



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar –El Oued
Faculté de la Technologie
Département de Génie des Procédés et Pétrochimie

Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Sciences & Technologies

Filière : Industrie Pétrochimique

Spécialité : Raffinage & Pétrochimie

Présenté par:

Sofiane Beddiaf

Abderrahmane Mahmoudi

Mondher Bouragaa

Thème :

Hydrochlorination Catalysée du Naphtalène

Soutenu le : 28/05/2017

Devant le jury composé de :

Abdessalem Boughzel

Université d'El Oued

Président

Kawther Ahmouda

Université d'El Oued

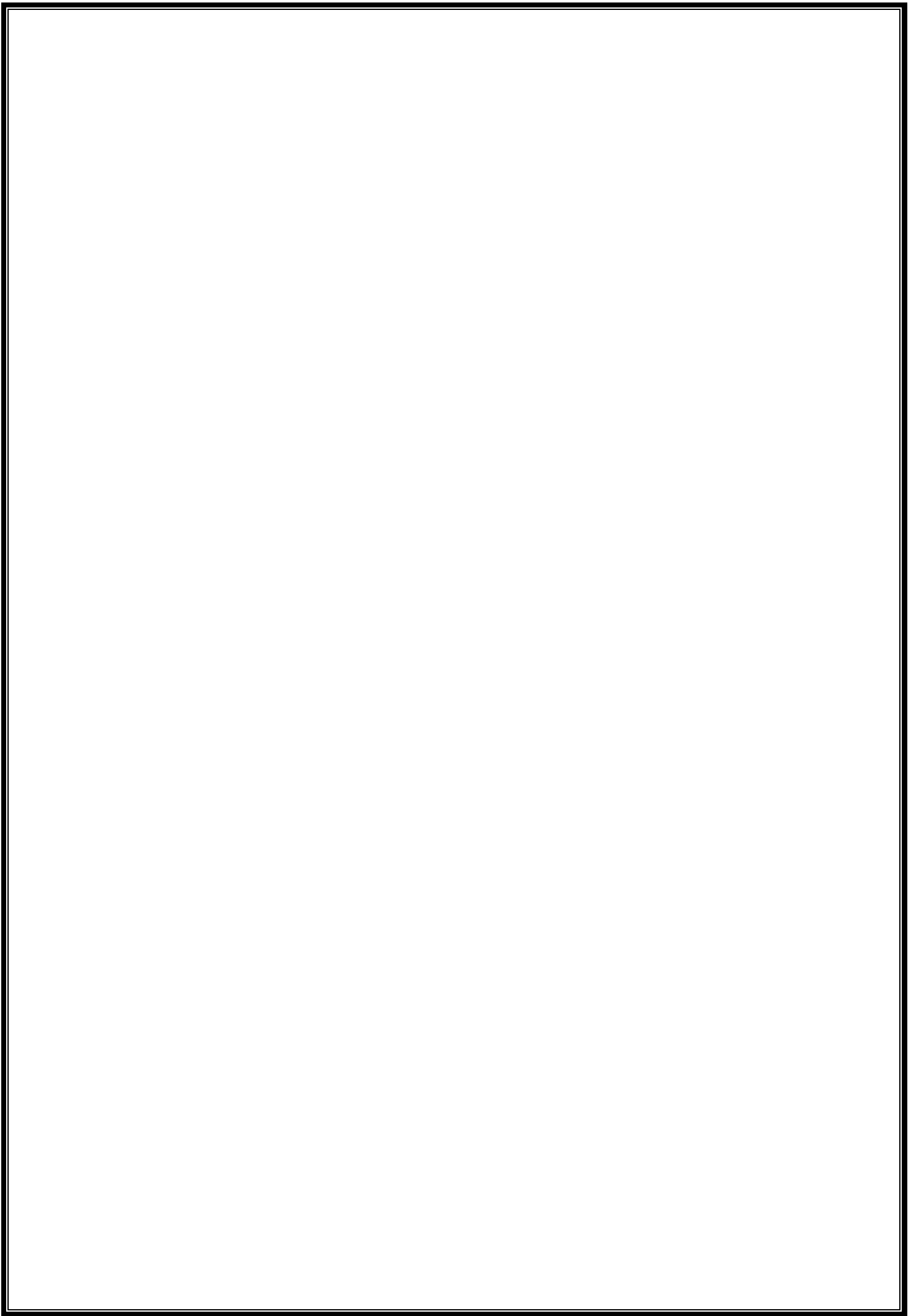
Examineur

Omar Ben Mya

Université d'El Oued

Rapporteur

2016/2017



DEDICACES

Je dédie ce travail à :

Mon père et ma mère qui me sont chers, ainsi

La mémoire de mes grand parents

(MHAMED et HALIMA)

Mes frères : Ahmed ,Abdelhay et Youcef

Ma sœur : Zaineb, Fatima et fairouz

Mes tante

Mes cousin(e)s

Toute la famille

Tous mes amis (es)

BEDDIAF SOUFIANE



DEDICACE



Je dédie ce modeste travail à toute personne qui occupe une place dans mon cœur et particulièrement :

- ❖ *A ma très chère mère.*
- ❖ *A mon très cher père.*
- ❖ *A mes sœurs.*
- ❖ *A mes frères*
- ❖ *A mes chers grands-parents*
- ❖ *A toute ma famille.*
- ❖ *A tous mes amis et mes collègues du groupe de Raffinage*



BOUROGA MONDHIR



REMERCIEMENTS

Nous tenons à présenter nos remerciements à notre promoteur, monsieur

BEN MYA OMAR qui nous avons suivi et dirigé tout au long de la réalisation de ce travail, et qui a été d'une aide très précieuse sur le plan scientifique et moral.

Nous tenons à remercier également, les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous faisons en acceptant de juger et d'évaluer notre travail.

Nous remercions aussi, tous les gens du laboratoire VTRS et labo 02 de la faculté qui nous ont aidée, ainsi pour les efforts qu'ils ont fournis pour finaliser cette étude.

Nous tenons aussi à présenter nos remerciements à nos parents, pour leurs aides et les efforts qu'ils ont fourni tout au long de nos cursus d'études.

Sommaire

Liste des Tableaux	10
Liste des figures	11
Introduction générale	1
I. CHAPITRE I : GENERALITES	3
1. Le pétrole	3
2. ORIGINE DU PETROLE	4
3. Composition élémentaire de pétrole brut et leurs divers groupements	4
e) Les composés azotés :	6
4. Le raffinage du pétrole	6
5. Distillation du pétrole	8
6. Reformage catalytique	9
7. Craquage catalytique	9
8. Alkylation	9
9. Isomérisation	10
10. Oligomérisation	10
11. Les essences	11
12. Indice de mélange	12
13. Caractéristiques des essences	12
13.1. La masse volumique (densité)	12
13.2. La densité	13
13.3. La gravité spécifique (Sp.Gr60/60 °F)	13
13.4. Volatilité	13
13.5. Courbe de distillation	13
13.6. Tension de vapeur REID (pression de vapeur)	14
13.7. Le rapport V/L	14
13.8. Indice d'octane	15

14.	Additifs pour essences.....	16
14.1.	alkyles de plomb	16
14.2.	Les composes oxygénés.....	17
15.	Spécifications des essences	18
15.1.	Spécifications des essences pour le marché intérieur	20
15.2.	Spécifications des essences pour le marché extérieur.....	21
16.	Spécifications environnementales	23
CHAPITRE II : LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES		25
1.	INTRODUCTION	25
2.	La grande famille des hydrocarbures.....	25
3.	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	27
4.	Propriétés physico-chimiques des HAP.....	29
4.1.	Formation.....	30
5.	Présence et applications	31
6.	Risques.....	33
6.1.	Risques liés à certains HAP.....	35
7.	Mesures de sécurité et de santé.....	39
8.	Produits contenant des HAP	41
9.	Généralités sur le naphtalène	43
10.	Principes de production.....	43
11.	Utilisation.....	44
12.	Persistance.....	44
13.	Données toxicologiques	44
CHAPITRE II : LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES		26
CHAPITRE III : CATALYSE, ISOMERISATION, SUIVI CINETIQUE ET		
SPECTROSCOPIQUE		48
1.	Introduction.....	48

2. Aspect thermodynamique	48
3. Catalyseurs.....	48
3.1. 1 ^{ère} Génération	48
3.2. 2 ^{ème} Génération	49
3.3. 3 ^{ème} Génération	49
3.4. 4 ^{ème} Génération	49
4. Conditions opératoires	49
5. Charge	50
6. Mécanisme d'isomérisation	50
6.1. Transformation monofonctionnelle acide.....	50
6.2. Transformation bifonctionnelle	51
7. Influence des activités acides et hydrogénantes sur le comportement des catalyseurs bifonctionnels	52
8. Aspect cinétique.....	53
9. Caractéristiques de l'isomérat.....	54
10. Schémas du procédé	54
11. Types de spectromètres	56
11.1. Spectromètres dispersifs	56
11.2. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs).....	57
12. Procédés par transmission (absorption)	58
12.1. Rappels sur la transmission.....	58
12.2. Procédés par réflexion.....	59
Chapitre IV : Expérimentation, Résultats & Discussion	65
1. Introduction.....	65
2. Méthodologie	66
2.1. Produits et matériel utilisé	66
2.2 Préparation des Mo/Al ₂ O ₃	67

2.3. Caractérisation spectroscopique du catalyseur Mo/Al ₂ O ₃	68
3. Addition du HCl dans le naphthalène	69
3.1. Echantillon témoin.....	70
3.2. Réaction en présence du catalyseur H ₃ PO ₄	71
3.3. Réaction en présence du catalyseur AlCl ₃	73
3.4. Réaction en présence du catalyseur Al ₂ O ₃	73
Pas d'apparition remarquable de la bande caractéristique au liaison CCl.....	74
3.5. Réaction en présence du catalyseur Mo/Al ₂ O ₃	74
Conclusion	76
Conclusion générale.....	77
Références.....	78
RESUME	26

Liste des Tableaux

Tableau 1:Caractéristiques des bases essences	11
Tableau 2: Caractéristiques des additifs	18
Tableau 3:Caractéristiques des carburants automobiles	19
Tableau 4: Spécifications des essences plombées sur le marché intérieur	20
Tableau 5:Spécifications des essences sans plomb sur le marché intérieur.....	20
Tableau 6: Spécifications des essences européennes(EURO 2005)	21
Tableau 7: Spécifications environnementales.....	23
Tableau 8: Identification chimique des HAP(s).....	41
Tableau 9: Noms et principaux synonymes du naphtalène.....	43
Tableau 10: Les conditions opératoires gérant les catalyseurs du 3 ^{ème} et 4 ^{ème} génération.....	49
Tableau 11: Caractéristiques cinétiques de l'isomérisation des alcanes	54
Tableau 12: Caractéristiques de l'isomérat	54
Tableau 13: Bandes caractéristiques du naphtalène.....	71

Liste des figures

Figure 1: Perspectives de diminution des polluants liés au transport à l'horizon 2020	24
Figure 2: Principales voies métaboliques du naphthalène	45
Figure 3: Schémas des procédés	55
Figure 4: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique	56
Figure 5: Schéma d'un spectromètre dispersif.....	57
Figure 6: Schéma d'un spectromètre non dispersif	58
Figure 7: Principe de la transmission.....	59
Figure 8: Réflexion spéculaire	60
Figure 9: (a) Signal brut de réflexion spéculaire. (b) Application du calcul de Kramers-Kronig. (c) Spectre de transmission conventionnel	60
Figure 10: Schéma de la réflexion totale atténuée (ATR)	61
Figure 11: Cristal multi- réflexions.....	62
Figure 12: Réflexion diffuse	62
Figure 13: Principe de réflexion diffuse	63
Figure 14: Protocole expérimental idéal pour réaliser la réaction [10].	65
Figure 15: Hydrochloration du naphthalène	66
Figure 16: Préparation du Mo/Al ₂ O ₃	67
Figure 17: FT-IR du Mo/Al ₂ O ₃	69
Figure 18: Montage à reflux	70
Figure 19: Désignation des atomes dans la molécule	70
Figure 20: FT-IR du naphthalène pur	70
Figure 21: FT-IR du produit de la réaction à différents moments(cata. H ₃ PO ₄)	72
Figure 22: FT-IR pris à différents moments (cata. AlCl ₃)	73
Figure 23 : FT-IR pris à différents moments (Al ₂ O ₃)	74
Figure 24 : FT-IR pris à différents moments (Mo/Al ₂ O ₃)	74
Figure 25: Ordre du pouvoir catalytique à chaque moment de prélèvement	75

Introduction générale

L'automobile et le pétrole forment un grand ensemble technique résultant de la confluence de multiples innovations technologiques ainsi que d'investissement immense. Une fois qu'ils sont en place, de tels systèmes font normalement preuve d'une inertie considérable du fait de la forte emprise qu'ils ont sur la structure économique et sociale. L'évolution récente permet de se demander si le système automobile-pétrole pourra résister aux assauts des impératifs de la protection de l'environnement et qu'elles seront les évolutions importantes des carburants dans le futur ? Le gaz de pétrole liquéfié, le gaz naturel pourraient entrer en compétition avec les carburants conventionnels, ceux issus du raffinage du pétrole, en particulier l'essence et le gazole, devraient toujours constituer l'approvisionnement principal.

La protection de l'environnement est devenue ces dernières années un sujet brûlant, en raison de détérioration du milieu naturel par une pollution sans cesse croissante. Les rejets gazeux de CO_x , NO_x , SO_x et les hydrocarbures imbrûlés dans l'atmosphère, ainsi que la teneur en plomb des essences, deux sources de pollution, ont donc fait l'objet de réglementation de plus en plus sévère visant à réduire ces derniers par l'introduction de nouvelles spécifications aux carburants :
Interdiction de la commercialisation de l'essence plombée à partir de 2005, l'évolution des contraintes liées à la teneur en aromatiques, benzène, oléfines, et soufre.

Cependant, la demande mondiale en octane ne va pas cesser d'augmenter, à court et moyen terme. Les raffineries s'équipent déjà, et s'équiperont de plus d'unités produisant des coupes de carburant à haut indice d'octane.

Face à cette tendance, l'isomérisation catalytique des paraffines légères constitue une alternative à la suppression graduelle des risques environnementaux, ainsi la conséquence essentielle sera une amélioration considérable de la qualité des produits de point de vu de la protection de l'environnement. L'élimination donc des impuretés et les limitations faites sur certains composés sera concentrée au stade du raffinage au lieu d'être dispersé au niveau de la consommation finale et aussi la valorisation des produits paraffinés dans le domaine d'industrie.

Suivant toutes les mutations mondiales en matière de carburants, les raffineries algériennes doivent s'adapter pour mettre sur le marché des carburants

propres répondant aux exigences et de valoriser les résidus afin de ne pas les jeter dans le plein air.

