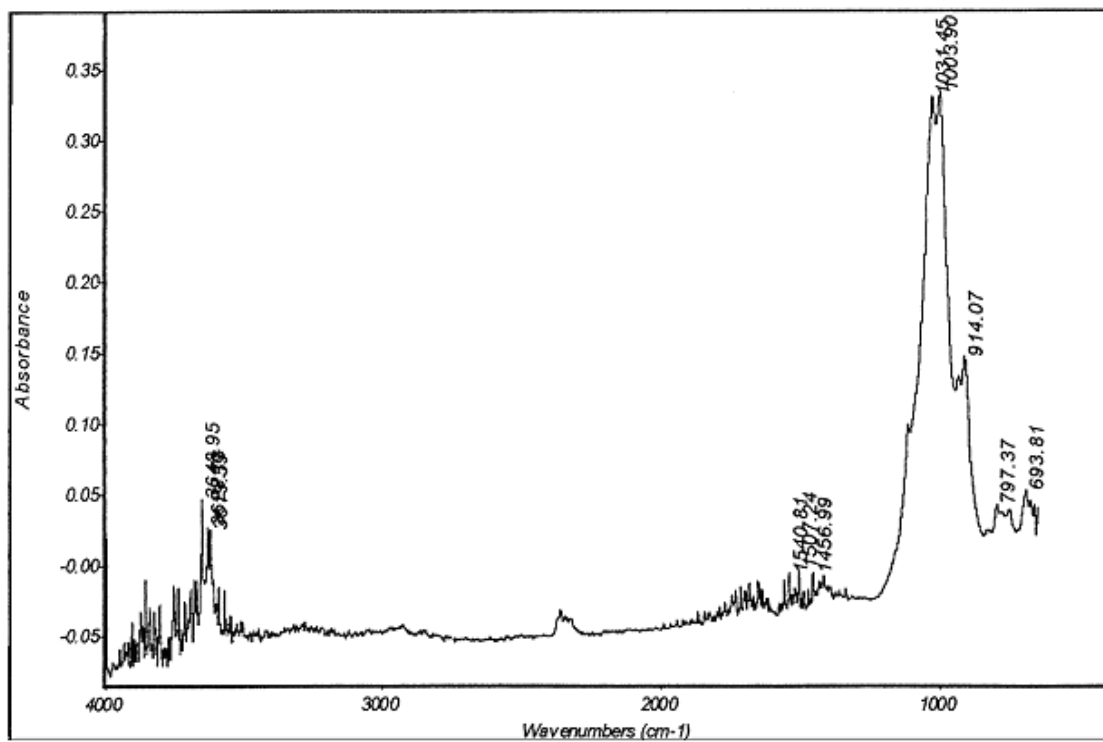
Les spectres FTIR des échantillons de minéraux argileux étudiés sont présentés dans les figures 1 - 6.

