

## Justice pour les asphaltènes

par M. A. Bestougeff



Dénoncer les discriminations et le mépris apparaît toujours comme une démarche légitime !

Alors, pourquoi ne pas s'attaquer à cette forme de discrimination que connaît la science, lorsque de vastes secteurs sont parfois ignorés sous le prétexte qu'ils ne s'intègrent pas dans l'organisation officielle. Ainsi, la science chimique, qui possède un admirable système de classification des corps chimiques, connaît de tels phénomènes, notamment dans le domaine de la chimie physique et de la chimie macromoléculaire.

En France, par exemple, l'enseignement de la chimie-physique a été retardé par rapport à la reconnaissance universelle de cette science comme discipline indépendante (1). De même, la chimie macromoléculaire devait surmonter de grandes difficultés au début de son développement (2).

Dans cet article, je veux plaider pour un vaste groupe de substances méconnues communément appelées « asphaltènes » qui n'ont pas de place, actuellement, dans le système de la chimie organique officielle. Ces corps sont souvent considérés, par les représentants de la chimie « pure », comme une espèce de « matériaux » appartenant au domaine technique. Les non-spécialistes ignorent de très nombreuses publications sur la chimie et la structure des asphaltènes parues récemment (3, 8).

Cette situation paradoxale peut, en partie, s'expliquer par le fait que les composés individuels appartenant à ce groupe n'ont pas pu, jusqu'à maintenant, être isolés et que, par conséquent, leurs formules chimiques exactes n'ont pas été établies.

En effet, ce sont en général des mélanges plus ou moins complexes de substances de masse moléculaire élevée et variable. Mais est-ce une raison suffisante pour tenir ce groupe en dehors du système ?

En examinant nos manuels de chimie organique, on constate que certains groupes comme, par exemple, les protéines, les alcaloïdes, etc., possèdent les mêmes « défauts » au point de vue des principes de classification que ceux des asphaltènes.

Pour défendre notre thèse, il faut d'abord caractériser ces substances suivant les concepts de la chimie organique structurale. Aussi la première partie de ce plaidoyer s'attachera-t-elle à cette tâche.

Les asphaltènes appartiennent, d'après leur composition élémentaire, à une classe de composés hétéro-atomiques, c'est-à-dire des substances organiques contenant, outre les atomes de carbone et d'hydrogène (la base de substance organique), des atomes tels que l'oxygène, le soufre et l'azote. Le nombre de ces hétéroatomes, par rapport aux atomes de carbone dans les molécules d'asphaltènes, est assez limité de sorte que les atomes de carbone déterminent le « squelette hydrocarboné » des molécules asphalténiques.

Ce squelette (la caractéristique principale et structurale des asphaltènes) se compose de trois éléments structuraux :

1. les noyaux aromatiques,
2. les noyaux naphthéniques (hydroaromatiques),
3. les chaînes latérales et en ponts.

La majeure partie, sinon la totalité, des éléments cycliques sont condensés. Les complexes polycycliques condensés, dotés de chaînes, contiennent des noyaux aromatiques et naphthéniques en proportion variable. Ainsi, « l'aromaticité » des asphaltènes, définie comme le rapport entre le nombre total d'atomes de carbone (rapporté à 1) et le nombre d'atomes de carbone engagés dans les cycles aromatiques, varie considérablement en fonction de l'origine des asphaltènes, allant de 0,15 pour les asphaltènes de Gilsonite à 0,78-0,85 pour ceux extraits des produits de raffinage.

Les structures cycliques forment la majeure partie du squelette carboné des asphaltènes. Le taux de radicaux aliphatiques (chaînes) ne représentent que de 10 à 35 % des molécules des différents constituants. Quant à la répartition des hétéroatomes dans les molécules asphalténiques, ils peuvent faire partie, soit des hétérocycles tels

que le benzothiophène, le naphthothiophène, l'indole, le carbazole, le dibenzofuranne (et des cycles plus complexes), soit de fonctions acides et basiques (9, 10).

Étant donné l'importance du squelette hydrocarboné de la molécule asphalténique, il est nécessaire de déterminer sa place dans le système régulier des hydrocarbures de Jurkeewicz et Rosinski (7), basé sur le rapport moléculaire carbone-hydrogène (C/H) (fig. 1). Ce rapport, représenté par la fonction  $N = 4n/m$  (où  $n$  = nombre d'atomes de carbone et  $m$  = nombre d'atomes d'hydrogène) couvre, pour les asphaltènes, une zone déterminée allant de  $N = 2,8$  à  $N = 4,7$ .