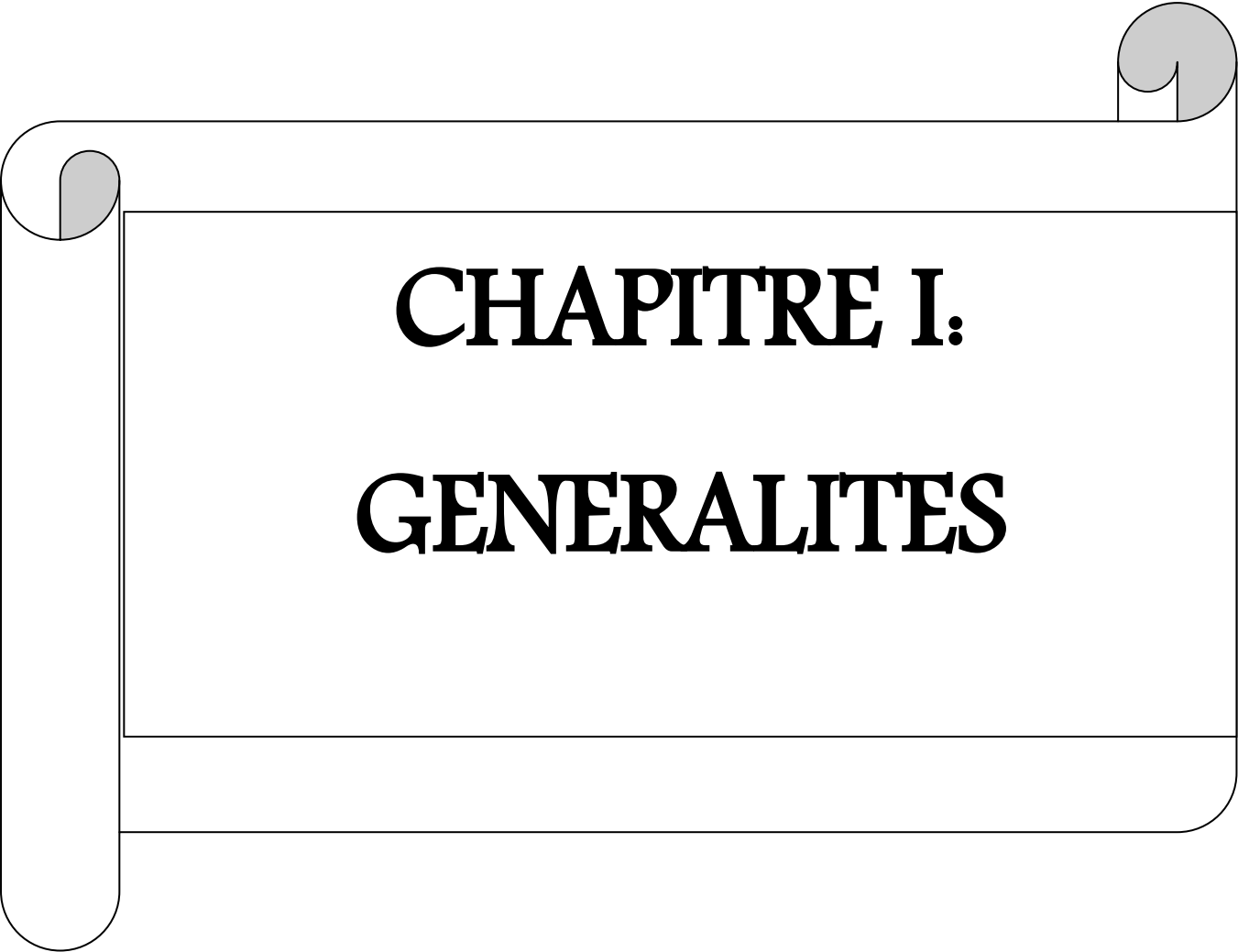
Le premier chapitre est consacré à la description du pétrole brut, Le raffinage de pétrole, et les différentes coupes et produits

Dans le deuxième chapitre nous adressons au naphthalène , la réaction d'isomérisation, la réaction d'hydro-halogénéation des hydrocarbures (mécanismes et exemples), La spectroscopie infra-rouge.

Dans le troisième chapitre on va faire la description des expériences (Produits et matériel utilisés, Le protocole expérimentale de synthèse de molybdène/aluminate, Le protocole expérimentale des réactions catalysées, les observations sur le déroulement des réactions) qui sont réalisés au niveau de laboratoire de la faculté

Et le 4^{ème} chapitre aborde les résultats obtenus à partir le 3^{ème} chapitre (les spectres IR des catalyseurs, les spectres des produits des réactions) ,analyse et discussions en fin on conclure cette travail avec une conclusion générale .

Dans ce contexte, en considérant les contraintes environnementales et les exigences du marché international, l'objectif de notre travail est la mise en application du procédé d'isomérisation au niveau du laboratoire.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and horizontal strips at the top and bottom, all featuring rounded ends and a light gray fill.

CHAPITRE I.

GENERALITES

I. CHAPITRE I : GENERALITES

1. Le pétrole

Le pétrole est un liquide plus ou moins visqueux d'origine naturelle, mélange complexe d'hydrocarbures, principalement utilisé comme source d'énergie. Il contient des hydrocarbures saturés, à chaînes linéaires, ramifiés ou cycliques, ainsi que des traces de soufre, d'azote, d'oxygène, d'eau salée et de métaux (Fer, Nickel). On le trouve en grandes quantités dans des gisements enfouis sous la surface des continents ou au fond des mers.

Le pétrole brut est connu depuis la plus haute antiquité. Employé autrefois comme mortier, comme agent d'étanchéité ou encore pour ses propriétés lubrifiantes ou médicinales, le pétrole n'est devenu un grand produit industriel seulement qu'au milieu du XIX^e siècle. Il est en effet d'usage courant aujourd'hui de faire remonter les origines de l'industrie du pétrole à l'année 1859.

Depuis qu'on a découvert du pétrole sur tous les continents, sauf en Antarctique, le pétrole fit rapidement l'objet de toute l'attention de la communauté scientifique, et des hypothèses cohérentes furent émises quant à sa formation, sa remontée à travers les couches terrestres et son emprisonnement. Avec l'invention de l'automobile, en 1880, et les besoins en énergie issus de la première guerre mondiale, l'industrie du pétrole devint l'un des fondements de la société industrielle.

Le pétrole brut est un liquide noir, quelques fois à reflets verdâtres et généralement plus léger que l'eau de densité varie entre $0,7 \div 0,9$. Il est plus ou moins fluide suivant son origine, et son odeur habituellement forte et caractéristique.

Le pétrole est constitué par un mélange complexe de très nombreux composés hydrocarbures pour la plupart, et souvent un peu des traces des composés oxygénés et azotés et un peu de soufre à l'état de combinaison organiques. On le rencontre dans les gisements de pétrole correspondent à une accumulation dans une zone où le réservoir présente des caractéristiques favorables et constitue un piège : la fuite du pétrole - moins dense que l'eau - est rendue impossible vers le haut par la présence d'une couverture imperméable (argiles, sel) et latéralement par une géométrie favorable (dôme anticlinal, biseau de sables dans des argiles). [1]

2. ORIGINE DU PETROLE

L'explication de l'origine du pétrole par l'évolution géologique de la matière organique a été formulée dès le XIX^e siècle ; mais elle était alors fortement concurrencée par des théories impliquant des mécanismes inorganiques, par exemple l'action de l'eau sur des carbures métalliques. Quelques chercheurs en ex-U.R.S.S. font appel soit à des théories cosmiques dans lesquelles les hydrocarbures sont les restes d'une atmosphère primitive de la Terre, soit à des synthèses de type minéral, comme dans le procédé Fischer Tropsch, qui seraient réalisées à grande profondeur dans le sous-sol. En fait, l'hypothèse cosmique n'est guère soutenable, car il s'agit d'une étape cosmologique transitoire dont on n'est pas certain et qui est en tout cas ancienne ; d'autre part, quel que soit le mécanisme chimique envisagé dans le sous-sol, la quasi-totalité du carbone de l'écorce terrestre est représentée par la matière organique contenue dans les roches sédimentaires.

De plus, des traces de l'origine organique des pétroles bruts peuvent être décelées ; en premier lieu, on y trouve des corps optiquement actifs, qui ne peuvent pratiquement être synthétisés que par les êtres vivants ; on y trouve également : des porphyrines, dont la structure dérive directement de celle de la chlorophylle des plantes ou de l'hémine ; des isoprénoïdes, hydrocarbures issus de la chaîne phytol de la chlorophylle ; des stéroïdes et triterpénoïdes, composés caractéristiques de la matière vivante. Il semble donc que l'essentiel des gisements de pétrole dérive, directement ou non, de la substance des êtres vivants incorporée dans les sédiments lors de leur dépôt.[2]

3. Composition élémentaire de pétrole brut et leurs divers groupements

Les éléments essentiels qui composent le pétrole sont, le carbone (83 à 87%) et l'hydrogène (11 à 14%) qui forment les divers groupements d'hydrocarbures.

Parmi les composants du pétrole on compte également des composés d'oxygène, de soufre et d'azote dont la teneur varie entre 1 % et 7 % en fonction de type du pétrole.

On a pu constater la présence dans les cendres du pétrole de Cl, P, Si, As et les métaux K, Na, Fe, Ni et enfin presque tous les éléments du tableau périodique de MENDELIEVE.

Les hydrocarbures contenus dans le pétrole appartiennent aux trois groupements principaux suivants :

a) Hydrocarbures paraffiniques (alcanes) :

Ce sont des hydrocarbures saturés de formules brute C_nH_{2n+2} et se sont :

- Des gaz : (C_1 à C_4) : Qui peuvent être utilisés comme combustibles ménagers et industriels ou comme matière première pour la pétrochimie (pour l'obtention des alcools gras, noir de carbone ...etc.).
- Des liquides (C_5 à C_{16}) : Dans les conditions normales de pression et de température) : ils font partie intégrante de l'essence, kérosène et de gasoil, mais ils peuvent être utilisés comme matière première pour la pétrochimie pour l'obtention des alcools gras et des acides gras et des détergents.
- Des solides : (C_{17} et plus ; dans la température ambiante) : Ils font partie intégrante des paraffines et des cérésines.

b) Hydrocarbures naphéniques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés de formule brute C_nH_{2n} . Le pétrole à base naphénique est utilisé pour l'obtention des huiles car ils possèdent un grand indice de viscosité, mais aussi ce sont des bons composants des carburateurs à cause de leur grand pouvoir calorifique.

Les propriétés des hydrocarbures naphéniques elles se trouvent comprises entre celles des paraffiniques et celles des aromatiques.

c) Hydrocarbures aromatiques :

Ce sont des hydrocarbures cycliques non saturés de formule brute C_nH_n , le premier nombre de cette famille est le benzène.

Le benzène est désiré dans les essences car il améliore son indice d'octane.

Les hydrocarbures aromatiques à plus grande masse moléculaire se trouvent dans le kérosène et le gasoil et la majeure partie dans les huiles.

Plus de ces trois principaux groupements il existe dans le pétrole :

d) Les composés sulfurés :

Pratiquement tous les pétroles contiennent des composés sulfurés et leurs teneurs varient largement d'un pétrole à un autre.

Ex : Le brut de HASSI MASSAOUD contient approximativement 0,14 %, ces composés sont très corrosifs pour les appareils et les machines et ce sont des poisons pour les catalyseurs [3].

Ils diminuent l'indice d'octane des essences et ils forment des gommages dans les essences, on les divise généralement en trois parties :

- * Les composés sulfurés à base d'acide (H_2S : acide sulfuré, RSH mercaptans), ils peuvent se dissoudre dans l'eau et donner l'acide sulfurique H_2SO_4 (corrosif).
- * Les sulfures et les polysulfures ($R-S-R'$ sulfures, $R-SS-R'$ polysulfures),

Avec l'augmentation de température il y a formation de H_2S et $R-SH$.

- * Les composés sulfurés à grande masse moléculaire, se trouvent principalement dans les mazouts et les goudrons.

e) Les composés azotés :

Ils sont indésirables dans le pétrole et les produits pétroliers, ils sont toxiques pour les catalyseurs.

f) Les composés oxygénés :

Pratiquement tous les pétroles renferment des composés oxygénés, ce sont des homologues de phénol et des acides naphthéniques $R-COOH$ qui se concentrent principalement dans les gasoils et les huiles.

Les acides naphthéniques forment un bon additif pour les huiles (qui augmentent la détergence), et peuvent être aussi utilisés comme engrais ou comme aliments des poulets.

4. Le raffinage du pétrole

Le raffinage du pétrole est une industrie lourde qui transforme un mélange d'hydrocarbures, appelé pétrole brut, en produits énergétiques, tels que carburants et combustibles, et en produits non énergétiques, tels que matières premières

pétrochimiques, lubrifiants, paraffines et bitumes. Les produits sont ensuite acheminés vers le consommateur final, soit directement, soit à travers un réseau de distribution comprenant notamment des dépôts et des stations-service. La transformation des pétroles bruts s'effectue dans les raffineries, usines à feux continus et très automatisés, qui sont plus ou moins complexes selon la gamme des produits fabriqués et selon la qualité des pétroles bruts comparée aux exigences du marché.

La complexité d'une raffinerie se traduit par le nombre d'unités de fabrication. Ces unités utilisent des procédés physiques ou chimiques que l'on peut classer en trois catégories : les procédés de séparation, les procédés de conversion et les procédés d'épuration.

Ainsi, le processus continu d'une raffinerie simple comporte d'abord une épuration du pétrole brut, puis une séparation par distillation en produits blancs (distillats légers et moyens) et en produits noirs (résidus lourds). Les produits légers sont convertis en essences pour l'automobile. Une épuration finale est pratiquée sur les produits blancs.

Le degré de raffinage que devra subir un pétrole brut pour répondre aux caractéristiques du marché ne peut se définir par son aspect, son odeur, sa fluidité et sa densité, qui sont cependant des indications précieuses. Il est nécessaire d'effectuer au laboratoire une analyse des fractions obtenues, à la manière des alchimistes d'autrefois qui chauffaient l'huile de roche dans un alambic pour en vaporiser progressivement les parties légères. Les vapeurs étaient condensées au fur et à mesure en passant dans un serpentin refroidi par une circulation d'eau, et du liquide n'était recueilli goutte à goutte.

Notons que les alchimistes ont donné aux produits de cette opération des noms qui subsistent encore, bien que le processus industriel soit maintenant continu. Le liquide provenant des gouttes recueillies a été appelé distillat, et l'opération une distillation. Ce qui restait dans l'alambic quand on arrêtait l'opération, a été désigné du nom de résidu.

La partie la plus volatile était considérée comme la plus pure, ce qui lui a valu l'appellation d'essence, d'esprit (d'où le nom de « Whitespirite »).