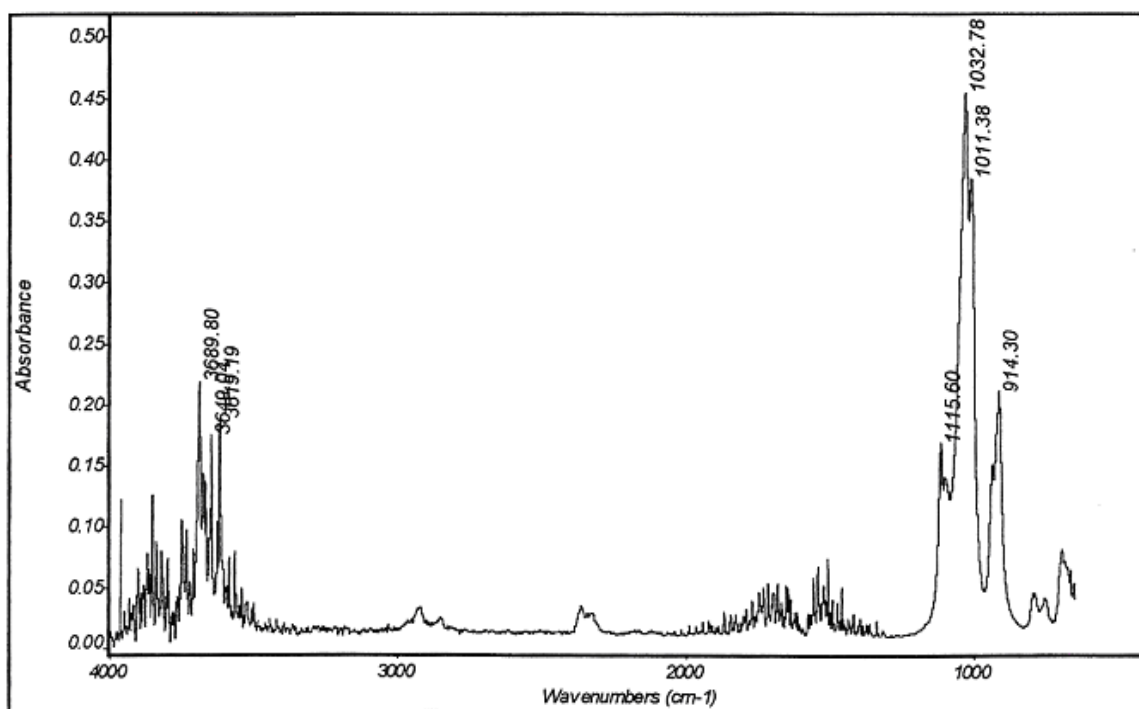
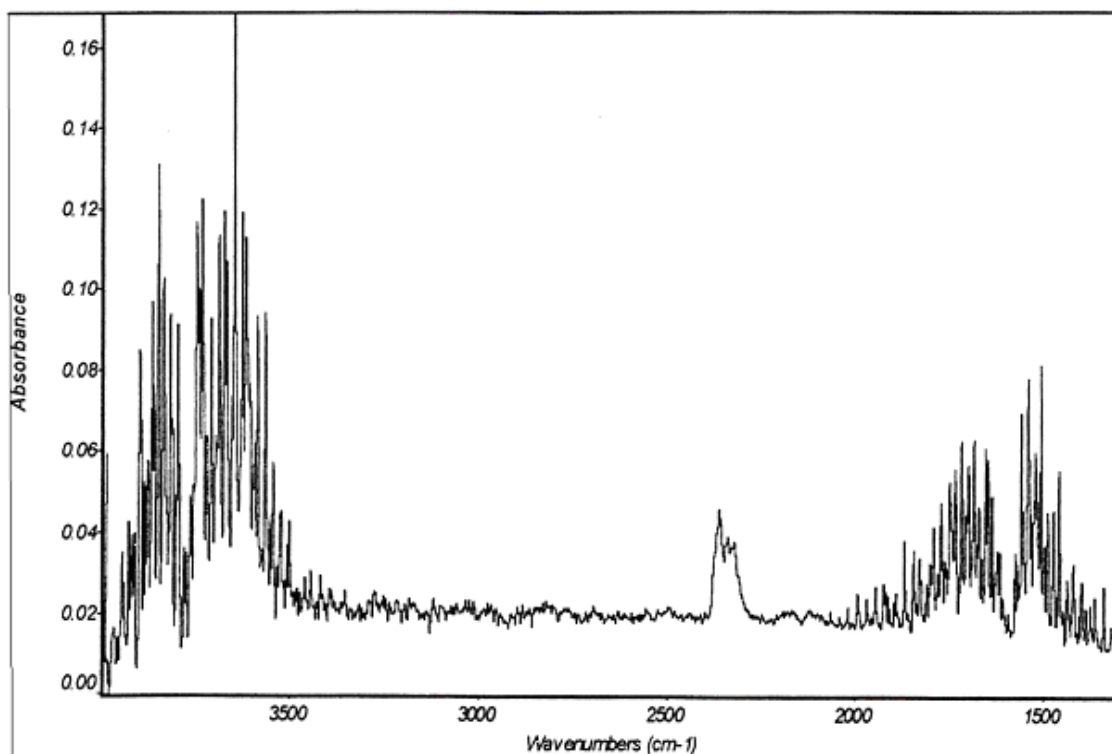
Tableau 2