Cette zone est limitrophe de celles des constituants de charbon (indice  $N$  supérieur à 4-4,5) et des constituants du pétrole (résines) avec des valeurs de  $N$  inférieures à 3-3,2.

Les hétéroatomes contenus dans les molécules asphalténiques, en nombre relativement faible par rapport à celui des atomes de carbone, ne changent pas sensiblement le principe du squelette de ces corps, mais augmentent la variété des détails structuraux (9, 10).

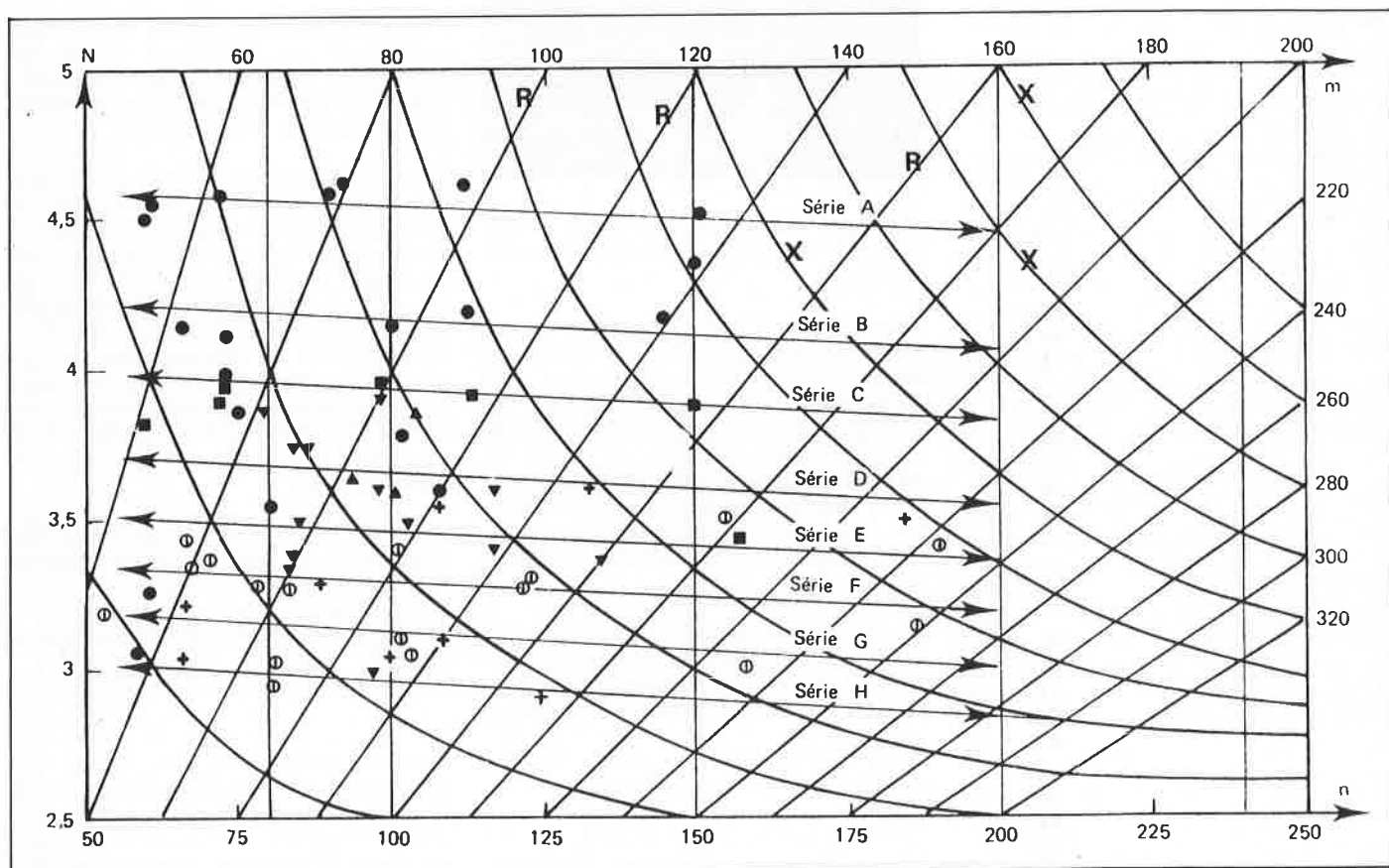
La faible variation de l'indice « $N$ » en fonction de la masse moléculaire, pour les mêmes séries de constituants asphalténiques, permet de considérer ces séries comme des systèmes polycondensés (rappelez que pour un polymère vrai, l'indice  $N$  reste constant).