La chimie des dérivés du pétrole, dont le nom est aujourd'hui abrégé, improprement sans doute, en «**Pétrochimie** », a connu un développement spectaculaire dès lors qu'il a été possible de puiser dans les immenses réserves d'hydrocarbures liquides ou gazeux que recèle le sous-sol et dont la découverte a été

accélérée par l'accroissement des besoins énergétiques du monde. En effet, dès la mise en valeur des premiers gisements pétrolifères, les chimistes ont rapidement reconnu qu'il y avait là une source nouvelle de matière hydrocarbonée appelée à remplacer progressivement les matériaux d'origine naturelle. Dès 1892, **Mendeleïev**, visitant les champs pétrolifères de Pennsylvanie, écrivait : «Ce matériel est trop précieux pour être brûlé ; quand nous brûlons du pétrole, nous brûlons de l'argent ; il faut l'utiliser comme matière première de la synthèse chimique»

Il a fallu, cependant, attendre de nombreuses années pour que le pétrole représente une fraction significative de l'approvisionnement en substance carbonée de l'industrie chimique. C'est, en effet, d'abord aux dérivés de la houille que l'on s'adressa pour y trouver des matériaux de base, sous-produits de la fabrication du coke dont l'industrie métallurgique, alors en plein essor, devenait grande consommatrice.

Pendant cette même période, le pétrole constituait progressivement une source d'énergie de plus en plus importante dont on adaptait les techniques pour faire face à de nouveaux marchés (éclairage, chauffe, traction).[4]

5. Distillation du pétrole

Ce procédé est effectué après dégazage et le dessalage qui ont lieu sur les sites d'extraction.

L'unité de distillation initiale ou le topping a pour but de fractionner le pétrole brut en un certain nombre de groupes ou fractions classées en fonction des températures d'ébullition des hydrocarbures. Le procédé de distillation atmosphérique est effectué selon la densité du pétrole brute.

La distillation initiale s'effectue entre **30°C** et **380°C** en obtenant les produits principaux suivant :

- Les gaz de pétrole liquéfiés (**GPL**) constitué de propane et de butane.
- Les essences légères et lourdes.
- La coupe kérosène.
- Les gazoles et fuels domestiques.
- Le résidu atmosphérique.

6. Reformage catalytique

Le reformage catalytique constitue le trait dominant du développement de l'industrie du raffinage. Il sert à produire des bases pour carburant à haut indice d'octane ; cette amélioration de l'indice d'octane résulte essentiellement d'une forte augmentation de la teneur en aromatique. En plus du réformât, il fournit un sous-produit important l'hydrogène.

La charge principale du reformage catalytique est l'essence lourde (**80 – 180°C**) de la distillation primaire, il traite également, si nécessaire, les essences issues des procédés de viscoréduction, de cokéfaction, d'hydroconversion.

Le procédé de reformage est hautement endothermique et les réactions chimiques qui interviennent sont déshydrocyclisation et la déshydrogénation.

Les catalyseurs utilisés sont généralement composés d'alumine chlorée imprégnée de platine. Dans les technologies récentes ce procédé opère en régénération continue des catalyseurs, à basse pression (**2 à 5bar**) et à haute température (**510 – 530°C**).

7. Craquage catalytique

Le procédé de craquage catalytique est un élément clé du raffinage dans la chaîne de production des essences. Il est effectué à une température de **440°C** et sous une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique, ou bien sous l'action combinée de température élevée et d'un catalyseur.

Les réactions impliquées dans le craquage sont très complexes, de longues molécules se décomposent en fragments, qui peuvent subir spontanément une modification ou se combiner avec d'autres fragments.

Dans les conditions normales, les principaux produits du craquage des huiles pétrolières sont des hydrocarbures de faible masse moléculaire dont la plus grande partie est constituée par une coupe essence allant de **C₅⁺** présentant un indice d'octane élevé, principalement les composés insaturés.

Le craquage a acquis une grande importance dans l'industrie du raffinage du pétrole, c'est un moyen d'augmenter la production d'essence auprès des produits plus lourds et de moindre valeur tels que le kérosène et le fioul.

8. Alkylation

L'alkylation est un procédé qui permet de produire, à partir d'oléfines légères (**C₃, C₄, C₅**) par addition d'iso paraffines (essentiellement l'isobutane) des paraffines

ramifiées qui sont d'excellents composants des carburants de fait de leurs indices d'octane élevé. La réaction la plus typique est l'addition de l'isobutanes sur les butènes pour l'obtention de l'isooctane.

L'alkylation utilise comme charges les paraffines possédant un carbone tertiaire dont la plus utilisée industriellement est l'isobutane issu généralement des coupes C₄ de distillation directe du pétrole brut et de reformage catalytique et des oléfines qui proviennent le plus souvent du craquage catalytique.

L'alkylation est une réaction exothermique, elle se déroule en phase liquide, à basse température et à haute pression en présence des catalyseurs acides forts. Industriellement les catalyseurs utilisés sont l'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide fluorhydrique (HF) selon un mécanisme cationique.

9. Isomérisation

L'isomérisation des alcanes connaît un nouvel intérêt, depuis que la législation a prévu, par souci de protection de l'environnement, la suppression des alkyles de plomb dans les essences à depuis **2005**. Cette réaction catalytique permet, en partant de n-paraffines de faible indice d'octane, issues du reformage catalytique ou de la distillation directe du pétrole brut, d'obtenir des isoparaffines présentant un indice d'octane beaucoup plus élevé. Elle est thermodynamiquement favorisée à basse température et nécessite par conséquent l'utilisation des catalyseurs développant une acidité importante. Deux types de catalyseurs sont actuellement utilisés industriellement : les catalyseurs à base de platine sur alumine chlorée et les catalyseurs zéolitiques à base de platine sur mordénite.

10.Oligomérisation

La réaction d'oligomérisation a un certain intérêt en raffinage dans deux directions principales :

- La valorisation des coupes C₂ et C₃ de craquage catalytique dans lesquelles l'éthylène et le propylène sont transformés en essence oléfinique.
- La production de distillat moyen de haute qualité à partir d'oléfines légères.

La dimérisation du propène en isohéxène se déroule à une température d'environ **50°C** et à basse pression en utilisant des catalyseurs complexes dont

l'effluent constitue une base intéressante pour la fabrication des essences (**RON** proche de **100**).

11. Les essences

Une essence est un produit pétrolier constitué par un mélange en proportions judicieuses de différentes bases de la distillation atmosphérique du pétrole brut et des procédés chimiques et par l'incorporation d'additifs pour ajuster ses caractéristiques selon les normes. La composition d'une essence dépend généralement des raffineries et change d'un pays à l'autre.

En effet les bases utilisées constituant le pool d'essences, peuvent être issues de diverses opérations unitaires. Ces bases ou ces coupes incluent généralement des mélanges de butane, de naphta, de l'isomérât, de réformât, de l'alkylât ainsi que des composés oxygénés dont les principales caractéristiques sont reportés dans le tableau suivant [5] :

Tableau 1:Caractéristiques des bases essences

	RON	MON	Masse vol Kg/m ³	TVR bar	Benzène % vol	Aromatiques % vol
Butane	94.3	90	580	4.02	0	0
Essence SR	70	70.8	653	1	0.8	0.8
Solvant léger	48	40	726	0.3	1.5	6.5
Isomérât	88	85	647	1	0	0
Reformât	98	88	739	0.35	3	70
Naphta Léger	94	84	720	0.59	1.07	18
Naphta lourd	92.5	82.5	8.50	0.01	0	70
Alkylât	96	93	710	0.4	0	0
MTBE	117	0	732.4	0.57	—	—

On conçoit qu'en matière de propriétés physico-chimiques (volatilité, indice d'octane, etc.) le comportement d'un mélange ne soit pas identique à celui que l'on pourrait prévoir par une loi d'additivité linéaire. Pour tenir compte de ces écarts par rapport à l'idéalité, on introduit la notion d'indices de mélange **M**.

12. Indice de mélange

Dans un système constitué de deux bases **A** et **B**. L'indice de mélange M_A du constituant **A** se calcule par la relation suivante :

$$RON_{AB} = x M_A + (1-x) RON_B$$

RON_{AB} : RON du constituant **B**

RON_{AB} : RON du constituant finale **AB**

X : la fraction volumique du constituant **A** dans la mélange

13. Caractéristiques des essences

L'obtention de performances satisfaisantes d'un véhicule dépend évidemment de facteurs technologiques, mais aussi de critères de qualité du carburant dont on distingue d'une part les propriétés physiques qui conditionnent l'alimentation correcte du véhicule et d'autre part les propriétés chimiques liées essentiellement aux indices d'octane, permettant d'obtenir un rendement optimal du moteur sans risque de combustion anormale.

13.1. La masse volumique (densité) :

La masse volumique d'un corps, à une température donnée est le rapport de sa masse à son volume, exprimée en (**kg /l** ou **g /cm³**) mesurée à l'aide d'un aréomètre.

Elle varie avec la température suivant la relation :

$$\rho_t = \rho_{15} - k(t - 15)$$

Avec : t : température en $^{\circ}\text{C}$

ρ_t et ρ_{15} : masse volumique respectivement à $t^{\circ}\text{C}$ et 15°C .

k : Coefficient qui dépend de la température.

La masse volumique des essences est comprise entre **0.735** et **0.765 kg /l**.

Elle est inversement proportionnelle à la température et elle augmente avec la teneur en aromatiques.

13.2. La densité

D'un produit représente le rapport de la masse d'un certain volume d'échantillon à une température donnée et de la masse du même volume d'un corps de référence (généralement l'eau) à une température standard (**4°C**). La densité est donc un nombre dimensionnel, elle est identique à la masse volumique à **15 °C**.

13.3. La gravité spécifique (Sp.Gr60/60 °F)

est une densité avec la même température pour le produit et le corps de référence (eau). Cette température est de **60°F** soit **15°C**.

Un autre concept est utilisé pour mesurer la densité des fractions pétroliers : le degré **API** défini par l'*American Petroleum Institute* comme étant une fonction hyperbolique de la spécific gravity :

$$^{\circ}\text{API} = [141.5 / \text{Sp.Gr } 60 / 60] - 131.5$$

13.4. Volatilité

La volatilité des essences doit être soigneusement contrôlée afin d'obtenir à la fois un fonctionnement satisfaisant du moteur et une réduction d'émission d'hydrocarbures par évaporation. Elle est définie par la pression de vapeur, la courbe de distillation ainsi que par le rapport **V/L**.

13.5. Courbe de distillation

La courbe de distillation représente l'évolution de la fraction distillée en volume, à pression atmosphérique, en fonction de la température, dans un appareillage approprié (norme **ASTM D86** et **ISO 3405**).

Cette technique s'appelle fréquemment distillation **ASTM**. On trace l'évolution de la température en fonction de la quantité distillée, en relevant plus particulièrement :

- Point initiale (**PI**) : température repérée au moment où apparaît la première goutte de distillat.
- Fractions évaporées en pourcentage (volume) à **70°C**, **100°C**, **180°C**, de signées respectivement par **E70**, **E100**, **E180**.

- Point final (**PF**) : température pour laquelle on recueille la dernière goutte de distillat.

13.6. Tension de vapeur REID (pression de vapeur)

La tension de vapeur Reid(**TVR**) des essences constitue une caractéristique déterminante de qualité. Elle correspond à la pression relative développée par les vapeurs issues d'un échantillon de carburant disposé dans une enceinte fermée à une température de **37.8°C**. Elle est en général comprise entre **0.35 et 1 bar**.

En effet, la volatilité du carburant doit être suffisante pour assurer, par temps froid, le démarrage rapide et la mise en action satisfaisante du véhicule. Inversement, lors du fonctionnement à chaud, il convient de limiter la volatilité afin d'éviter des phénomènes d'évaporation intensive et minimiser les rejets d'hydrocarbures légers dans l'atmosphère.

13.7. Le rapport V/L

Le rapport **V/L** est un critère de volatilité. à température et pression fixées, le rapport **V/L** représente le volume de vapeur formé par unité de volume de liquide pris initialement à **0°C**.

La volatilité du carburant s'exprime alors par les niveaux de température pour lesquelles le rapport **V/L** est égal à certaines valeurs particulières tel que :

$$\mathbf{V/L = 12, \quad V/L = 20, \quad V/L = 36.}$$

Il existe des corrélations entre les températures correspondantes à ces taux de vaporisation et les paramètres classiques de volatilité (**TVR**, courbe de distillation).

$$\mathbf{T_{(V/L)12} = 88.5 - 0.19 \, E70 - 42.5 \, PVR}$$

$$\mathbf{T_{(V/L)20} = 90.6 - 0.25 \, E70 - 39.2 \, PVR}$$

$$\mathbf{T_{(V/L)36} = 94.7 - 0.36 \, E70 - 32.3 \, PVR}$$

Avec:

T_{(V/L)x} : la température(°C) pour laquelle **V/L = x**.

E70 : pourcentage Evaporé à **70°C**.

PVR : pression de vapeur Reid [**bar**].

13.8. Indice d'octane

L'indice d'octane est une mesure de la capacité d'une essence à résister au cognement lorsqu'elle brûle.

Le processus normal de combustion dans un moteur à allumage commandé consiste en une combustion rapide mais progressive du mélange air-carburant, grâce à la propagation d'un front de flamme issu de l'étincelle jaillissante entre les électrodes de la bougie d'allumage.

Le phénomène parasite est le cliquetis, il s'agit d'une auto-inflammation instantanée et en masse d'une partie de la charge non encore brûlée et portée à température et pression élevées par le mouvement du piston et par dégagement d'énergie du à la propagation du front de flamme. Il en résulte une augmentation locale de la pression suivie de vibrations de la masse gazeuse qui s'atténuent progressivement jusqu'à égalisation de la pression en tout point de la chambre de combustion et qui créent un bruit caractéristique évoquant un tintement métallique, d'où l'origine du terme cliquetis.

Pour caractériser, le comportement des carburants ou de leurs constituants vis-à-vis de la résistance au cliquetis, la méthode traditionnelle et universelle employée depuis les années **1920** consiste à introduire la notion classique d'indice d'octane. Le comportement de l'essence est comparé à celui de deux hydrocarbures purs choisis comme référence. Il s'agit respectivement du **2,2,4-triméthyl pentane** ou **isooctane** très résistant à l'auto-inflammation auquel on attribue arbitrairement l'indice **100** et du **n-heptane** peu résistant, qui reçoit l'indice **0**.

Un carburant présente un indice d'octane **x** s'il se comporte, dans des conditions expérimentales bien définies comme un mélange de **x %** en volume d'**isooctane** et de **(100-x) %** de **n-heptane**.