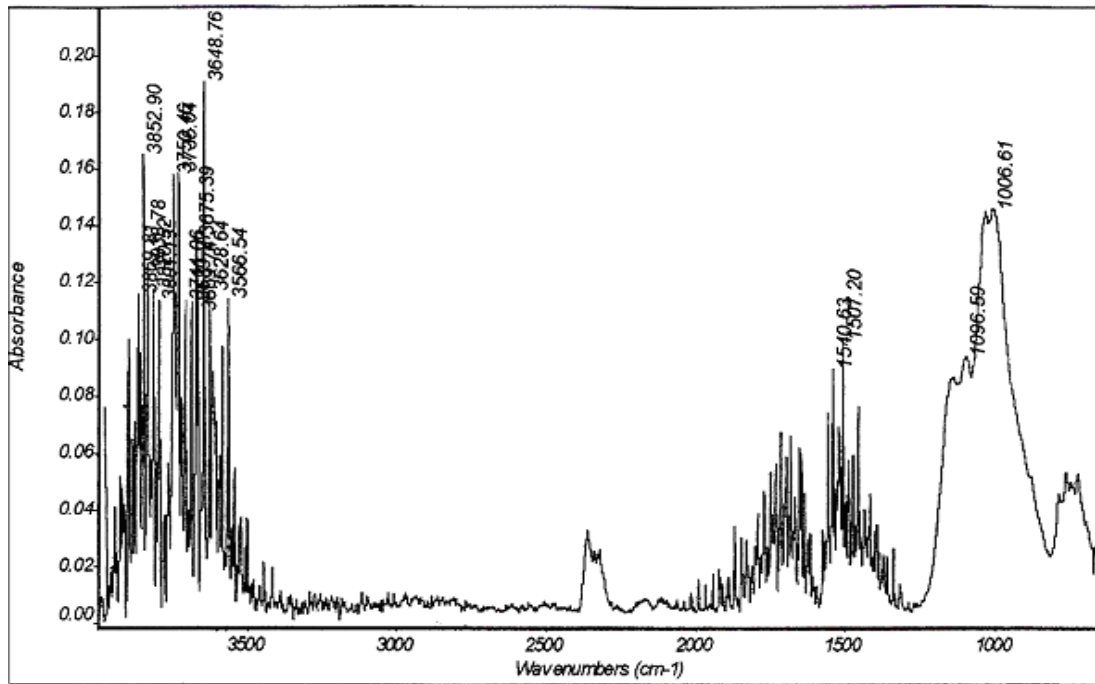
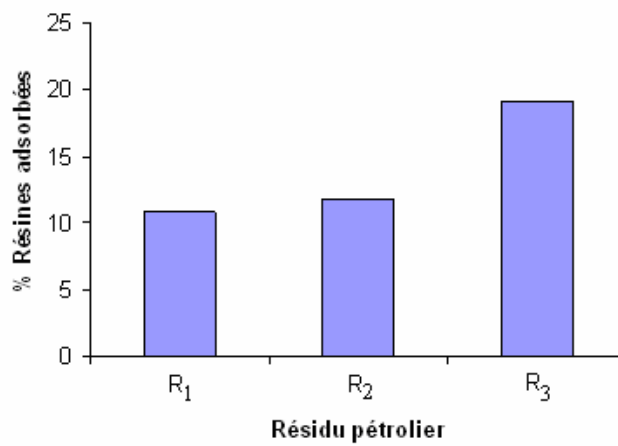
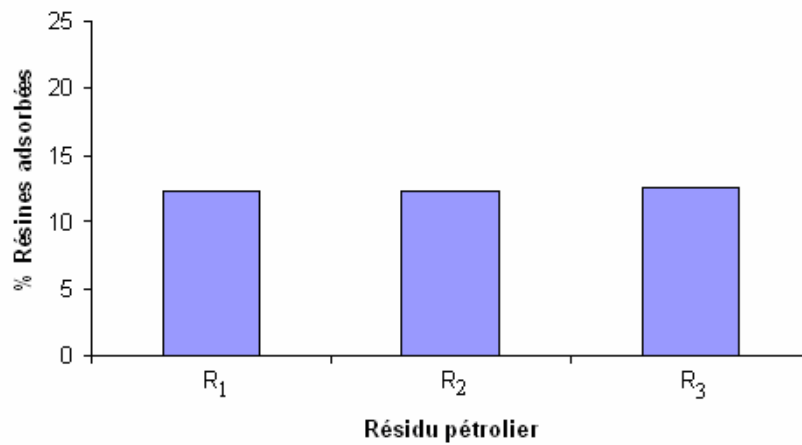
Composition chimique des minéraux argileux obtenue par SAAF

