



HAL
open science

La structure chimique des bitumes pétroliers

Emmanuel Chailleux, Ferhat Hammoum

► **To cite this version:**

Emmanuel Chailleux, Ferhat Hammoum. La structure chimique des bitumes pétroliers. *L'Actualité Chimique*, 2014, 385. hal-04459901

HAL Id: hal-04459901

<https://hal.science/hal-04459901>

Submitted on 15 Feb 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Public Domain

La structure chimique des bitumes pétroliers

E. Chailleux, F. Hammoum

LUNAM-IFSTTAR-Laboratoire MIT

Route de Bouaye – BP 44341 Bouguenais

Introduction

Le bitume routier est un produit d'origine pétrolière qu'il convient de qualifier de « complexe ». Il est composé de nombreuses familles moléculaires dont la distribution des masses molaires est extrêmement étendue (entre 300 et 100000 g/mol). La composition de ce continuum moléculaire et la structure physico-chimique de ce matériau dépendent de l'origine des pétroles bruts utilisés, de leur mode de fabrication ainsi que de l'ajout éventuel d'additif (polymère, acide, etc...). Les caractéristiques mécaniques (thermo-susceptibilité, rigidité, résistance à la fissuration) sont fonctions de ces différents paramètres. Ces structures physico-chimiques évoluent avec le temps selon un processus de vieillissement, principalement par oxydation (lors de son enrobage et de son utilisation sur route). Le mécanisme de vieillissement a bien sûr un impact sur les performances mécaniques.

Le bitume

Selon la spécification européenne EN 12597 [1], le bitume est défini comme un matériau pratiquement non volatil, adhésif et hydrophobe, dérivé du pétrole brut ou présent dans l'asphalte naturel, qui est entièrement soluble dans le toluène ou presque (solubilité dans le toluène $\geq 99\%$ (EN 12591) [2] pour un bitume routier), et très visqueux ou presque solide à la température ambiante.

Diverses natures de pétroles bruts existent mais ils ne sont pas tous nécessairement propres à produire du bitume. Des bruts trop légers peuvent avoir un rendement insuffisant en bitume. Les deux étapes obligatoires pour la fabrication d'un bitume sont la distillation atmosphérique et la distillation sous vide. La figure 1.1 présente la fabrication de bitume par raffinage des pétroles bruts. Il s'agit de la fraction la plus lourde obtenue après distillation.

La distillation atmosphérique permet de séparer le pétrole brut en coupes d'hydrocarbures. En effet, celui-ci est composé de différents hydrocarbures conduisant à diverses utilisations (kérosène, bitume ...). La séparation des différents constituants s'effectue selon leur volatilité grâce à l'utilisation d'un gradient thermique. En fond de colonne, la température est élevée (350-380°C) et diminue graduellement jusqu'à atteindre 110-150°C en tête de colonne. Les différentes fractions sont soutirées à des points précis de la colonne. La phase vapeur est éliminée et condensée. La fraction lourde, restant au fond, de colonne constitue le résidu de distillation atmosphérique (fioul lourd). Elle doit être recueillie, réchauffée et traitée pour acquérir les propriétés requises pour un bitume.

La distillation sous vide consiste à utiliser une pression réduite (4 à 5kPa en tête, 13kPa en fond) à l'intérieur de la tour de distillation. Cela permet de poursuivre la séparation des constituants du pétrole sans les dégrader thermiquement. L'opération est menée jusqu'à obtention des caractéristiques désirées. Lors du processus de distillation sous vide, les composés volatils sont éliminés sans que des modifications importantes des structures chimiques n'aient lieu. Les bitumes ainsi préparés sont dits « de distillation directe ».