La mesure des indices d'octane s'effectue au moyen d'un moteur de référence appelé **CFR** (*Coopérative Fuel Research*). Celui-ci présente une structure très robuste afin de résister sans incident à un cliquetis prolongé. Le principe de la méthode consiste à augmenter progressivement le taux de compression du moteur CFR jusqu'à l'obtention d'une intensité «Standard» de cliquetis repérée par un détecteur de pression implanté dans la chambre de combustion. Le taux de compression critique

ainsi enregistré est comparé à deux valeurs relevées avec deux mélanges binaire heptane-isooctane de compositions voisines.

Il existe deux procédures normalisées de détermination des indices d'octane : la méthode « Recherche » et la méthode « Moteur ». Les indices correspondants désignés par les symboles **RON** (Research Octane Number) et **MON** (Motor Octane Number).

Les distinctions entre les deux procédures portent essentiellement sur le régime de fonctionnement du moteur CFR. Ainsi, lors de la détermination du RON, le moteur tourne à **600** tr/min et sans réchauffage du mélange carburé, le MON, quant à lui, à un régime de rotation de **900** tr/min et une température de mélange carburé de **149 °C**.

Le MON des essences est toujours plus faible que le RON, la différence est appelée sensibilité, elle constitue en effet une indication de la « Sensibilité » du carburant à une modification des conditions expérimentales et plus particulièrement à un accroissement de température tel qu'il est réalisé dans la procédure MON.

La plupart des essences et supercarburants classiques se rangent dans un domaine de RON compris entre **90** et **100**, tandis que MON se situe entre **80** et **90**.

Le plus souvent, on accorde une attention toute particulière au cliquetis à haut régime (au-delà de **400** tr/min) dont les conséquences sur le plan mécanique sont redoutables, c'est le MON qui reflète le mieux la tendance au cliquetis à haute régime inversement le RON est un meilleur indicateur du risque de cliquetis à bas régime (de **1500** à **2500** tr/min).

Les deux indices présentent chacun une utilité, ce qui explique qu'ils soient, l'un ou l'autre, pris en compte dans l'élaboration des spécifications des essences.

14. Additifs pour essences

Pour adopter les essences aux nouvelles spécifications, on a fait appel à une nouvelle classe de procédé conduisant à la production des additifs à partir des oléfines et des alcools.

14.1. alkyles de plomb

Le plomb tétra éthyle (**PTE**) [**Pb (C₂H₅)₄**] est utilisé comme additif dans les essences depuis les années 1920 pour deux raisons, il assure une meilleure lubrification à température élevée et surtout a un rôle d'antidétonant, évitant que le mélange air- essence n'explose trop tôt.

Quelques années plus tard, apparaît le tétra méthyle de plomb [PTM][Pb (CH₃)₄] mais ce produit était plus coûteux et à peine plus efficace que le PTE.

La demande en indice d'octane ayant augmenté, et l'additif de plomb était devenu de plus en plus nécessaire, cependant il présente l'inconvénient d'être un poison pour les pots catalytiques d'échappement utilisés pour réduire les émissions de polluants gazeux.

La toxicité des alkyles de plomb constitue un argument majeur pour réduire, ou supprimer leur adjonction dans les essences.

14.2. Les composés oxygénés

Parmi ces composés oxygénés utilisés dans la formulation des carburants, les éthers apparaissent actuellement comme étant les composés privilégiés permettant de répondre aux besoins croissants induits par la politique de suppression du plomb dans les carburants ainsi que par l'évolution de leur qualité (haut indice d'octane).

14.3. Ethers

Les éthers (tertioalkyls éthers) sont principalement obtenus par réaction d'une iso-oléfine tertiaire sur un monoalcool aliphatique.

Le **MTBE** (Méthyltertiobutyléther ou 2- méthoxy, 2-méthyl propane) est un éther utilisé comme base pour la formulation de supercarburants. A la température ambiante, le MTBE est un liquide volatil, inflammable, sans couleur qui se dissout facilement dans l'eau. Il est produit par synthèse à partir d'isobutylène et de méthanol, en présence d'une résine échangeur d'ions comme catalyseur. Il possède un indice d'octane élevé (**118**) et une faible volatilité. Sa teneur dans l'essence peut atteindre **15%** au maximum.

Le **MTBE** a été employé dans l'essence des ETATS-UNIS depuis **1979** pour remplacer le plomb comme renforceur d'octane. Depuis **1992**, il a été employé à des concentrations plus élevées dans l'essence principalement pour remplir les conditions d'oxygénation et pour des raisons économiques.

Le méthyltertiobutyléther (**MTBE**) est actuellement le plus utilisé des éthers que l'on peut employer comme additifs de l'essence. L'éthyltertiobutyléther (**ETBE**), le tertioamylméthyléther (**TAME**), le tertioamyléthyléther (**TAEE**) et le diisopropyléther (**DIPE**), entre autres, peuvent être ajoutés ou substitués au **MTBE** afin d'améliorer l'oxygénation et l'indice d'octane, aussi peut-on en trouver à côté du **MTBE** (**Tableau - 6 -**).

Ces dernières années, et suite à des pollutions de nappes phréatiques (le **MTBE** bien que peu volatil se biodégrade assez lentement dans la nature) son utilisation a été fortement attaquée par les écologistes.

14.3 Alcools

L'éthanol a indice d'octane élevé, il est utilisé comme additif à l'essence. Il est mélangé à l'essence conventionnelle à titre de substitut renouvelable à d'autres produits chimiques nocifs qui augmentent l'indice d'octane. L'éthanol introduisant de l'oxygène directement dans l'essence, il en résulte une combustion plus complète et une réduction d'émissions au tuyau d'échappement.

Tableau 2: Caractéristiques des additifs

Caractéristiques	MTBE	ETBE	Méthanol	Ethanol	TAME	DIPE
Masse volumique	746	250	793	794	750	730
Température d'ébullition (°C)	55.3	72.8	64.7	78.3	86.3	68.3
Pression de vapeur (bar)	0.55	0.4	5.24	1.54	0.25	0.34
Pouvoir calorifique (kJ/l)	26260	26910	15870	21285	27375	2721
Chaleur d'évaporation (kJ/Kg)	337	321	1100	854	310	1
Teneur en oxygène (%masse)	18.2	15.7	49.9	34.7	15.7	310
NOR	118	118	123-130	120	115	15.7
MON	101	101	95	99	100	110

15. Spécifications des essences

Chaque pays ou groupe de pays a des spécifications sur les carburants automobiles. Ces spécifications varient d'un pays à l'autre sur divers aspects allant du nombre d'octane, points de distillation, TVR, et même de composition.

Les modifications les plus importantes introduites pour l'essence sont :

- Elimination du plomb.
- Réduction de la teneur en benzène.
- Réduction de la teneur en aromatiques.
- Réduction de la teneur en oléfines.

- Réduction de la TVR.

La réglementation environnementale a exigé des spécifications sur la qualité des carburants très strictes et obligatoires à partir de l'an **2000** et l'an **2005** successivement (**Tableau 3**).

Tableau 3:Caractéristiques des carburants automobiles

Caractéristiques		Limites	
		01/01/200	01/01/2005
Densité	(kg/l)	Entre 0.735 et 0.785	
RON		95 Min	95 Min
MON		85 Min	85 Min
Teneur en plomb		0.005 Max	0.005 Max
Volatilité à 70°C – été	(%vol)	Entre 15 et 42	Entre 15 et 42
Volatilité à 70°C – hiver	(%vol)	Entre 20 et 47	Entre 20 et 47
Volatilité à 100°C – été	(%vol)	Entre 46 et 65	Entre 46 et 65
Volatilité à 100°C – hiver	(%vol)	Entre 42 et 70	Entre 42 et 70
Volatilité à 125°C – été	(%vol)	60 Min	60 Min
Volatilité à 125°C – hiver	(%vol)	63 Min	63 Min
Volatilité à 150°C(%vol)		75 Min	75 Min
Volatilité à 180°C(%vol)		85 Min	85 Min
Point final	(°C)	215 Max	215 Max
Résidu	(%vol)	2 Max	2 Max
TVR – été	(k pa)	60 Max	60 Max
TVR – hiver	(k pa)	Entre 60 et 90	Entre 60 et 90
Teneur en soufre	(% poids)	0.015 Max	0.005 Max
Corrosion à la lame de cuivre (3 h à 50°C)		1a	1a
Teneur en hydrocarbures (%vol)	Oléfines	18 Max	18 Max
	Aromatiques	42 Max	35 Max
	Benzène	1 Max	1 Max
Composés oxygénés (%vol)	Méthanol	3 Max	3 Max
	Ethanol	5 Max	5 Max
	Ethers C ₅ ⁺	15 Max	A déterminer
	Autres	10 Max	10 Max
Teneur en oxygène	(% poids)	2.7 Max	2.7 Max

15.1. Spécifications des essences pour le marché intérieur

La configuration du parc automobile algérien a conduit à la mise à la disposition du marché de trois types d'essences, deux grades d'essences avec plomb (normale et super) et un grade d'essence sans plomb.

Tableau 4: Spécifications des essences plombées sur le marché intérieur

Caractéristiques	Méthode	Essence normale	Essence super
Densité à 15°C	NA 417	0.710 – 0.765	0.730 – 0.770
Distillation (°C)	NA 1445		
10 (% vol)		70 max	70 max
50 (% vol)		140 max	140 max
95 (% vol)		195 max	195 max
PF (°C)		205 max	205 max
Résidu		2 max	2 max
Tension de vapeur REID (bar)	NA 422		
01/11 au 31/03		0.800 max	0.800 max
01/04 au 30/10		0.650 max	0.650 max
Nombre d'octane	NA 2653	89 min	96 min
Teneur en plomb (g/l)	NA 2803	0.40 max	0.40 max
Teneur en soufre (% poids)	NA 11046	0.15 max	0.15 max
Corrosion à la lame de cuivre	NA 566	1b max	1b max

Tableau 5: Spécifications des essences sans plomb sur le marché intérieur

Caractéristiques	Limites	
	Min	Max
Masse volumique (kg/m ³)	725	780
Distillation (°C)		
10 (% vol)	-	47
50 (% vol)	-	70
95 (% vol)	-	-
PF (°C)	-	215

Résidu	-	2
Tension de vapeur REID (bar)		
01/11 au 31/03	-	80
01/04 au 30/10	-	65
RON	95	-
MON	85	-
Teneur en plomb (g/l)	-	0.15
Teneur en benzène (% vol)	-	5
Teneur en soufre (% poids)	-	0.01

15.2. Spécifications des essences pour le marché extérieur

Tableau 6: Spécifications des essences européennes(EURO 2005)

Caractéristiques	Limites	Méthode
Masse volumique (kg/m³)	0.730 – 0.780	NF 60-101
Distillation (°C)		NF M 07-002
10-47 (% vol)	70	
40-70 (% vol)	100	
85 (% vol)	180	
90 (% vol)	210	
PF (°C)	215	
Résidu	2	
Tension de vapeur REID (k pa)		NF M07-007
20/06 au 09 /09	45-79	
10/04 au 31/01	50-96	
01/11 au 09/04	55-99	
Indice d’octane recherche RON	95 max	NF T60-142
Teneur en plomb (g/l)	0.013	NF M07-061
Teneur en aromatiques (% vol)	35 max	NF M07-062
Teneur en benzène (% vol)	1 max	NF M07-062
Teneur en soufre (% poids)	0.005 max	NF M07-026

En récapitulant, on constate que les spécifications des essences en Algérie n'ont pas beaucoup évolués si ce n'est pas la tendance à la diminution de la teneur en plomb (à **0.4 g/l** puis à **0.15**). Elles ne sont pas conformes aux spécifications internationales et notamment en ce qui concerne le respect des teneurs en plomb, aromatiques, benzène,...

Les différents types d'essences présents sur le marché européen sont :

- **L'essence ordinaire** : dont le **RON** ne dépasse pas **93-94**, ne se vend pratiquement qu'en Allemagne et dans les pays sous-développés, son est en nette décroissance.
- **Le supercarburant classique** : caractérisé par des valeurs minimales de **RON** et de **MON**, respectivement, de **97** et **86**. Il contient de faibles quantités d'alkyles de plomb (**0.15 g/l**), ce qui permet d'atteindre commodément et au coût les valeurs requises d'indices d'octane.
- **Le sans plomb** : apparu en **1985** en Europe, le sans plomb est depuis l'essence de référence. Il est obligatoire pour les véhicules essence équipés d'un pot catalytique. A l'inverse, il n'est pas nécessaire d'avoir un véhicule catalysé pour utiliser une essence sans plomb. Désormais, l'addition de plomb dans les essences est interdite en vue de réduire la pollution et pour permettre un fonctionnement satisfaisant des pots catalytiques.
- **Le super 98** : (SP 98 pour sans plomb), parfois appelé « **super plus** », présente des **RON** et **MON** supérieurs ou égaux, respectivement, à **98** et **88**. Ces deux valeurs ne correspondent pas à des spécifications officielles, mais à des objectifs de qualité que se fixent les raffineurs en accord avec les constructeurs automobiles. Le **SP 98** n'est aujourd'hui largement diffusé que dans quelques pays d'Europe comme la France, l'Allemagne et les Pays-Bas.
- **L'Eurosuper** : est conforme à la norme en 228 (comité européen de normalisation) ; il doit présenter un **RON** minimal de **95** et un **MON** minimal de **85**. Ce sera, dans les prochaines années, le type d'essence le plus répandu en Europe.

16. Spécifications environnementales

Dans la perspective de protéger l'environnement sous tous ses aspects, l'élimination du plomb dans l'essence est le point de départ viable techniquement et économiquement.

Pour cela plusieurs voies ont été prises, l'intégration de nouveaux additifs et de nouvelles spécifications est une stratégie appliquée par les différents pays développés pour avoir des essences reformulées à moindre incidence sur la santé et l'environnement.

Le programme Auto-Oil de la commission des communautés européennes (CCE) a pour but l'introduction des carburants dans une nouvelle gamme de spécifications plus sévères et obligatoires (**Tableau - 07 -**).

Tableau 7: Spécifications environnementales

Caractéristiques	Limites
Indice d'octane recherche RON	95 min
Indice d'octane moteur MON	85 min
Tension de vapeur (REID) * (k pa)	60 ** max
Distillation (% vol)	
à 100 °C	46-65
à 150 °C	75 min
à 180 °C	85 min
Point final	215 max
Résidu	2 max
Oléfines (% vol)	18 *** max
Aromatiques (% vol)	35 max
Benzène	1 max
Oxygène (% masse)	2.7 max
Soufre (% poids)	0.005 max

(*): Pour la période estivale commençant du 1^{er} mai au 30 septembre

(**) : Pour les états membres connaissant des conditions climatiques polaire, la TVR ne dépasse pas **70 K Pa** au cours de la période estivale.

(***) : L'essence ordinaire sans plomb peut être commercialisée avec une teneur en oléfine maximale de 21.

L'ensemble des risques et des atteintes à l'environnement engendré par la consommation des produits pétroliers, le réchauffement climatique, implique que la dimension environnementale, mais aussi sociale et humaine soient prises en compte dans l'élaboration des politiques énergétiques ayant pour but de diminuer ces risques et d'en retarder les effets.