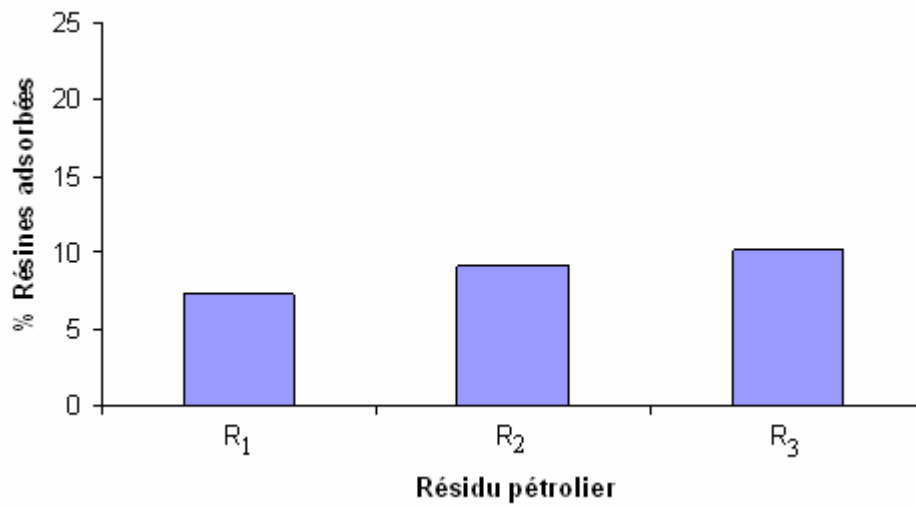
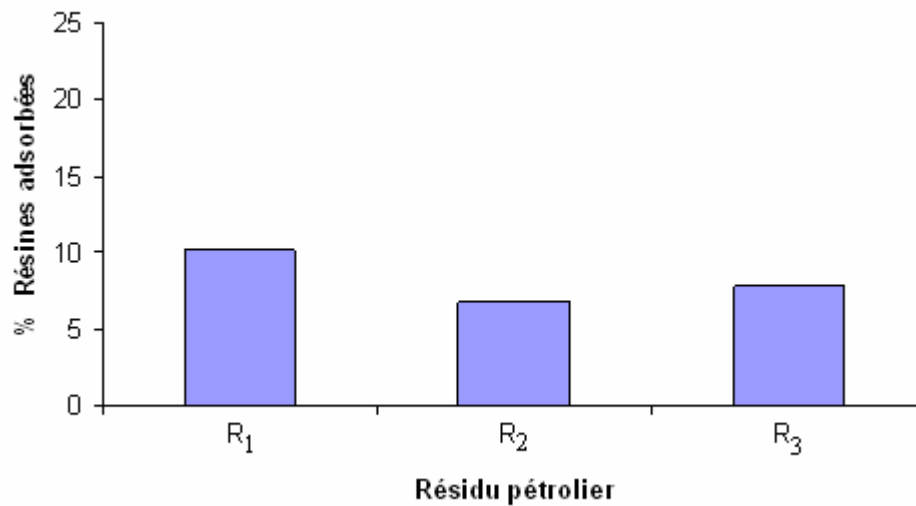
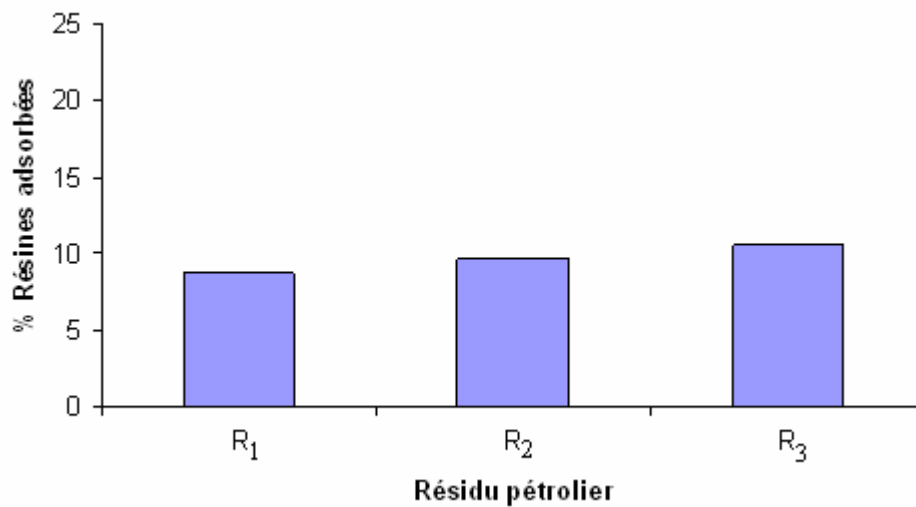
Minéral argileux	Eléments chimiques, g/100 g								Pertes à la calcination % masse
	Na	K	Mg	Ca	Fe	Pb	Al	Si	
MA ₁	1,64	5,31	1,42	0,01	5,25	0,06	5,71	25,94	12,2
MA ₂	3,02	0,72	1,48	1,11	2,71	0,11	4,26	28,63	7,1
MA ₃	0,71	4,70	0,83	1,38	5,04	0,10	5,85	26,95	8,4
MA ₄	0,66	1,18	0,73	1,33	4,20	0,12	4,77	25,25	3,8
MA ₅	0,81	1,14	0,86	2,05	1,41	0,11	5,94	24,85	7,1
MA ₆	2,07	3,13	1,07	2,00	0,85	0,08	6,34	27,65	16,3