La structure de ces systèmes peut être interprétée, par analogie avec la formation des polymères en chimie macromoléculaire, grâce à la notion élargie de «*monomères*» structuraux ou pseudo-monomères. (11, 12).

De même que certains polymères peuvent être obtenus par la polymérisation de monomères de plusieurs types différents, de même les asphaltènes peuvent être considérés comme des agglomérats polymoléculaires provenant de la polycondensation d'un certain nombre de pseudo-monomères que l'on peut différencier de deux façons :

- par leurs éléments structuraux (squelette carboné, emplacement des hétéroatomes ou des fonctions)
- par la nature des hétéroatomes et des fonctions présentes dans le pseudo-monomère. La multiplicité des combinaisons possibles entre ces différents pseudo-monomères explique la complexité des macromolécules obtenues.

On peut schématiser la structure obtenue de la manière suivante : A-A'-A''-A''' ; A-B-B-C- ; A-B-B'-C''- etc., où A, B, C... sont des



#### Fractions asphalténiques à partir des pétroles bruts

- Hassi-Messaoud
- Laghouat
- ▼ Irak
- Boscan
- + Libye
- ▲ Lagunillas

Figure 1. Répartition des fractions asphalténiques de chromatographie sur le diagramme des systèmes réguliers d'hydrocarbures de Jurkiewicz.

Le réseau des lignes sur le graphique s'interprète de la façon suivante :

1. les courbes X correspondent aux séries homologues  $C_nH_{2n-x}$
2. les droites inclinées R correspondent au nombre des noyaux aromatiques dans la molécule suivant la formule

$$R = \frac{n - m + 2}{2}$$

motifs pseudo-monomères correspondant à des structures carbonées différentes, et A, A', A'' etc. des motifs pseudo-monomères de même structure carbonée, mais comportant des fonctions ou des hétéroatomes différents.

Vue la grande variété des pseudo-monomères et la complexité des macromolécules, l'étude efficace de l'édifice structural des asphaltènes exige le fractionnement aussi poussé que possible des produits bruts. Ce travail n'en est qu'à son début actuellement. L'auteur de cet article a insisté à plusieurs reprises sur la nécessité de fractionner les asphaltènes avant leur examen chimique et physico-chimique approfondi (13, 17).

L'examen des fractions asphalténiques étroites permettra de répondre avec plus de précision aux questions suivantes :

1. la structure des pseudo-monomères,
2. la masse moléculaire des pseudo-monomères et le mode de leur liaison dans les macromolécules,
3. la masse moléculaire des macromolécules et leur structure spatiale.

La masse moléculaire des monomères peut varier entre 500 et 900 environ. Cette masse moléculaire correspond à celle des résines dont la condensation à l'aide du soufre (18) ou de l'oxygène (4) conduit aux asphaltènes. D'autre part, la dépolymérisation des asphaltènes (par le potassium dans le naphthalène et par d'autres méthodes) donne des fragments de masse moléculaire de l'ordre de 400 à 1 000 (19, 20).

L'étude structurale des monomères doit tenir compte du fait que leur système cyclique condensé ne peut renfermer que 8 à 12 noyaux au maximum, dont 6 à 8 noyaux aromatiques. La représentation hypothétique des molécules asphalténiques comme un réseau cyclique continu est erronée et ne correspond pas au bilan atomique (formule brute) (21).

Les pseudo-monomères se tiennent ensemble dans les macromolécules surtout par des liaisons plutôt lâches à l'aide des hétéroatomes de type C-S-C ou C-O-C, et moins par des liaisons directes carbone-carbone (22, 23, 28).

La détermination de la masse moléculaire des asphaltènes (au moins pour ceux provenant du pétrole), par différentes méthodes, présente de grandes variations, allant de plusieurs milliers jusqu'à plusieurs dizaines de milliers, pour le même échantillon suivant la technique employée (21, 24).