Le programme européen Auto-Oil a été conçu pour réduire la pollution urbaine d'origine automobile. Les mesures prises, dont les premières sont entrées en vigueur 1^{er} janvier **2000**, devraient conduire d'ici à **2010** à une réduction des émissions polluantes par rapport à leurs niveaux de **1990** de **15 à 85 %** selon les polluants concernés (**Figure 1**).

Perspectives de diminution des polluants liés au transport à horizon 2020

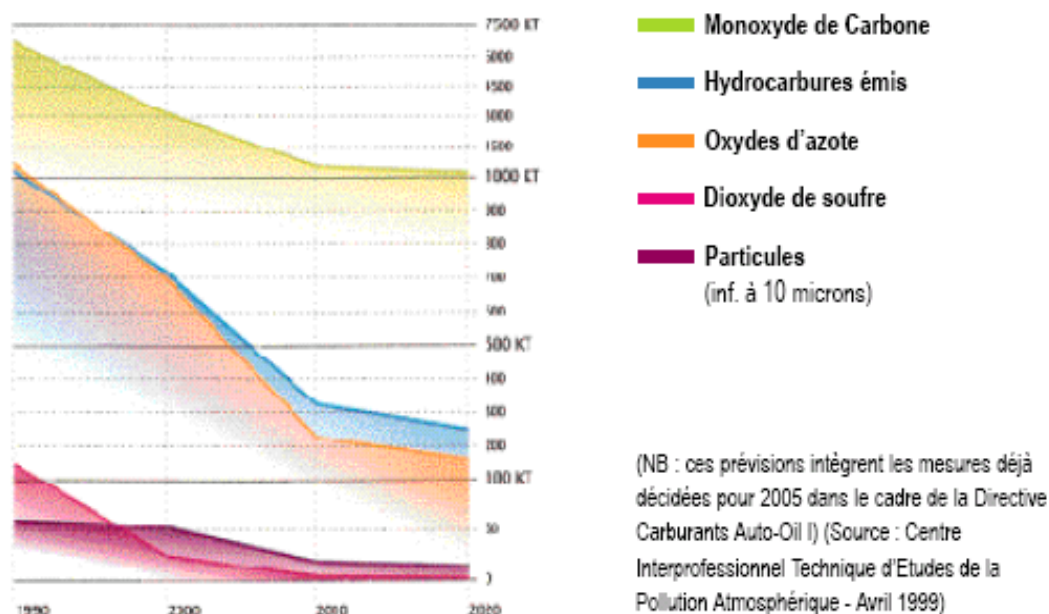
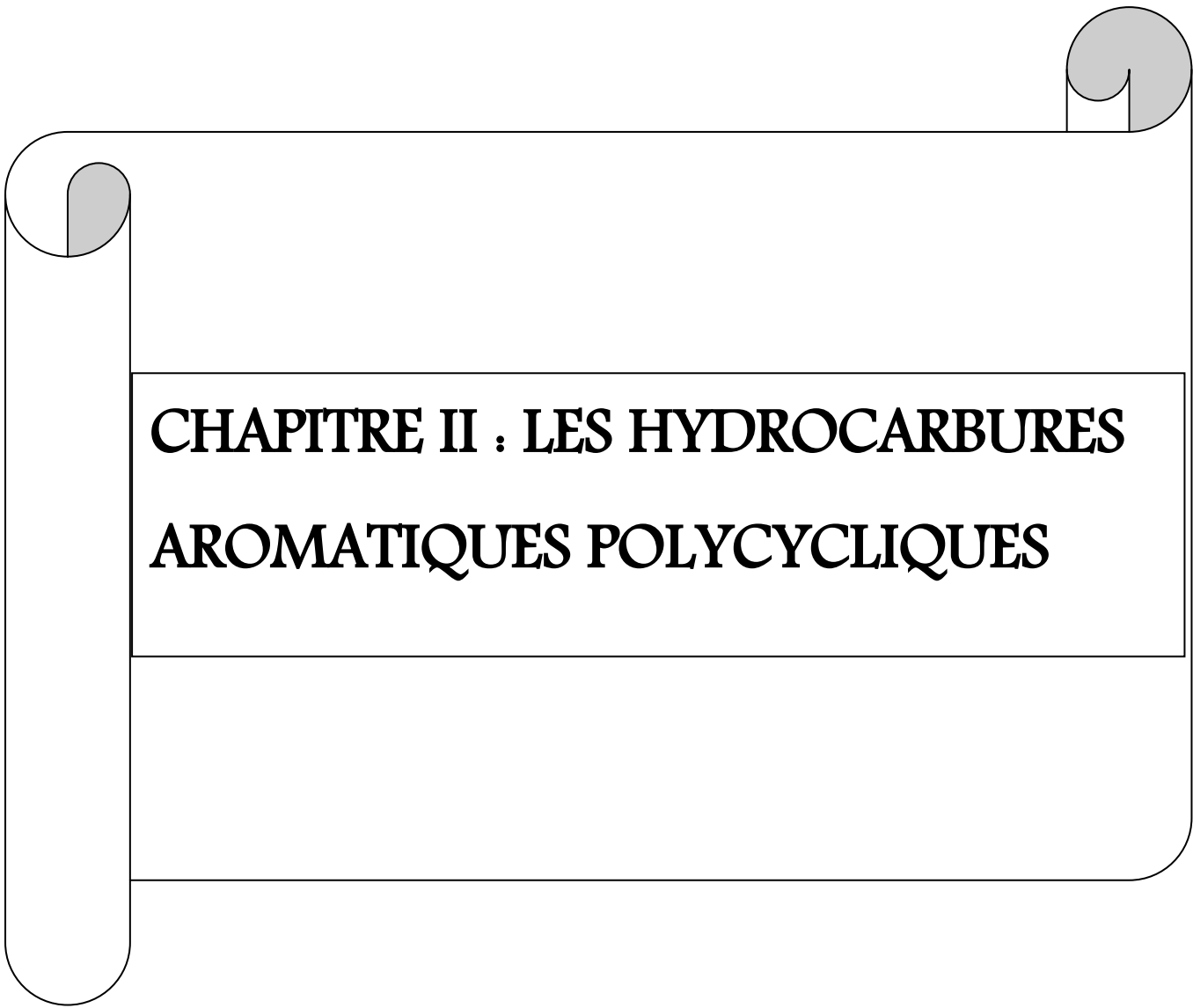


Figure 1: Perspectives de diminution des polluants liés au transport à l'horizon 2020

A decorative graphic of a scroll, partially unrolled, with a light gray background and a black outline. The scroll is positioned horizontally across the top of the page. The unrolled portion is a white rectangle containing the chapter title. The rolled-up ends of the scroll are shown as gray semi-circles with black outlines.

CHAPITRE II : LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

CHAPITRE II : LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

1. INTRODUCTION

Les hydrocarbures sont des composés organiques à base de carbone et d'hydrogène provenant de la distillation du pétrole. Ils peuvent être linéaires (paraffines), ramifiés (iso-paraffines), cycliques (naphtènes), aromatiques ou oléfiniques (contenant un ou plusieurs liens doubles). Les produits pétroliers sont des mélanges complexes qui peuvent contenir des centaines d'hydrocarbures différents, tous, dans des concentrations variables et dont plusieurs sont non identifiés. Par exemple, la composition de l'essence fraîche varie selon l'origine du pétrole brut de départ, le procédé de fabrication ou le grade et peut contenir plusieurs centaines de produits différents allant du propane aux composés aromatiques ayant dix carbones de même que certains additifs.

Bien que les produits pétroliers contiennent des traces de composés polaires tels les mercaptans, les alcools, les phénols, les indoles, les pyrroles, etc., les produits pétroliers sont constitués majoritairement d'hydrocarbures non polaires. Les produits pétroliers sont utilisés généralement comme carburant, lubrifiant ou diluent [6,7]. Les hydrocarbures comme de certains éléments traces minéraux : s'ils ont au départ une origine naturelle, leur présence dans l'environnement peut être un indicateur d'une pollution anthropique.

Ajoutez une certaine toxicité pour l'écosystème et l'homme, et vous comprendrez pourquoi l'analyse des hydrocarbures fait partie des paramètres de contrôle de différents déchets destinés à retourner dans l'environnement [8]. Les constituants du produit pétrolier sont altérés via des mécanismes de biodégradation, d'évaporation, de lixiviation, etc., et parmi eux des molécules qui ont une stabilité énorme vis à vis les procédés naturels par exemple le naphtalène (C₁₀H₈) et ses dérivés.

2. La grande famille des hydrocarbures

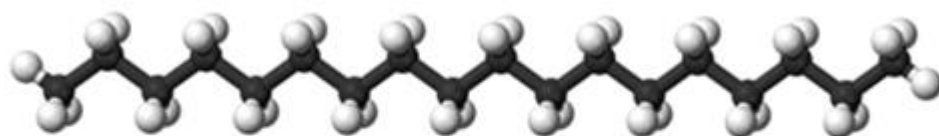
«Hydrocarbure » est un terme générique qui correspond en fait à une grande famille de composés regroupant des produits aussi différents que le pétrole brut, le pétrole raffiné, le kérosène, les essences, fuel, gasoil, lubrifiants, huiles à moteurs, ... Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. La principale source

d'hydrocarbures naturels est constituée par des ressources fossiles telles que le pétrole et le gaz naturel. Ils proviennent de la décomposition d'une grande quantité de matière organique coincée entre deux couches sédimentaires. Cette décomposition n'a pu se faire que dans des contextes géologiques passés très spécifiques, ce qui explique la faible quantité de ressources disponibles.

Les hydrocarbures peuvent être présents dans le milieu naturel: dans les sols, dans les eaux, dans des boues ou les sédiments. Ils proviennent généralement de pollutions pétrolières (production, raffinage, transport, stockage et utilisation de produits pétroliers), générées par des accidents (cuves percées, accidents poids lourds), ou bien par des fuites (stations services, entrepôts, ...). Ils peuvent également être issus de la pétrochimie, d'usines à gaz, de l'industrie chimique de base, de la fabrication du caoutchouc ou des industries mécaniques. Dans l'eau, ils ne sont pas ou peu solubles. Ils peuvent être à l'état de surnageant (pour les moins denses), à l'état d'émulsion ou bien de dépôt de fond (pour les plus denses).

Les hydrocarbures sont composés d'atomes de carbone et d'hydrogène. On peut les classer selon l'organisation de leurs atomes de carbone[9] :

- **Les alcanes** sont constitués de chaînes linéaires ou ramifiées comprenant au minimum 5 atomes de carbone. Leur point d'ébullition (passage à l'état de gaz) se situe entre 35 °C et 490 °C. Ils ne sont donc généralement pas volatils à la température ambiante.



Représentation 3D d'un alcane (octadécane : C₁₈H₃₈). Les sphères noires représentent les atomes de carbone, et les sphères blanches les atomes d'hydrogène.

- **Les hydrocarbures aromatiques monocycliques** (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, ...) ou polycycliques (HAP).

Plus, un hydrocarbure présente un nombre d'atomes de carbone élevé, plus il est qualifié de « lourd ».

Le poids moléculaire est directement lié au nombre d'atomes de carbones présents. Les hydrocarbures volatils (solvants), sont généralement constitués d'un mélange d'hydrocarbures présentant un faible nombre de carbones.

Les hydrocarbures lourds (fuels, huiles) présentent à l'inverse un mélange de molécules présentant un poids moléculaire élevé, avec un nombre de carbone plus élevé.

Les hydrocarbures aliphatiques sont constitués d'une chaîne carbonée linéaire saturée. Ce sont les composants principaux des gaz de combustion (gaz naturel et gaz de pétrole liquéfié), essence et huile de moteur. La toxicité de ces composés est inférieure à celle des HAP et, une fois émis dans l'environnement, ils sont plus sensibles aux phénomènes d'altération et persistent donc moins dans le milieu. Cependant, les flux de composés aliphatiques observés sont plus importants que ceux des composés aromatiques[6].

3. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués par plusieurs cycles aromatiques condensés, certains des atomes de carbone étant communs à deux ou trois cycles. Une structure de ce type est également appelée hydrocarbure à noyaux condensés. Les cycles peuvent être alignés, présenter une disposition angulaire ou compacte. De plus, l'appellation hydrocarbure indique que la molécule contient uniquement du carbone et de l'hydrogène. La structure condensée la plus simple, ne contenant que deux noyaux aromatiques condensés, est le naphthalène. Dans ce qui suit, on ne prendra en considération que les HAP à trois cycles ou davantage, le naphthalène et ses dérivés étant traités dans la partie relative aux hydrocarbures aromatiques.

D'autres types de cycles, par exemple des cycles à cinq atomes de carbone ou des cycles contenant d'autres atomes (oxygène, azote ou soufre) que le carbone, peuvent être accolés aux cycles aromatiques. Ces derniers composés sont appelés

composés hétéroaromatiques ou hétérocycliques et ne seront pas traités dans cette partie.

Dans la littérature relative aux HAP, on peut trouver d'autres dénominations: aromatiques polynucléaires (APN), composés aromatiques polycycliques (CAP), substances organiques polycycliques (SOP). Cette dernière dénomination englobe souvent des composés hétéroaromatiques. Les HAP représentent plusieurs centaines de composés auxquels on s'est beaucoup intéressé, étant donné que nombre d'entre eux sont cancérogènes, en particulier les HAP contenant quatre à six noyaux aromatiques.

La nomenclature utilisée dans la littérature n'est pas homogène; par conséquent, elle peut provoquer une confusion lorsqu'on lit des articles de différents pays et de différentes époques. L'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) (International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)) a adopté une nomenclature dont l'utilisation s'est généralisée et qui est résumée brièvement ci-après.

Pour certains HAP, le nom trivial a été conservé. On aligne horizontalement autant de cycles que possible et on place le plus grand nombre de cycles restants dans le quadrant supérieur droit. La numérotation débute avec le premier atome de carbone qui n'est pas commun à deux cycles dans le cycle de droite de la ligne supérieure. Les atomes de carbone suivants porteurs d'hydrogène sont numérotés dans le sens des aiguilles d'une montre. Aux côtés extérieurs des cycles sont attribuées des lettres dans l'ordre alphabétique, en commençant par le côté compris entre C_1 et C_2 .

Pour clarifier les choses, on prendra comme exemple le benzo(*a*)pyrène. Benzo(*a*) signifie qu'un cycle aromatique est condensé avec le pyrène en position *a*. Un autre cycle peut également être condensé en position *b*, *e*, et ainsi de suite. Toutefois, les positions *a*, *b*, *h* et *i* sont équivalentes, de même que les positions *e* et *l*. Par conséquent, il n'existe que deux isomères, le benzo(*a*)pyrène et le benzo(*e*)pyrène. Seule la première lettre est utilisée, et les formules sont présentées conformément aux règles énoncées ci-dessus. Un cycle peut aussi être condensé aux positions *cd*, *fg*, etc. du pyrène; on obtient alors un composé, le 2H-benzo(*cd*)pyrène,

qui est saturé en position 2, ce qui est noté par la lettre H, appelée «hydrogène indiqué».