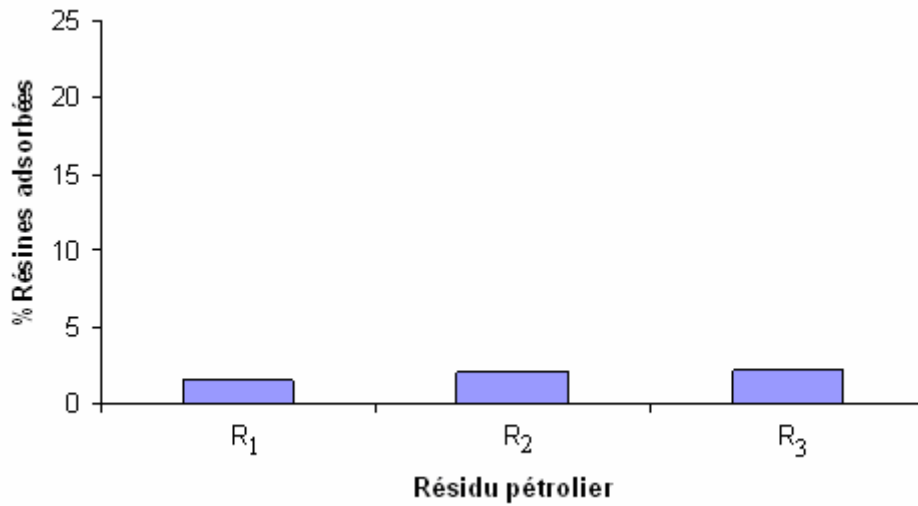
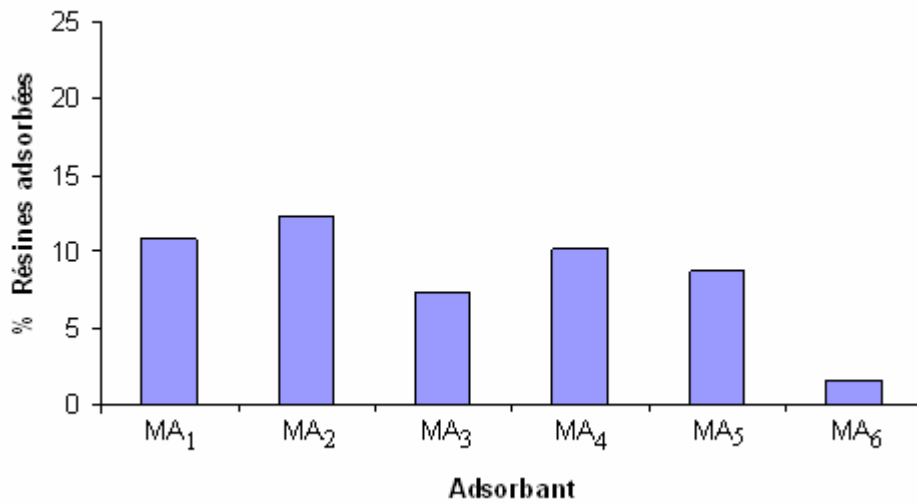
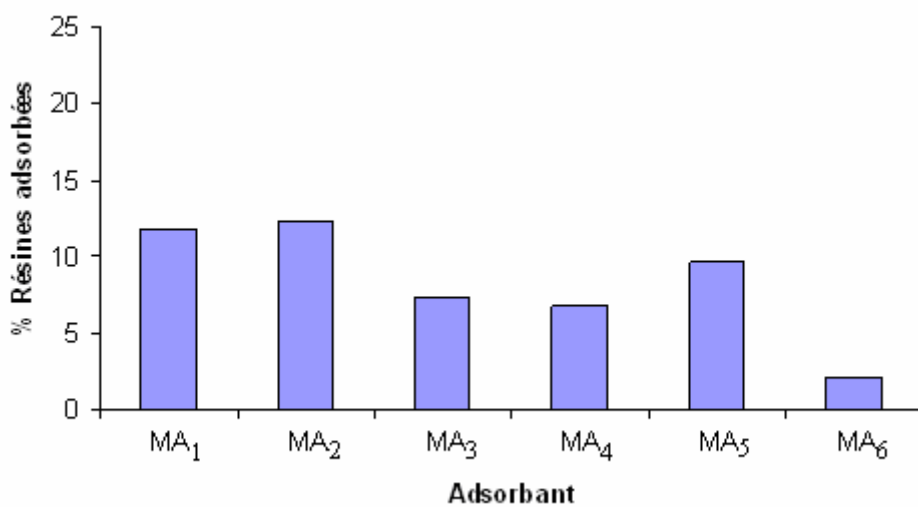
Fig. 1 – Spectre FTIR pour MA₁ (argile rouge).