Des recherches plus approfondies ont mis en évidence l'existence du phénomène d'association moléculaire dans les solutions asphalténiques. Ce phénomène, lié à la présence de radicaux libres parmi les constituants asphalténiques, rend difficile la connaissance exacte de la limite supérieure de la masse de la macromolécule asphalténique (25).

On admet, actuellement, que cette limite ne dépasse pas 8 000 à 10 000. Ainsi, les « macromolécules » des asphaltènes ne

sont pas de vraies macromolécules, mais se classent au-dessous des « macromolécules » de la plupart des substances polymères (16, 26-28).

La position des molécules asphalténiques entre les substances micro- et macromoléculaire, ainsi que leur capacité de former des complexes polymoléculaires, conditionnent leurs propriétés particulières. Ce domaine, encore insuffisamment exploré, mérite une attention plus grande des chercheurs, étant donné que, historiquement, la chimie organique est passée directement, sans transition, de l'étude des petites molécules à l'examen des macromolécules en négligeant le domaine intermédiaire.

## Origine des asphaltènes

Les asphaltènes sont largement répandus dans la nature, faisant partie des constituants de malthes, d'asphaltes naturels, de pétroles bruts, de la matière organique dispersée, de roches et d'autres combustibles fossiles (29).

On trouve les asphaltènes également dans les produits de la transformation industrielle des pétroles, des schistes bitumineux, des charbons, etc. (6).

La composition élémentaire, la masse moléculaire et d'autres propriétés des asphaltènes varient sensiblement en fonction de leur origine. Cependant, la principale caractéristique structurale de leur squelette hydrocarboné composé de trois éléments structuraux, formant des complexes polycycliques condensés, reste la même (30-32). Cette constatation est assez surprenante, à première vue, et exige une explication rationnelle. Il nous paraît possible de suggérer celle-ci en examinant les phénomènes de formation des asphaltènes.

En effet, la transformation (sans apport extérieur d'hydrogène), tant naturelle qu'artificielle, des substances organiques hydrocarbonnées va toujours dans le sens de l'augmentation du rapport atomique C/H dans les produits de réactions de ces substances. Ce fait entraîne nécessairement un nouvel agencement des éléments structuraux et la condensation (et l'aromatization) des éléments cycliques.

Pour un rapport C/H donné, qui correspond aux substances du type asphalténique, la restructuration moléculaire doit conduire à la formation de squelettes hydrocarbonnés assez voisins (si l'on exclut la formation des liaisons oléfines). En d'autres termes, le rapport C/H et le caractère de squelette hydrocarboné sont étroitement liés.

Les récentes études (33) sur le mécanisme de transformation thermique des substances naturelles permettent de supposer que les asphaltènes, avec leurs caractéristiques structurales, présentent une *forme obligatoire des substances organiques* sur leur che-

min d'évolution s'accompagnant de l'appauvrissement en hydrogène des molécules. Les substances plus riches ou plus pauvres en hydrogène que les asphaltènes, ne peuvent posséder, par conséquent, ni le squelette hydrocarboné ni les propriétés de ces derniers.