4. Propriétés physico-chimiques des HAP

La stabilité chimique des HAP est due à la présence de systèmes d'électrons π conjugués. Ces composés sont:

- ✓ solides à la température ordinaire et très faiblement volatils.
- ✓ En fonction de leur caractère aromatique, les HAP absorbent les ultraviolets (UV) et donnent des spectres de fluorescence caractéristiques.
- ✓ Ils sont solubles dans de nombreux solvants organiques, mais très peu dans l'eau, leur solubilité étant inversement proportionnelle à leur masse moléculaire.

Cependant,

- ✓ En présence de détergents et de composés émulsifiants, ou encore par adsorption sur des particules en suspension, des HAP peuvent être présents à concentration élevée dans les eaux usées ou les eaux naturelles.

Du point de vue chimique,

- ✓ Les HAP donnent lieu à des réactions de substitution de l'hydrogène ou à des réactions d'addition au niveau des sites d'insaturation.

Généralement,

- ✓ Le système cyclique est conservé.
- ✓ La plupart des HAP subissent une photo-oxydation, une réaction qui joue un rôle important dans leur élimination de l'atmosphère. La réaction de photo-oxydation la plus courante conduit à la formation d'endoperoxydes, qui peuvent être transformés en quinones. Pour des raisons stériques, un endoperoxyde ne peut pas être formé par photo-oxydation du benzo(a)pyrène; dans ce cas, il y a formation de 1,6-, 3,6- et 6,12-dione. On a découvert que la photo-oxydation est plus importante lorsque les HAP sont adsorbés que lorsqu'ils sont en solution. C'est un phénomène à prendre en compte dans l'analyse des HAP par chromatographie en couche mince, en particulier sur

couche de gel de silice, où de nombreux HAP subissent une photo-oxydation rapide sous l'effet du rayonnement ultraviolet. Dans l'environnement professionnel, les réactions de photo-oxydation n'ont aucune incidence sur l'élimination des HAP.

- ✓ Les HAP réagissent rapidement avec les oxydes d'azote ou l'acide nitrique (HNO_3). L'anthracène peut, par exemple, être oxydé en anthraquinone par le HNO_3 , ou en présence de NO_2 , un dérivé nitré par substitution de l'hydrogène. Les HAP peuvent réagir avec SO_2 , SO_3 et H_2SO_4 pour former des acides sulfoniques ou sulfoniques. Le fait que les HAP cancérigènes réagissent avec d'autres substances ne signifie pas nécessairement qu'il en résulte une inactivation de leur cancérigénicité; au contraire, de nombreux HAP substitués sont de plus puissants cancérigènes que les composés correspondants dont ils sont issus. Quelques HAP importants sont traités ici séparément.

4.1. Formation

Les HAP se forment par pyrolyse ou combustion incomplète de matières organiques contenant du carbone et de l'hydrogène. A température élevée, la pyrolyse des composés organiques produit des fragments moléculaires et des radicaux qui se combinent pour donner des HAP.

La composition des produits issus de la pyrosynthèse dépend du combustible, de la température et du temps de séjour dans la zone chauffée. Parmi les combustibles dégageant des HAP, il faut mentionner le méthane et autres hydrocarbures, les glucides, les lignines, les peptides, les lipides, etc. Par ailleurs, les composés contenant des structures ramifiées, insaturées ou cycliques ont généralement un meilleur rendement en HAP.

Evidemment, les HAP se dégagent de la zone de combustion sous forme de vapeurs. En raison de leur faible tension de vapeur, la plupart d'entre eux se condensent immédiatement sur les particules de suie ou s'assemblent eux-mêmes en très petites particules. Les HAP pénétrant dans l'atmosphère sous forme de vapeurs sont adsorbés sur les particules présentes. Des aérosols contenant des HAP se

propagent ainsi dans l'atmosphère et peuvent être transportés sur de grandes distances.

5. Présence et applications

De nombreux HAP peuvent être préparés à partir du goudron de houille. Les composés purs n'ont pas d'applications industrielles importantes, sauf dans le cas du naphthalène et de l'anthracène. Néanmoins, on les utilise indirectement dans le goudron de houille et le pétrole, qui contiennent des mélanges de divers HAP.

Qu'ils soient d'origine naturelle ou anthropogénique, les HAP peuvent être présents pratiquement partout, dans l'air, la terre et l'eau. La contribution de sources naturelles telles que les feux de forêt et les volcans est minime par rapport aux émissions dues aux activités humaines. La combustion des combustibles fossiles est la principale cause d'émission des HAP. S'y ajoutent la combustion des déchets et du bois, ou les déversements de pétrole brut ou raffiné qui contiennent déjà des HAP. Ces derniers sont également présents dans la fumée de tabac et les aliments grillés, fumés et frits.

La plus importante source de HAP dans l'air des lieux de travail est le goudron de houille. Il se forme par pyrolyse de la houille dans les usines à gaz et les cokeries qui émettent des vapeurs issues du goudron chauffé. Les travailleurs se trouvant à proximité des fours sont fortement exposés à ces HAP. La plupart des études concernant ces composés ont été réalisées dans le milieu de travail d'usines à gaz et de cokeries.

Le plus souvent, l'analyse n'a porté que sur le benzo(a)pyrène, mais il existe également quelques études relatives à un certain nombre d'autres HAP. Généralement, c'est au-dessus des fours que la teneur de l'air en benzo(a)pyrène est la plus élevée. L'air qui se trouve au-dessus des carneaux et du ballon séparateur de goudron est extrêmement riche en benzo(a)pyrène, la teneur pouvant atteindre 500 mg/m^3 . Un échantillonnage individuel de l'air a montré que les travailleurs les plus exposés étaient les camionneurs, les dockers, les ramoneurs et les personnes employées à l'épandage d'enrobés bitumeux. Le naphthalène, le phénanthrène, le fluoranthène, le pyrène et l'anthracène sont les principaux HAP isolés des

échantillons d'air prélevés au-dessus des batteries. Il est clair que certains des travailleurs employés dans les industries du gaz et du coke sont exposés à de fortes concentrations de HAP, même dans les installations modernes.

Dans ces industries, il n'est pas rare que nombre de travailleurs exposés le soient pendant de longues années. Des études épidémiologiques ont montré que ces travailleurs étaient particulièrement exposés au risque de cancer du poumon. Le goudron de houille est utilisé dans d'autres procédés industriels comportant un chauffage, d'où libération de HAP dans l'air ambiant.

Les hydrocarbures polyarylés sont utilisés principalement dans la fabrication des colorants et en synthèse chimique. L'anthracène est employé pour préparer l'antraquinone, un produit de départ important pour la fabrication de colorants grand teint. Il est également utilisé comme diluant pour les agents de traitement du bois et dans la production des fibres synthétiques, des matières plastiques et des monocristaux. Le phénanthrène intervient dans la fabrication de colorants et d'explosifs, dans la recherche biologique et dans la synthèse de produits pharmaceutiques.

Le benzofurane sert à la fabrication des résines coumarone-indène. Le fluoranthène est un constituant du goudron de houille et de l'asphalte tiré du pétrole utilisé comme matériau de revêtement pour protéger l'intérieur des canalisations d'eau potable en acier ou en fer non ductile et des citernes.

L'aluminium est produit par un procédé électrolytique à une température d'environ 970 °C. Il existe deux types d'anodes: l'anode de Söderberg et l'anode en graphite («précuite»). Le premier type, le plus couramment utilisé, est la principale cause d'exposition aux HAP dans les usines d'aluminium. L'anode est constituée d'un mélange de brai et de coke. Pendant l'électrolyse, sa partie inférieure, la plus chaude, se transforme en graphite (elle «cuit») et, enfin, elle se consume par oxydation électrolytique en oxydes de carbone. On ajoute de la pâte d'anode fraîche par le haut pour que l'électrode puisse fonctionner en continu. Les HAP présents dans le brai sont libérés du fait de la température élevée et ils s'échappent dans l'atmosphère du lieu de travail malgré la ventilation. Lors des nombreuses opérations auxquelles il est procédé dans une usine d'aluminium (extraction des goujons, levage des électrodes, addition

de pâte d'anode, etc.), l'exposition peut être considérable. Il y a également risque d'exposition aux HAP dans la mesure où l'on utilise du brai pour le brasquage des cuves et lors du scellement des cathodes.

Des électrodes de graphite sont employées non seulement dans les usines de production d'aluminium par réduction électrolytique, mais encore dans les fours électriques pour la fabrication de l'acier ou d'autres produits sidérurgiques. Le matériau de base de ces électrodes est généralement du coke de pétrole additionné de goudron ou de brai servant de liants. La cuisson des anodes crues consiste à chauffer ce mélange dans un four, à une température supérieure à 1 000 °C. La graphitisation a lieu dans une seconde étape de chauffage où la température peut atteindre 2 700 °C. Pendant la cuisson, l'électrode libère de grandes quantités de HAP. Au cours de la seconde étape, l'exposition aux HAP est plutôt faible, étant donné que les composants volatils sont déjà dégagés lors de la première étape de cuisson.

Dans les fonderies et les aciéries, l'exposition aux HAP a pour origine les produits à base de goudron de houille qui sont en contact avec le métal fondu. Ces préparations sont utilisées dans les fours, les canaux de coulée et les lingotières.

L'asphalte employé pour le revêtement des rues et des routes provient essentiellement des résidus de distillation du pétrole brut. L'asphalte en lui-même a une faible teneur en HAP supérieurs. Cependant, dans certains cas, il est mélangé à du goudron de houille, ce qui augmente la possibilité d'exposition aux HAP lors du travail à chaud de l'asphalte. Dans d'autres opérations où l'on fait fondre le goudron pour l'étaler sur une grande surface, les travailleurs peuvent être très exposés aux HAP. Au nombre des opérations de ce type figurent le revêtement des oléoducs, l'isolation des murs et le goudronnage des toits.

6. Risques

En 1775, un chirurgien anglais, Sir Percival Pott, a été le premier à décrire un cancer professionnel. Il a trouvé un lien entre le cancer scrotal des ramoneurs et leur exposition prolongée au goudron et à la suie, dans de mauvaises conditions d'hygiène individuelle. Un siècle plus tard, le cancer de la peau a été décrit chez des travailleurs exposés au goudron de houille ou à l'huile de schiste, puis, dans les années mille neuf

cent trente, celui du poumon chez des travailleurs des aciéries et des cokeries. C'est vers la fin des années mille neuf cent dix que le cancer expérimental de la peau a été observé chez des animaux de laboratoire après applications répétées de goudron de houille. En 1933, on a mis en évidence la cancérrogénicité d'un hydrocarbure polycyclique aromatique isolé du goudron de houille. Il s'agissait du benzo(a)pyrène. Depuis lors, des centaines de HAP se sont révélés cancérogènes. Des études épidémiologiques ont montré que le cancer du poumon avait une fréquence élevée chez les travailleurs employés dans les cokeries, les industries de l'aluminium et de l'acier. Depuis lors, l'utilisation d'un certain nombre de HAP est réglementée en tant que cancérogènes professionnels.

La longue période de latence entre la primo-exposition et l'apparition des symptômes ainsi que de nombreux autres facteurs ont rendu très difficile l'établissement de valeurs limites pour les HAP en milieu de travail. Beaucoup de temps s'est également écoulé avant que des normes ne soient établies. Jusqu'en 1967, il n'existait pratiquement pas de valeur limite d'exposition (TLV) pour les HAP; cette année-là, la Conférence américaine des hygiénistes gouvernementaux du travail (American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)) a adopté une valeur limite de $0,2 \text{ mg/m}^3$ pour les composés volatils du brai. Ce seuil a été défini comme le poids de la fraction soluble dans le benzène des particules recueillies sur un filtre. Dans les années mille neuf cent soixante-dix, l'URSS a défini une concentration maximale admissible (MPC) pour le benzo(a)pyrène qui reposait sur l'expérimentation animale. En Suède, la valeur limite a été fixée à 10 g/m^3 pour ce composé en 1978. L'Administration de la sécurité et de la santé au travail, aux Etats-Unis (Occupational Safety and Health Administration (OSHA)), a fixé une limite d'exposition admissible (PEL) de $0,2 \text{ mg/m}^3$ pour le benzo(a)-pyrène en 1997. L'ACGIH n'a pas fixé de concentration moyenne pondérée dans le temps (TWA), étant donné que ce composé est suspecté d'être cancérogène pour l'être humain. L'Institut national pour la sécurité et la santé au travail, aux Etats-Unis (National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)), recommande une limite d'exposition (REL) de $0,1 \text{ mg/m}^3$ (correspondant à la fraction extractible par le cyclohexane).

En milieu professionnel, les sources de HAP autres que le goudron de houille et le brai sont le noir de carbone, la créosote, les huiles minérales, la fumée et la suie issus de divers types de combustion, ainsi que les gaz d'échappement des véhicules. Les huiles minérales contiennent peu de HAP mais, selon le mode d'utilisation, il y a fréquemment une augmentation considérable de la teneur en HAP. C'est le cas, par exemple, des huiles pour moteurs, des huiles de coupe et des huiles utilisées dans l'usinage par étincelage. Toutefois, puisque les HAP restent confinés à l'huile, il n'y a pratiquement pas de risque d'exposition en dehors d'un contact avec la peau. Comparés aux vapeurs dégagées par le goudron de houille et le brai, les gaz d'échappement des véhicules ne contiennent que de faibles proportions de HAP. La liste ci-après donne un classement des lieux de travail en fonction du degré d'exposition établi sur la base de dosages du benzo(a)-pyrène:

- Exposition très élevée au benzo(a)pyrène (supérieure à 10 mg/m^3) — usines à gaz et cokeries, alumineries, unités de production d'électrodes de graphite, manipulation de goudron de houille et de brai chauds;
- Exposition modérée ($0,1$ à 10 g/m^3) — usines à gaz et cokeries, aciéries, unités de production d'électrodes de graphite, alumineries, fonderies;
- Exposition faible (inférieure à $0,1 \text{ g/m}^3$) — fonderies, production d'asphalte, alumineries utilisant des électrodes précuites, ateliers de réparation d'automobiles et garages, mines de fer et construction de tunnels.