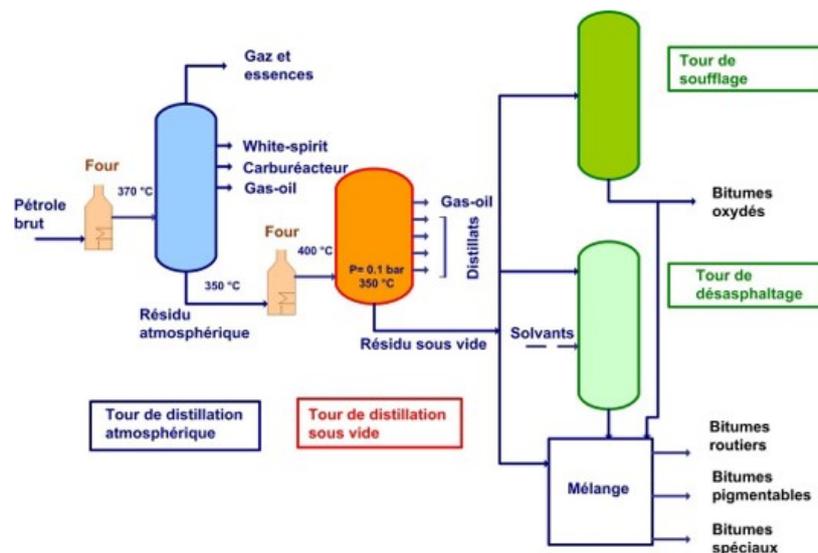


Figure 1 : Fabrication du bitume par raffinage

Caractérisation physico-chimique

Composition chimique

Selon leur origine et leur mode de fabrication, les bitumes sont des mélanges complexes de composés hydrocarbonés de structures chimiques et de masse molaires très diverses. Ils contiennent en moyenne 80 à 85% de carbone, 10 à 15% d'hydrogène, 2 à 3% d'oxygène, jusqu'à 6% de soufre et 1% d'azote. Divers métaux sont également présents, à l'état de traces, tels que le nickel, le vanadium, le fer et le silicium. La présence de ces différents éléments est dépendante de l'origine du pétrole brut.

Les premiers travaux sur la composition chimique du bitume, au XIX^{ème} siècle, ont permis de séparer les constituants en fonction de leur solubilité dans le n-heptane. En 1837, Boussingault [3] a défini les asphaltènes comme étant les composés insolubles dans le n-heptane et les pétrolènes (aujourd'hui appelés les maltènes), les espèces solubles.

Actuellement, le bitume est donc analysé en terme de fraction SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes). Le pourcentage des différentes fractions SARA peut être obtenu de par précipitation dans le n-heptane selon la norme NF T 60-115 (asphaltènes) et puis par un couplage entre la chromatographie sur baguette de silice et la détection à ionisation de flamme (Iatroscan) [4] qui permet de séparer les différents types de maltènes (saturés, aromatiques, résines) au moyen d'éluants successifs.

Les saturées : Les saturées représentent de 5 à 20% des fractions SARA du bitume [10]. Elles contiennent quelques alcanes linéaires cristallisables (de 10 à 15 %) [PLA 97]. Leur masse molaire est faible (de 300 à 2000g/mol). Elles sont essentiellement constituées d'hydrocarbures aliphatiques linéaires, ramifiés et naphéniques.

Les aromatiques : Les aromatiques représentent entre 40 et 60% des fractions SARA du bitume, cette famille est en général la plus importante [10]. Elles sont composées de molécules où les noyaux aromatiques condensés sont associés à des cycles naphéniques et à des chaînes aliphatiques. La masse molaire de ces composés est semblable à celle des aromatiques (de 300 à 2000 g/mol).

Les Résines : Les résines représentent de 13 à 25 % des fractions SARA d'un bitume [10]. Elles sont composées par des cycles aromatiques, naphthéniques et hétérocycliques. Leur composition chimique est proche de celle des asphaltènes [5] mais avec des masses molaires plus faibles, entre 500 et 50000 g/mol, [12].

Les Asphaltènes : Les asphaltènes représentent de 5 à 25 % des fractions SARA d'un bitume [10]. Cette teneur se rapporte à la définition des asphaltènes comme insolubles dans le n-heptane (NF T 60-115). La présence d'hétéroatomes (N, O, S) leurs confèrent un caractère polaire fort. Généralement, des métaux transitions (de quelques ppm à quelques dixièmes de % de Ni, Va, Fe...) sont intégrés aux asphaltènes sous forme de métalloporphyrines (macrocycle hétérocyclique). Leur masse molaire est la plus élevée des différentes familles du bitume, elle se situe entre 1000 et 100000 g/mol.

Les saturés, aromatiques et résines constituent la fraction maltène du bitume, soluble dans le n-heptane, par opposition à la fraction asphaltène, insoluble dans le n-heptane.