Fig. 2 – Spectre FTIR pour MA₂ (argile grise).Fig. 3 – Spectre FTIR pour MA₃ (kaolin).

Fig. 4 – Spectre FTIR pour MA₄ (kaolin blanc).Fig. 5 – Spectre FTIR pour MA₅ (argile rouge).

Fig. 6 – Spectre FTIR pour MA₆ (feldspath).Fig. 7 – Résines adsorbées par le minéral argileux MA₁.Fig. 8 – Résines adsorbées par le minéral argileux MA₂.

Fig. 9 – Résines adsorbées par le minéral argileux MA₃.Fig. 10 – Résines adsorbées par le minéral argileux MA₄.Fig. 11 – Résines adsorbées par le minéral argileux MA₅.

Fig. 12 – Résines adsorbées par le minéral argileux MA₆.Fig. 13 – Pourcentage des résines adsorbées de R₁ sur différents types de minéraux argileux.Fig. 14 – Pourcentage des résines adsorbées de R₂ sur différents types de minéraux argileux.

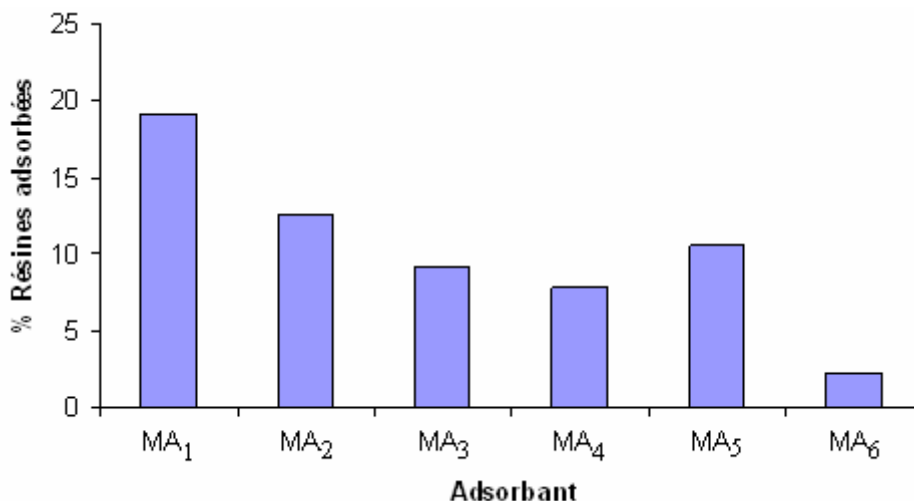


Fig. 15 – Pourcentage des résines adsorbées de R₃ sur différents types de minéraux argileux.