6.1. Risques liés à certains HAP

L'**anthracène** est un hydrocarbure aromatique polynucléaire à noyaux condensés, qui conduit à l'anthraquinone par oxydation et au 9,10-dihydroanthracène par réduction. Les effets toxiques de l'anthracène sont similaires à ceux du goudron de houille et de ses produits de distillation et dépendent de la proportion de fractions lourdes qu'il contient. L'anthracène est photo sensibilisant. Il peut causer une dermatite aiguë ou chronique caractérisée par des symptômes tels que sensation de brûlure, démangeaisons et œdème, qui sont plus prononcés au niveau des territoires cutanés exposés. Ces lésions cutanées s'accompagnent d'une irritation de la conjonctive et des voies aériennes supérieures. Les autres symptômes consistent en larmolement, photophobie, œdème palpébral et hyperémie conjonctivale.

Les symptômes aigus disparaissent quelques jours après cessation du contact. Une exposition prolongée provoque une pigmentation des territoires cutanés exposés, une kératinisation de la couche superficielle de l'épiderme ainsi que des télangiectasies. L'effet photo dynamique de l'anthracène industriel est plus prononcé que celui de l'anthracène pur, ce phénomène étant manifestement dû aux adjonctions d'acridine, de carbazole, de phénanthrène et d'autres hydrocarbures lourds. Les effets généraux prennent la forme de céphalées, de nausées, d'inappétence, d'un ralentissement des réactions et d'adynamie. Les effets prolongés peuvent conduire à une inflammation des voies digestives.

- La cancérogénicité de l'anthracène pur n'est pas avérée, mais certains de ses dérivés et l'anthracène industriel (contenant des impuretés) ont des effets cancérogènes. Le *benzo(a)anthracène* et certains de ses dérivés monométhylés et diméthylés sont cancérogènes. Les dérivés *diméthylés* et *triméthylés* du *benzo(a)anthracène* sont de plus puissants cancérogènes que les dérivés monométhylés, notamment le *9,10-diméthyl-1,2-benzanthracène*, qui provoque un cancer de la peau chez la souris en l'espace de 43 jours. Les dérivés *5,9-* et *5,10-* *diméthylés* sont aussi fortement cancérogènes. La cancérogénicité des dérivés *5,9,10-* et *6,9,10-triméthylés* est moins prononcée. Le *20-méthylcholanthrène*, qui possède une structure similaire à celle du *5,6,10-triméthyl-1,2-benzanthracène*, est un cancérogène exceptionnellement puissant. Tous les dérivés diméthylés porteurs de groupements méthyle sur le noyau benzénique additionnel (en positions 1, 2, 3, 4) sont dépourvus de cancérogénicité. On a montré que la cancérogénicité de certains groupes de dérivés alkylés du *benzo(a)anthracène* diminue lorsque la longueur de leur chaîne carbonée augmente.

On trouve du *benzo(a)anthracène* dans le goudron de houille à une concentration allant jusqu'à 12,5 g/kg. Il est également présent dans les fumées de bois et de tabac (12 à 140 ng dans la fumée d'une cigarette), dans l'huile minérale, dans l'air extérieur (0,6 à 361 ng/m³) ou encore dans les usines à gaz (0,7 à 14 mg/m³). Le *benzo(a)anthracène* n'est que faiblement cancérogène, mais certains de ses dérivés le sont très fortement — par exemple, les *6-,7-,8-* et *12-méthylbenz(a)anthracènes* et certains dérivés diméthylés tels que le *7,12-diméthylbenz(a)anthracène*. L'introduction d'un cycle pentagonal en positions 7 à 8 du

benzo(a)- anthracène produit le cholanthrène (benz(j)acéanthrylène), lequel, de même que son dérivé 3-méthylé, est un cancérogène extrêmement puissant. Le *dibenzo(a,h)anthracène* a été le premier HAP pur dont l'activité cancérogène ait été mise en évidence.

La teneur du brai en **chrysène** peut aller jusqu'à 10 g/kg. On a mesuré des concentrations de 1,8 à 361 ng/m³ dans l'air et de 3 à 17 mg/m³ dans les gaz d'échappement des moteurs diesel. La fumée d'une cigarette peut contenir jusqu'à 60 ng de chrysène. Le dibenzo(a,h)pyrène et le dibenzo(d,e,f,p)-chrysène sont cancérogènes. Le chrysène lui-même ne l'est que faiblement.

Les biphényles. On connaît mal les effets toxiques du *biphényle* et de ses *dérivés*, à l'exception des biphényles polychlorés (PCB). En raison de leur faible tension de vapeur et de leur odeur, l'exposition par inhalation à la température ambiante ne présente généralement pas de risque grave. Toutefois, selon une observation, des travailleurs occupés à imprégner du papier d'emballage avec une poudre fongicide à base de biphényle ont eu des accès de toux, des nausées et des vomissements. Par suite d'expositions répétées à une solution de biphényle dans de l'huile de paraffine à 90 °C et à des concentrations atmosphériques nettement supérieures à 1 mg/m³, un homme est décédé d'une hépatite fulminante (atrophie jaune aiguë du foie), et huit travailleurs ont présenté une atteinte du système nerveux central (SNC) et du système nerveux périphérique (SNP), ainsi que des lésions hépatiques. Il se sont plaints de migraines, de troubles digestifs, de symptômes poly névritiques et de fatigue générale.

- Le biphényle fondu peut causer des brûlures graves. Il existe également un risque modéré de résorption percutanée. Le contact avec les yeux produit une irritation de faible à modérée. La transformation et la manipulation du diphényléther ne comportent généralement guère de risque pour la santé. L'odeur de ce composé peut être extrêmement déplaisante et une exposition excessive provoque une irritation des yeux et de la gorge. Des dermatitis de contact peuvent se produire.
- L'exposition répétée d'animaux de laboratoire à un mélange de diphényléther et de biphényle à des concentrations comprises entre 7 et 10 ppm n'entraîne pas d'effets graves. Cependant, chez l'humain, il peut provoquer une irritation

des yeux et des voies respiratoires, ainsi que des nausées. De graves lésions hépatiques et rénales ont été observées à la suite de l'ingestion accidentelle de ce composé.

Le fluoranthène est présent dans le goudron de houille, la fumée de tabac et les HAP en suspension dans l'air. Il n'est pas cancérogène, mais ses isomères benzo(b), benzo(j) et benzo(k) le sont.

Le naphtacène est présent dans la fumée de tabac et le goudron de houille. Il est responsable de la coloration d'autres composés incolores isolés du goudron de houille, tels que l'anthracène.

Le phénanthrène est préparé à partir du goudron de houille et on peut l'obtenir également en faisant passer du biphényléthylène dans un tube chauffé au rouge. Il est également présent dans la fumée de tabac et parmi les HAP en suspension dans l'air. Il ne semble pas être cancérogène, mais certains dérivés alkylés du benzo(c)phénanthrène le sont. Le phénanthrène est une exception recommandée à la numérotation systématique; les positions 1 et 2 sont indiquées dans la formule.

Le pyrène est présent dans le goudron de houille, la fumée de tabac et les HAP en suspension dans l'air. Il est également présent à raison de 0,1 à 12 mg/ml dans les produits pétroliers. Le pyrène est dépourvu d'activité cancérogène; néanmoins, ses dérivés benzo(a) et dibenzo sont des cancérogènes très puissants. On a mesuré dans l'air extérieur des concentrations de *benzo(a)pyrène (BaP)* allant de 0,1 ng/m³ ou moins dans les zones non polluées jusqu'à des valeurs plusieurs milliers de fois supérieures dans les atmosphères urbaines polluées. Le BaP est présent dans le brai, le goudron de houille, le goudron de bois, les gaz d'échappement d'automobiles, la fumée de tabac, l'huile minérale, l'huile de vidange des moteurs et l'huile usée provenant de l'usinage par étincelage. Le BaP et nombre de ses dérivés alkylés sont de très puissants cancérogènes.

Les vapeurs du terphényle provoquent une irritation conjonctivale et certains effets sur l'organisme en général. Chez les animaux de laboratoire, le *p*-terphényle est faiblement absorbé par voie orale et ne se révèle que peu toxique; le *mé*ta-terphényle et en particulier l'*ortho*-terphényle sont néphrotoxiques, ce dernier pouvant également affecter la fonction hépatique. Des anomalies morphologiques affectant les

mitochondries (organites cellulaires responsables de la fonction respiratoire et d'autres fonctions enzymatiques essentielles pour la synthèse biologique) ont été observées chez des rats exposés à 50 mg/m³. Des fluides caloporteurs constitués de terphényles hydrogénés, de mélanges de terphényles et d'isopropyl-*mé*ta-terphényle ont provoqué des altérations fonctionnelles du système nerveux, des reins et du sang chez des animaux de laboratoire, accompagnées de quelques lésions organiques. L'exposition de souris à un frigorigène irradié composé de terphényles a révélé un risque cancérogène, tandis que le mélange non irradié s'est montré inoffensif.

7. Mesures de sécurité et de santé

Les HAP sont essentiellement présents sous forme de polluants atmosphériques dans de nombreux lieux de travail. Les analyses indiquent invariablement une concentration de HAP maximale dans les échantillons d'air prélevés là où de la fumée ou des vapeurs sont visibles.

D'une façon générale, on peut éviter l'exposition en réduisant les émissions. Dans les cokeries, il suffit à cet effet de colmater les fuites, d'augmenter la ventilation ou d'utiliser des cabines de commande à air filtré. Dans les alumineries, les mesures à prendre sont identiques.

Dans certains cas, un système d'évacuation des vapeurs et des fumées est nécessaire. L'utilisation d'électrodes ayant subi une cuisson préalable élimine les émissions de HAP. Dans les fonderies et les aciéries, on peut réduire les émissions de HAP en évitant les préparations contenant du goudron de houille. Dans les garages, mines et autres où il y a émission de gaz d'échappement de moteurs à explosion, il n'est pas nécessaire de prévoir des dispositifs spéciaux pour éliminer les HAP; la ventilation destinée à éliminer d'autres substances plus toxiques diminue également le risque d'exposition aux HAP. Le port de gants et le remplacement des vêtements contaminés permettent d'éviter l'exposition de la peau à des huiles usées contenant des HAP.

Il conviendrait de mettre en œuvre les moyens de prévention technique, la protection personnelle, la formation et les installations sanitaires décrites dans d'autres parties de la présente *Encyclopédie*. Etant donné le nombre de composés de

cette famille qui sont probablement ou notoirement cancérogènes, il faut veiller tout particulièrement à ce que les précautions nécessaires pour manipuler en toute sécurité des produits cancérogènes soient effectivement prises.

Dans l'environnement (air, eau, aliments...), on les trouve généralement liés aux particules issues de la combustion ou de l'usure des matériaux qui les contiennent, ou sous forme gazeuse dans l'air pour les plus légers d'entre eux.

Les HAP se présentent sous la forme de divers mélanges de plus d'une centaine de composés différents qui varient selon la source d'émission.

La grande diversité des HAP et le coût des dosages limitent les analyses qui permettraient leur identification courante dans l'environnement. On procède généralement à l'analyse de 16 HAP que l'Agence de protection de l'environnement (EPA) des Etats Unis a classés dans sa liste des polluants prioritaires dans les années 80. On considère que ceux-ci sont représentatifs de l'ensemble des HAP. L'exposition aux HAP est classée cancérogène avérée pour le cancer du poumon et le cancer de la peau.

Certains procédés industriels sont également classés en raison des niveaux d'exposition aux HAP dans ces industries (cokeries, production d'aluminium, production et utilisation du goudron de houille...). Riches en HAP, les gaz et fumées d'échappement des moteurs diesel sont classés cancérogènes probables aussi, poumon et vessie étant les organes cibles identifiés.

Les sources nombreuses et variées des HAP sont à l'origine d'une présence assez importante dans l'environnement, à la fois dans les eaux (surtout dans les sédiments et les matières en suspension), dans les sols et dans l'air ambiant. D'après une étude canadienne, les incendies de forêt et les volcans émettent une grande quantité de HAP dans l'air ambiant (47%), puis viennent certains procédés industriels (30%), le chauffage urbain (11%) les brûlages agricoles (8%), les transports (gaz d'échappement automobiles) (4%), les feux domestiques et la fumée de cigarette (HAP, rapport d'évaluation du gouvernement canadien, 1994).

Les rejets d'hydrocarbures pétroliers dans les eaux sont également une source de pollution importante, et sont responsables de la contamination des organismes marins ou d'eau douce.

Pour un non fumeur, l'alimentation est la principale voie d'exposition aux HAP, la contamination des aliments peut se faire par le dépôt de particules aériennes

sur les végétaux, accumulation dans les espèces animales (viandes, poissons), ou lors de la préparation des aliments au charbon de bois. Les HAP présents dans l'eau de boisson représenteraient 1% de l'apport alimentaire total en HAP. La deuxième voie d'exposition de l'homme aux HAP est l'inhalation dans l'air ambiant(intérieur ou extérieur).

8. Produits contenant des HAP

On trouve beaucoup de HAP dans les goudrons issus de la houille et les produits qu'ils traitent (asphalte, plaques bitumées, colorants organiques...). Les HAP d'origine fossile rentrent également dans la composition des huiles de dilution, qui sont mélangées aux caoutchoucs utilisés dans la fabrication des pneus, par exemple.