## Conclusion

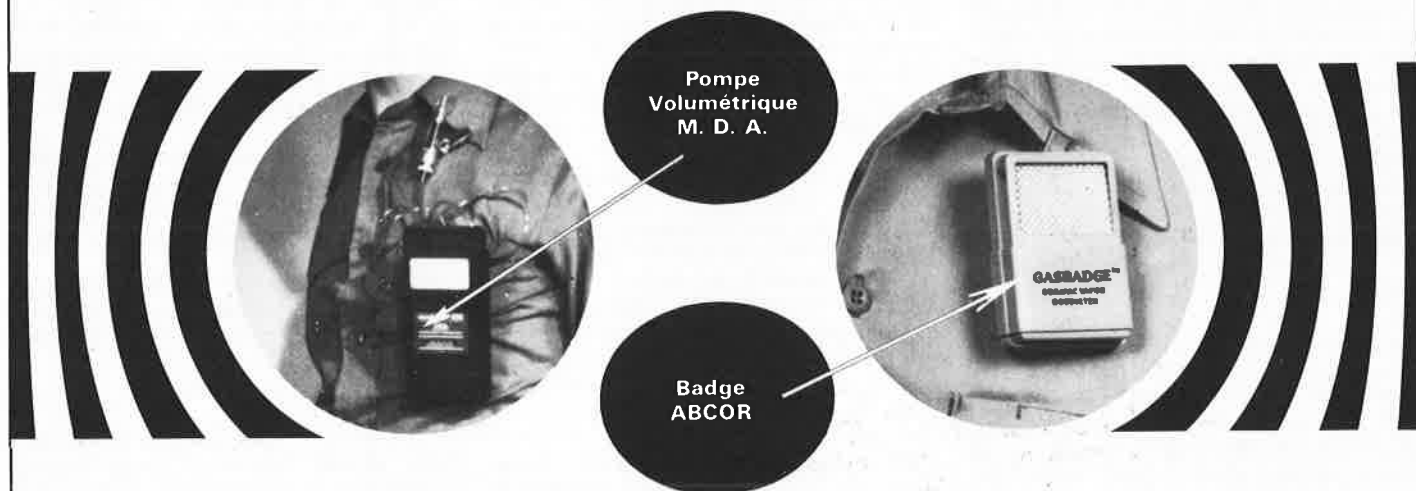
1. Nos connaissances actuelles sur la nature, la structure chimique et le comportement physico-chimique des asphaltènes justifient la reconnaissance des asphaltènes comme un groupe distinct et spécifique de substances organiques.
2. Ce groupe doit avoir une place bien déterminée dans le système de la chimie organique, en se situant entre les substances organiques micro- et macromoléculaires.
3. L'étude systématique de ces molécules intermédiaires va ouvrir un nouveau chapitre de la chimie organique couvrant, non seulement le domaine spécifique des asphaltènes, mais, d'une façon générale, celui des règles de l'organisation des molécules organiques en fonction de leur taille (25).

## Bibliographie

- (1) Histoire de la Société Chimique de France.
- (2) Prof. G. Champetier : Souvenirs, communication privée.
- (3) Par exemple : Am. Chem. Soc. Meeting, Washington 9-14 sept. 1979, Division of Petroleum Chemistry, Symposium on the Chemistry of Asphaltenes. 18 Papers.
- (4) S. R. Sergienko, B. A. Taimova, E. I. Talalaev : « Constituants hétéroatomiques du pétrole à poids moléculaire élevé. (Résines et asphaltènes) », « Nauka », Moscou, 1979, p. 132.
- (5) T. A. Filimonova, Yu G. Kryazhev, V. F. Kam'yanov : « Composition and structure of high molecular weight components of petroleum » (Review). 131 références, (1979), *Neftekhimia*, XIX, 696.
- (6) T. F. Yen and al. : « Chemistry and structure of coal derived asphaltenes and preasphaltenes. Rapport U.S.A., Department of Energy FF-2031-14.
- (7) M. A. Bestougeff : *Bull. Soc. Chim. de France*, p. 4773.
- (8) P. Vercier : « Separation of components for the analysis of heavy crudes. Symposium on « New trends in petroleum refining », Caracas (Venezuela), Oct. 8-10, 1980.
- (9) G. P. Khokhlova, A. N. Plyusnin, Yu G. Kryazhev : « Complexation of certain synthetic polymers simulating structure fragments of asphaltenes with titanium tetrachloride ». *Neftekhimia*, (1979), XIX, 148.
- (10) V. Kiselev : « Acidic and basic components of native asphaltenes of petroleum and coal », *Neftekhimia* (1979), XIX, 714.
- (11) T. F. Yen : « Structure of petroleum asphaltenes and its significance ». *Energy sources*, vol. 1, n° 4, p. 447 (1974), Crane Russak and C°.