Les minéraux argileux ont été caractérisés aussi par spectrophotométrie en infrarouge avec transformation Fourier (FTIR).

L'analyse spectrale en infrarouge s'est effectuée à l'aide d'un spectromètre NICOLET AVATAR 360, par la technique ATR (réflexion totalement automatique)-4/32.

Les échantillons pour l'analyse ont été bien séchés et déposés directement sur la surface de la fenêtre ZnSe.⁵

Les données analytiques concernant la teneur en résines obtenues à la séparation des échantillons de résidu de ces trois bruts avec les adsorbants étudiés sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3

Données analytiques obtenues à la séparation des résines des échantillons de résidus pétroliers par adsorption avec minéraux argileux

Minéral argileux	Résidu pétrolier	Résidu (g)	Minéraux argileux (g)	Asphaltènes, % masse	Teneur en résines, % masse
MA ₁	R ₁	3,178	20,89	4,47	10,79
	R ₂	3,710	23,57	2,76	11,84
	R ₃	2,602	17,98	2,77	19,17
MA ₂	R ₁	3,646	25,50	4,47	12,34
	R ₂	3,219	22,50	2,76	12,33
	R ₃	2,898	20,29	5,31	12,60
MA ₃	R ₁	1,654	11,58	4,47	7,23
	R ₂	1,654	11,58	2,76	7,24
	R ₃	1,495	10,47	5,31	9,14
MA ₄	R ₁	3,492	24,44	4,47	10,13
	R ₂	2,405	16,83	2,76	6,74
	R ₃	2,511	17,57	5,31	7,87
MA ₅	R ₁	3,069	21,48	4,47	8,74
	R ₂	3,028	21,19	2,76	9,62
	R ₃	3,246	22,72	2,77	10,55
MA ₆	R ₁	3,484	24,38	4,47	1,51
	R ₂	3,752	26,26	2,76	2,03
	R ₃	3,670	22,89	2,77	2,27

DISCUSSION DES DONNÉES EXPERIMENTALES

Les spectres FTIR des échantillons solides montrent la diversité structurale des minéraux argileux étudiés.

La caractéristique principale de toutes les argiles étudiées est la présence de la bande très forte correspondant aux minéraux trioctédriques

et de la liaison Si-O, à des valeurs comprises dans l'intervalle $\nu = 1000 - 1030 \text{ cm}^{-1}$, avec la mention qu'aux échantillons 1,3 et 6, Al^{3+} est fréquemment substitué par Me^{2+} .

À l'échantillon 2 prédominent les minéraux dioctédriques mis en évidence à $\nu = 1031,55 \text{ cm}^{-1}$, et à l'échantillon 4 sont présentés en égale mesure, les minéraux trioctédriques et dioctédriques.

L'échantillon 2 contient de l'illite à $\nu = 875,55 \text{ cm}^{-1}$, et les échantillons 1 et 3 contiennent α -quartz mis en évidence à $\nu = 797,7 \text{ cm}^{-1}$.

A l'échantillon 3 on met en évidence à $\nu = 914,07 \text{ cm}^{-1}$ la présence des groupements hydroxyle liés de Al^{3+} octaédrique.

La capacité des argiles de gonfler par la pénétration entre les plans des molécules polaires est mise en évidence dans l'intervalle $\nu = 1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$.

L'échantillon 4 présente la bande à $\nu = 2343,1 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu = 2362 \text{ cm}^{-1}$, ce qui montre la présence des liaisons Si - H qui, par échange cationique peuvent produire une croissance de l'acidité du milieu fluide avec lequel les minéraux argileux peuvent venir en contact.

La capacité d'adsorption de l'eau mise en évidence dans le domaine $\nu = 3600-3700 \text{ cm}^{-1}$ est présente à tous les échantillons analysés, mais elle est plus intense aux échantillons 5 et 6.

Les données analytiques présentées dans le tableau 4 indiquent une capacité d'adsorption des résines dans les trois résidus pétroliers mis en œuvre différenciée pour les divers échantillons de minéraux argileux.

Au cas de l'échantillon MA_1 on observe des valeurs relativement proches de la teneur en résines retenues au cas des résidus R_1 et R_2 , mais beaucoup plus différentes pour R_3 , presque doubles.

Nous mettons ce comportement sur la nature chimique du résidu pétrolier respectif et de la teneur élevée en magnésium du minéral argileux respectif.