Structure

Le bitume est un mélange de molécules chimiquement complexes. Un même pétrole brut peut produire des bitumes de grades différents selon la norme NF EN 12591 [2]. Un bitume « dur » est généralement très asphalténique et un bitume « mou » possède généralement plus de saturées [9 ; 11]. La compréhension de la structure des bitumes est importante car elle va influencer sur les propriétés mécaniques du matériau.

a) Association des asphaltènes au sein des bitumes

Les asphaltènes étant constitués de plages aromatiques polycondensées (6 à 8 noyaux), leur « microstructure » décrit par le modèle de Yen [YEN 91] est représentée par un empilement de feuillets élémentaires dont la cohésion est assurée par des interactions entre les électrons π des plages aromatiques polynucléiques et par des interactions intramoléculaires par repliements d'enchaînements hydrocarbonés formant ainsi des structures organisées. En effet, les feuillets unitaires s'associent en créant des structures de type graphitique appelées empilements ou micelles en présence de solvant (figure 2). Cette structure en type de feuillets, dont l'organisation de type cristalline, serait constituée de 4 à 6 plages aromatiques avec une taille de cristaux de l'ordre de 2 à 5 nm.

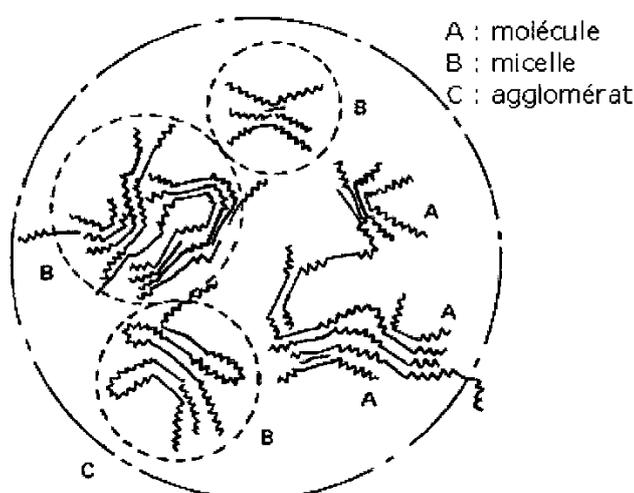


Figure 2 : Macrostructure des asphaltènes [YEN 72]

Le degré d'agrégation des asphaltènes dépend de paramètres tels que la température, la concentration ou la nature chimique du solvant. Lors d'une élévation de température, la diminution de la masse molaire des asphaltènes résulte de la dissociation progressive des agrégats asphalténiques. L'attraction entre asphaltènes a été attribuée à des interactions de Van der Waals.

b) Modélisation de la structure

Nellensteyn [7] a proposé une structure colloïdale pour le bitume pour laquelle les asphaltènes absorberaient la fraction la plus lourde des maltènes, c'est à dire les résines, et forment des micelles tandis que les huiles aromatiques et saturées représentent la phase intermicellaire. Le modèle colloïdal est le seul, actuellement, qui permet d'expliquer au mieux les propriétés particulières du bitume [6].

Dans le cas contraire, si les résines ne sont pas en quantité suffisante ou n'ont pas le caractère solvant adéquat pour « peptiser » les micelles, les asphaltènes sont plus ou moins floculés. Cela conduit à une structure irrégulièrement ouverte de micelles liées ensemble où les vides internes sont remplis d'un fluide intermicellaire de constitution mixte. Ce système est qualifié de gel et possède les caractéristiques des liquides non-newtoniens (figure 3). Les bitumes dits «soufflés» ou oxydés rentrent dans cette dernière catégorie: des phénomènes de déshydrogénation, de polymérisation des asphaltènes et des résines leur donnent un caractère de composés thixotropes.