- (12) M. Bestougeff et M. Pierre : « Recherche de formules développées d'hydrocarbures de poids moléculaire élevé », *Ann. Chim.*, 1968, 3, 481.
- (13) W. A. Dark, R. R. McGough : « Use of liquid chromatography in the characterisation of asphalts ». *Journ. of Chromatograph. Science.*, 1978, 16, 610.
- (14) K. H. Altgelt : « Gel permeations Chromatographie in der structuranalyse von Bitumen », *Bitumen, Teere, Asphalt, etc.*, 1970, 475, (Nov.).
- (15) M. Bestougeff : « Fractionnement des asphaltènes par chromatographie ». *C. R. Ac. Sci. Paris*, 1966, 262, 577.
- (16) B. Brule : « Contribution de la chromatographie sur gel perméable (G.P.C.) à la caractérisation qualitative et quantitative des bitumes ». Labor. Central des Ponts et Chaussées. Rapport de recherche, LPC. N° 76, mars 1978.
- (17) M. Boduszynski, Baldev Raj Chadha, Szkuta-Pochopien Teresa : « Fractionation of Romashkino asphaltenes using ion-exchange chromatography », *Fuel*, 1977, 56, 432.
- (18) O. P. Strausz : « Some recent advances in the chemistry of oil sand bitumen ». Report 28. First internat. Conference on the future of heavy crude and tar sands. UNITAR (1979).
- (19) T. Ignasiak, A. V. Kemp-Ones et O. P. Strausz : « Properties of asphaltenes from various Alberta crude oils », *Preprints, Div. fuel chem. Am. Chem. Soc.*, 1977, 22, 126.
- (20) H. J. Neumann, I. Rahimian : *Bitumen*, 1973, 35, n° 1, 1.
- (21) T. P. Podobaeva, A. A. Polyakova and al. : « Structure of asphaltenes of Samotlor petroleum », *Neftekhimia* (1979), XIX, 744.
- (22) V. F. Kam'yanov and al. : « Study of petroleum asphaltenes ». Structure and products of their ozonolysis », *Neftekhimia* (1978), XVIII, 138.
- (23) T. Ignasiak, O. P. Strausz, D. S. Montgomery : *Fuel*, 1977, 56, 359.
- (24) H. Reerink : « Size and shape of asphaltene particle in relation to rheological properties of bitumens », *Am. Chem. Soc. Meet., Los Angeles. March 28. Avril 2, (1971). Preprints Petr. Divis. p. D-18.*
- (25) J. W. Bunger, D. E. Cogswell, K. W. Zilm : *Am. Chem. Soc. Meet. Div. Petr. Chem. prepr. V. 24, n° 4, 1017 (1979).*
- (26) L. W. Corbett, U. Petrossi : « Differences in distillation and solvent separated asphalt residua ». *Ind. and Eng. Chemistry, Product Research and Devel*, 1978, 17, 342.
- (27) J. G. Speight, S. E. Moschopedis : « Some observation on the molecular « nature » of petroleum asphaltenes » *Am. Chem. Soc. Meet., Div. Petr. Chem., Preprints. V. 24, n° 4, 910 (1979).*
- (28) R. B. Long : « The concept of asphaltenes ». *Am. Chem. Soc. Meet., Sept 9-14, Washington, V. 24, n° 4, 892 (1979).*
- (29) A. V. Kemp-Jones and O. P. Strausz : « Investigation of possible routes to asphaltene in nature ». *Am. Chem. Soc. Meet. Divis. Fuel Chemistry, V. 22, p. 132 (1977).*
- (30) I. Rubinstein, C. Spyckerelle, O. P. Strausz : « Pyrolysis of asphaltenes a source of geochemical information ». *Geochimica and Cosmochimica*, 1979, 43, 1.
- (31) R. E. Laflamme, R. A. Hites : « Tetra- and penta-cyclic, naturally occurring aromatic hydrocarbons in recent sediments », *ibid.*, 1979, 43, 1687.
- (32) O. Sieskind, G. Joly, P. Albrecht : « Simulation of the geochemical transformation of sterols : superacid effect of clay minerals », *ibid.* 1979, 43, 1675.
- (33) B. Pesneau, M. A. Bestougeff : « Étude de la transformation thermique de la sporopollenine sous pression ». Rapport au 6<sup>e</sup> Séminaire. « Substances organiques dans les sédiments récents et anciens », 29 mai 1979, Université de Moscou.

# Vos poumons respirent, protégez-les !



## Hygiène industrielle et toxicité en milieu professionnel

**CONTROLE DE L'AIR RESPIRE PENDANT TOUTE LA DUREE D'UN POSTE DE TRAVAIL**

Détermination de la concentration moyenne sur 8 h par exemple en :

● BENZENE ● ACRYLONITRILE ● TRICHLORETHYLENE ● STYRENE ● TOLUENE

et tous autres solvants et vapeurs organiques

**RECOMAT**

11, rue du Renard - 92250 LA GARENNE COLOMBES - Tél. : (1) 782 42 81