Comme on remarque des données analytiques présentées dans le tableau 2, les minéraux argileux MA_1 et MA_2 présentent les plus grandes valeurs de la teneur en magnésium et ils retiennent la plupart des résines, conformément aux données du tableau 3.

La présence du magnésium dans les minéraux argileux détermine une hydrophobisation de la surface d'adsorption, ce qui permet une intensification du processus d'adsorption pour les composantes organiques.

MA_2 a une capacité d'adsorption presque égale pour le matériel résineux séparé dans les échantillons de résidu pétrolier.

Le minéral MA_3 a la plus réduite capacité d'adsorption pour les résines pétrolières.

L'analyse des données analytiques pour les divers minéraux argileux met en évidence la plus grande capacité d'adsorption au cas MA_1 .

De même, on observe que dans la plupart des minéraux argileux l'échantillon de résidu séparé du

pétrole paraffine naphène aromatique présente les valeurs les plus élevées de la teneur en résines.

Le minéral argileux MA_1 a la plus grande capacité d'adsorption pour les résidus provenus des bruts paraffine- naphène -aromatiques.

La capacité d'adsorption élevée des minéraux argileux MA_1 et MA_2 et les valeurs proches de cette propriété peuvent s'expliquer par l'absorption proche comme valeur à $\nu = 500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ dans les spectres FTIR.

On observe le niveau le plus élevé de résines adsorbées au minéral argileux MA_2 qui a une grande teneur en silice, sodium et magnésium et la plus grande adsorbante dans le domaine $\nu = 1000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ des spectres FTIR.

Le minéral argileux MA_5 peut être utilisé en tant qu'absorbant pour tous les résidus pétroliers analysés car il a une valeur constante de la capacité d'adsorption, même si elle est modérée comme valeur absolue.

Le minéral argileux MA_6 ne représente pas un matériel adsorbant pour la séparation des résines des résidus pétroliers, quelle que soit la nature du brut dont elles proviennent.

CONCLUSIONS

Il y a une dépendance entre la composition chimique des matériaux argileux et leur capacité d'adsorption.

On constate une dépendance entre la capacité d'adsorption des minéraux argileux et la nature chimique des bruts dont proviennent les résidus pétroliers.

Les minéraux argileux à teneur élevée en éléments chimiques qui produisent l'hydrophobisation de la surface d'adsorption manifestent une haute capacité d'adsorption des résines pétrolières.

La présence de certains éléments structuraux de type illite, montmorillonite, avec une grande capacité de gonflement, détermine une croissance de la capacité d'adsorption des résines pétrolières.

Les minéraux argileux caractérisés par spectres FTIR ayant des valeurs élevées de l'absorbante dans le domaine $\nu = 500 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ peuvent être utilisés comme absorbants pour les résines dans les résidus pétroliers, leur capacité d'adsorption étant directement proportionnelle avec l'absorbante.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Brebeanu, "Physico-chimie des substances naturelles", Edition de l'Université Pétrole-Gaz de Ploiești, 2000.

2. G. Brebeanu, F. Manea et C. Dutescu, *Rev. Chim.*(Bucharest), **2005**, *56*, 429-431.
3. C. Manoliu, P. Zugravescu, *Rev. Chim.*, (Bucharest), **1976**, *26*, 959-964.
4. R. Siverstein, F. Webster, D. Kiehlme, "Spectrophotometric Identification of Organic Compounds", Willey International Edition, State University of New York, John Willey @Sons Inc., 2005.
5. F. Manea, *Rev. Chim.*, (Bucharest), **2004**, *55*, 217-219.
6. F. Oprea, "Procese neconvenționale de separare", Edition Staff, Bucharest, 2001, vol. 1.
7. F. Oprea, "Procese neconvenționale de separare", vol. 2, Edition de l'Université Pétrole-Gaz de Ploiești, 2006.
8. J. D. Seader, E. J. Henley, "Separation Process Principles", John Wiley Sons, 1998.
9. F. G. Rossman, J. van Oss Carel, "Colloid and surface properties of clays and related minerals", New York: M. Dekker, 2002.
10. H. Haydn Murray, "Applied clay mineralogy: occurrences, processing, and application of kaolins, bentonites, palygorskite-sepiolite, and common clays", Boston: Elsevier, 2007.