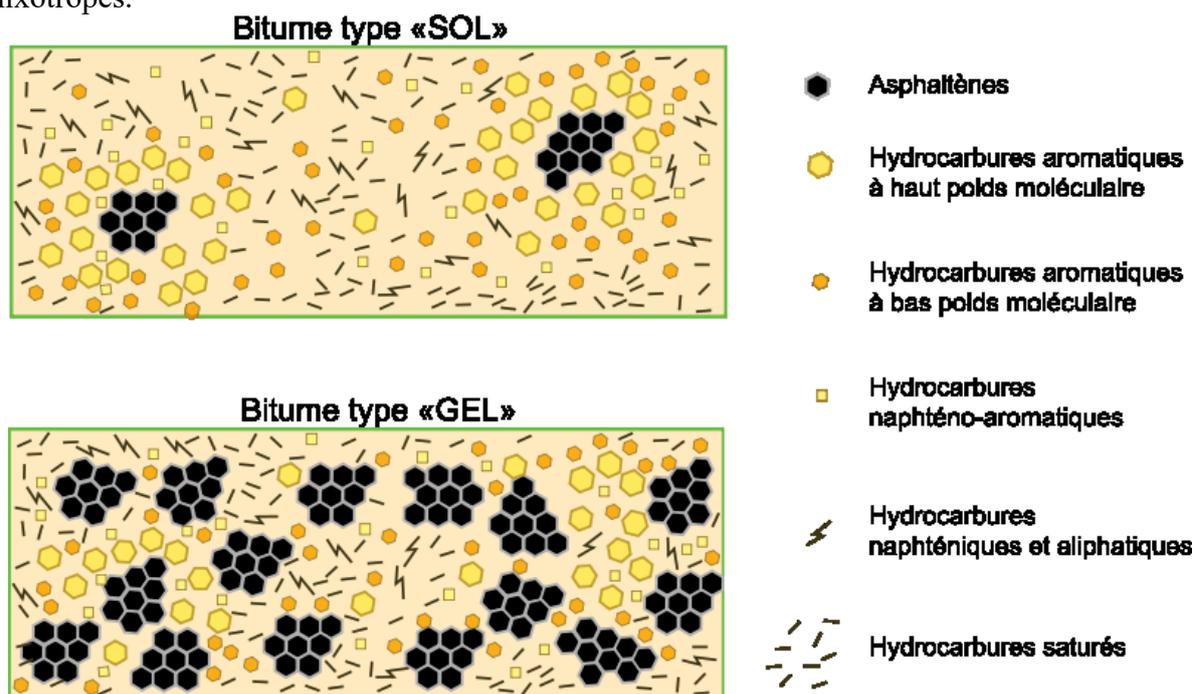


Figure 3 : Représentations schématiques d'un bitume type sol et d'un bitume type gel

Le degré de peptisation des asphaltènes influe de façon importante sur la viscosité du bitume, ce qui conduit à des viscosités plus faibles pour les bitumes de type sol (asphaltènes bien peptisés) que pour les bitumes de type gel. De tels effets décroissent avec la température. Le caractère gel de certains bitumes peut disparaître quand ils sont chauffés à haute température. Une structure intermédiaire est la structure sol/gel à laquelle appartient la majorité des bitumes. Dans ce cas, les divers agrégats de micelles ou de diverses formations structurales d'asphaltènes baignent dans un milieu plus structuré que le milieu sol mais moins structuré que le milieu gel. De plus, l'ajout d'adjuvants peut modifier l'équilibre colloïdal existant et donner à un bitume de type gel une structure plus sol et inversement.

Bibliographie :

- [1] AFNOR, norme NF EN 12597, Bitumes et liants bitumineux – Terminologie, 2002, 12p.
- [2] AFNOR, norme NF EN 12591, Bitumes et liants bitumineux - Spécifications des bitumes routiers, 2009, 23p.
- [3] Boussingault J.B., “Mémoire sur la composition des bitumes”, 1837, Annales Chimie Physique, n°64, p.141
- [4] Leroy G., “Bitumen analysis by thin layer chromatography (IATROSCAN)”, 1989, Proceedings 4th Eurobitume congress, pp.166-170
- [5] Koot J.A., Speight J.G., “Relation of petroleum resins to asphaltenes”, 1975, fuel, n°54, pp.179-184
- [6] Lesueur D., “The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification”, Advances in Colloid and Interface Science, 2009, n°145, pp. 42-82
- [7] Nellensteyn F.J., “The constitution of asphalt”, 1924, Journal of the Institute of Petroleum Technology, n° 10, pp.311-325
- [8] Planche J.P., Martin D., Chaverot P., “Les relations composition – microstructure – propriété des liants : les avancées de Elf”, Bitume actualités, 2000, n°101, pp.11-15
- [9] Pfeiffer J.P., Saal R. N. J., “Asphaltic bitumen as colloid systems”, Journal of physical chemistry, 1939, n°43, pp. 139-149
- [10] Such C., Francken L., Lesage J., “Les matériaux de chaussées traités aux liants hydrocarbonés”, les liants hydrocarbonés, Hermes science, 2002
- [11] Traxler C., “Rheology and rheological modifiers others than elastomers: structure and time”, Bituminous materials: Asphalts, Tar and Pitches, Hoiberg A.J. Ed., 1964, n°1, pp. 143-211
- [12] Yen T.F., “Structural differences between asphaltenes isolated from petroleum and from coal liquid”, Advances in chemistry, 1982, n°195, pp.39-51