Ci-dessous sont présentées les concentrations en benzo[a]pyrène par exemple de divers produits, en milligramme par kilogramme (mg/kg) (ordre de grandeur) (Ouvrage collectif INRS, 2009) :

Brai de houille : 10 000 mg/kg

Goudron de houille : 7 500 mg/kg

Huile de houille : 300 mg/kg

Créosote : 100 mg/kg

Huile de vidange usée : 5 mg/kg

Goudron de bois : 4 mg/kg

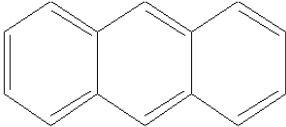
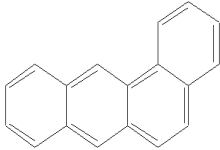
Bitume de pétrole : 1 mg/kg

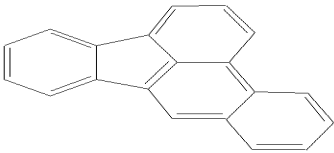
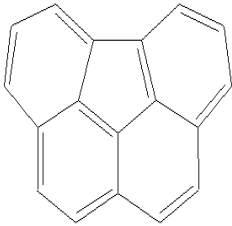
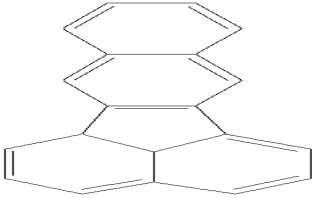
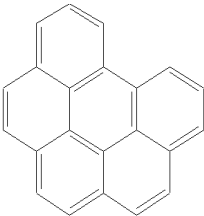
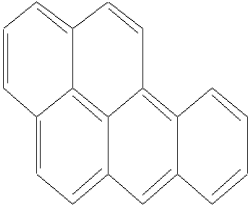
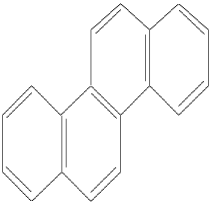
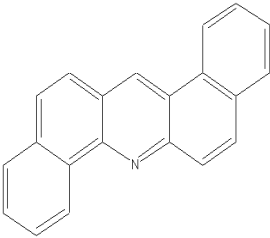
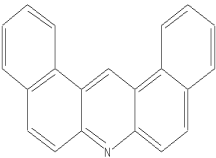
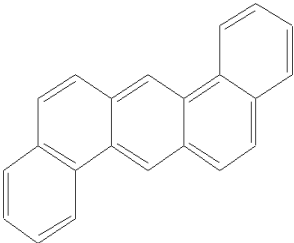
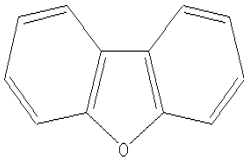
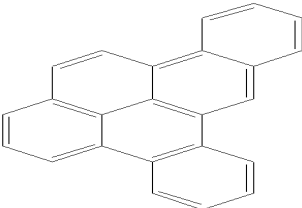
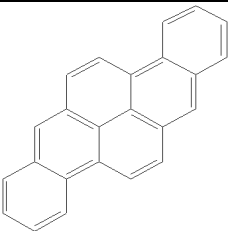
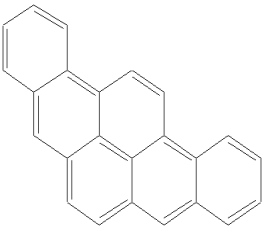
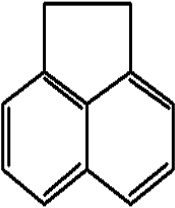
Fuel domestique : 0,5 mg/kg

Graisse : 0,5 mg/kg

La peau peut absorber des HAP lorsqu'elle se trouve en contact direct avec des produits contenant des poussières de HAP, ou au contact de matériaux en contenant tels que le bois créoté, des chaussures en caoutchouc ou des outils ayant un manche gainé [4,5]

Tableau 8: Identification chimique des HAP(s)

Nom chimique	Formule développée	Nom chimique	Formule développée
Anthracène		Benzo(a)anthracène	

Benzo(<i>b</i>)fluoranthène		Benzo(<i>g,h,i</i>)fluoranthène	
Benzo(<i>k</i>)fluoranthène		Benzo(<i>g,h,i</i>)pérylène	
Benzo(<i>a</i>)pyrène		Chrysène	
Dibenzo(<i>a,h</i>)acridine		Dibenzo(<i>a,j</i>)acridine	
Dibenzo(<i>a,h</i>)anthracène		Dibenzofurane	
Dibenzo(<i>a,e</i>)pyrène		Dibenzo(<i>a,h</i>)pyrène	
Dibenzo(<i>a,i</i>)pyrène		1,2-Dihydro-acénaphthylène	

Fluoranthène		Pérylène	
Phénanthrène		Pyrène	

9. Généralités sur le naphtalène

Le naphtalène est un solide cristallisé à odeur caractéristique. Il est produit à partir de goudron de houille ou de pétrole. Il est utilisé comme intermédiaire de synthèse des phthalates, des plastifiants, des résines, des teintures... Il entre également dans la composition des produits de tannage du cuir, d'agents tensio-actifs,... Sa présence dans l'environnement est essentiellement liée à une pyrolyse incomplète. Les concentrations ubiquitaires sont dans l'air $< 1 \text{ ng.L}^{-1}$, dans l'eau de mer $< 10 \text{ ng.L}^{-1}$, dans les sols $< 2 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$ et dans les sédiments $< 2 \text{ } \mu\text{g.kg}^{-1}$. [10]

Tableau 9: Noms et principaux synonymes du naphthalène

Substance chimique	Synonymes	Forme physique
Naphtalène C_{10}H_8 	naphtaline naphène	solide cristallisé dans les conditions ambiantes habituelles, cristaux lamellaires brillants de couleur blanche, odeur caractéristique.

10. Principes de production

Le naphthalène peut être produit à partir de goudron de houille ou de pétrole. La distillation du goudron est le moyen de production le plus répandu. La fraction la plus

riche en naphthalène est refroidie et le naphthalène cristallisé recueilli est raffiné par distillation, lavage ou sublimation.

Depuis 1960, la production à partir du pétrole par désalkylation des méthyl-naphthalènes en présence d'hydrogène à haute température et pression s'est également développée.

11.Utilisation

Le naphthalène est principalement utilisé comme intermédiaire dans la fabrication d'anhydride phthalique (plus de 60 % de la production) servant à produire des phthalates, plastifiants, résines, teintures, répulsifs pour insectes etc.... Il est également utilisé dans la fabrication de produits destinés au tannage du cuir et entre dans la composition d'agents tensio-actifs (sulfonates de naphthalène et dérivés utilisés comme dispersants ou agents mouillants en peinture, teinture et formulation de papier d'emballage). Le naphthalène est également utilisé comme répulsif pour les mites.

12.Persistance

✓ Degradaation abiotique

Il n'existe pas de données expérimentales sur l'hydrolyse du naphthalène. Cependant, l'hydrolyse du naphthalène est probablement négligeable compte tenu de sa structure chimique.

✓ Biodegradation

Les résultats du seul essai standardisé pour déterminer la biodégradabilité inhérente ont montré que le naphthalène est faiblement biodégradable (2 % de dégradation après 28 j). Cependant, de nombreux essais non normalisés suggèrent que la substance est rapidement dégradée dans des conditions aérobies et de nitrifiantes, en particulier lorsque des micro-organismes adaptés sont utilisés.

Dans ce cas, les concentrations de naphthalène deviennent inférieure au seuil de mesure après 8 à 12 jours dans certains essais. Dans l'eau de surface une demi-vie de 150 jours est proposée par la Commission Européenne (CE, 1996). Il n'existe pas de résultat d'essai normalisé de biodégradation en anaérobie. Cependant, certains essais non normalisés suggèrent que la substance est peu biodégradable en anaérobie.

13.Données toxicologiques

Toxicocinétique

Chez l'homme, l'absorption du naphthalène est peu documentée. Le naphthalène se distribue dans les tissus graisseux et passe dans le lait maternel. La métabolisation

hépatique par les cytochromes P450 induit des métabolites le 1-naphtol, le 2-naphtol, les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones après formation d'époxydes intermédiaires réactifs. La majorité du naphtalène absorbé semble être éliminée sous forme de divers métabolites dans les urines. Les individus déficients en glucose-6-phosphate déshydrogénase (G6PD) constituent une population sensible tout comme les enfants.

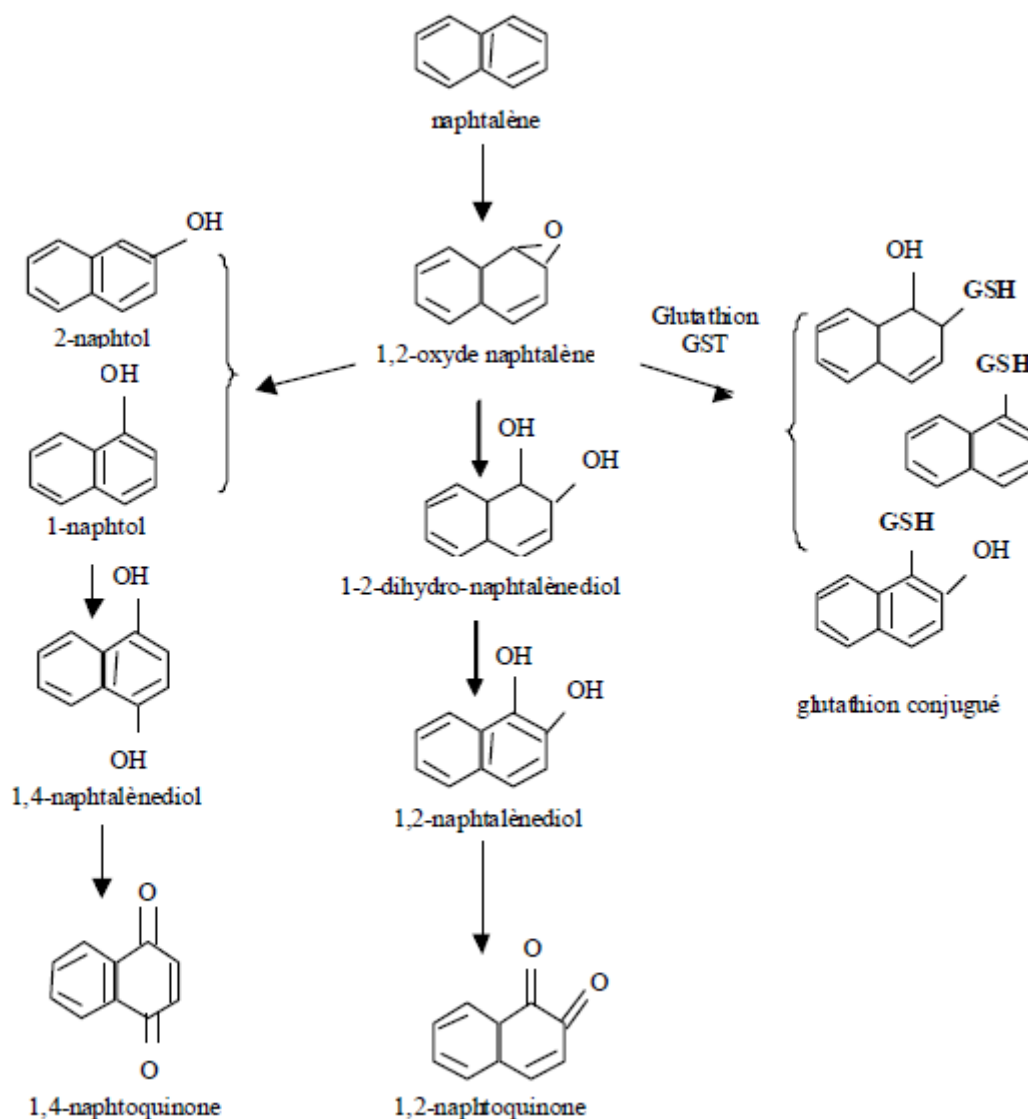


Figure 2: Principales voies métaboliques du naphtalène

Chez l'animal, l'absorption est rapide. Le métabolisme est essentiellement hépatique mais est également observé dans d'autres tissus comme les poumons. Les principaux métabolites sont le 1,2-dihydrodiol naphtalène et le 1-naphtol mais des différences existent en fonction du tissu et de l'espèce. L'élimination des métabolites s'effectue via les urines.

Toxicité aiguë

Chez l'homme, le naphthalène induit des anémies hémolytiques, peut affecter le foie et un cas de cataracte bilatérale est également rapporté. Les populations déficientes en G6PD sont particulièrement concernées, notamment les jeunes enfants. Le naphthalène peut induire des irritations cutanées et oculaires.

Chez les rongeurs, les DL50 par voie orale sont comprises entre 533 et 2 400 mg.kg⁻¹, les souris étant plus sensibles que les rats. Les chiens sont une espèce sensible pour la survenue de l'anémie hémolytique. Le naphthalène induit des effets irritants locaux pulmonaires et oculaires.

Toxicité chronique

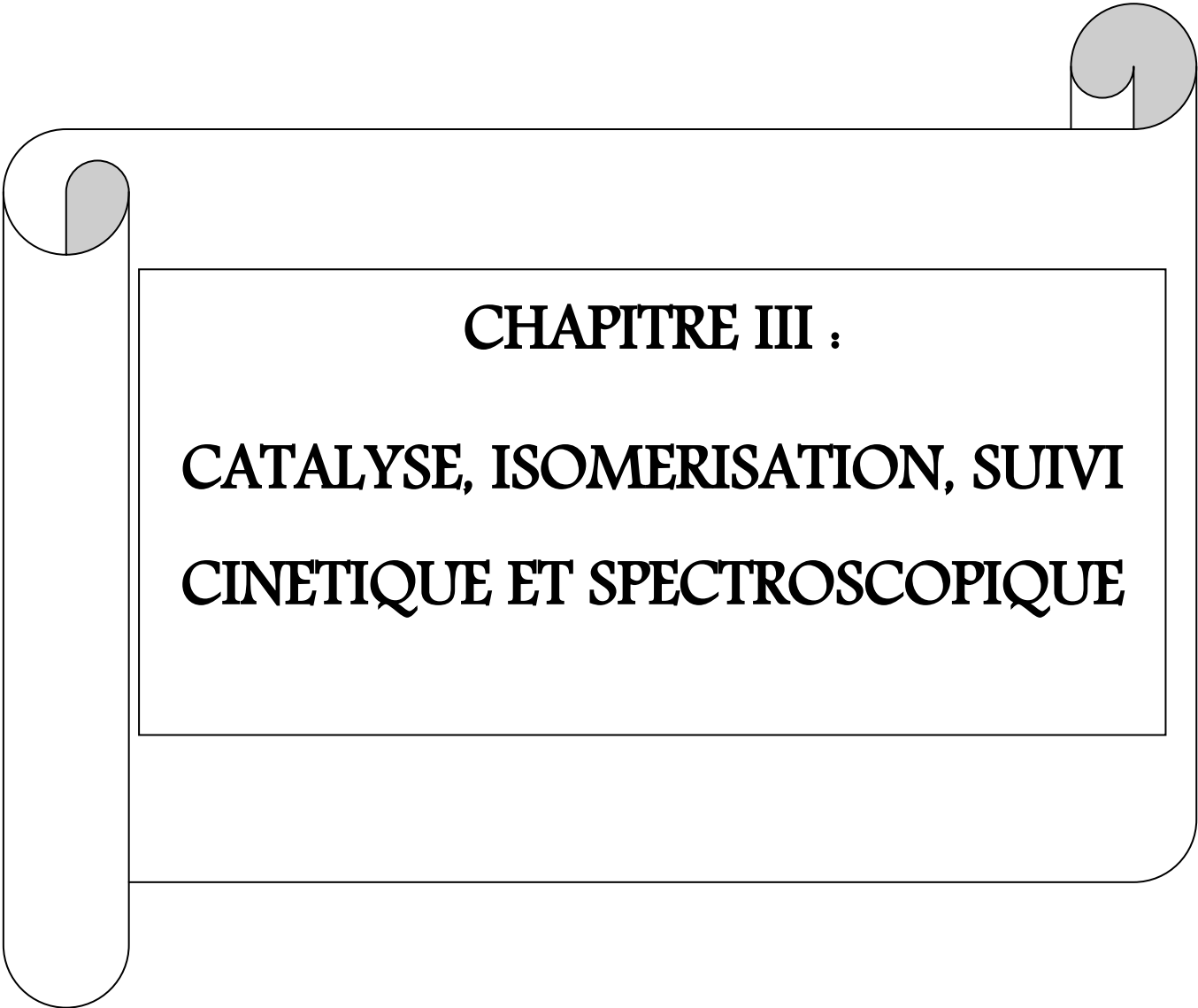
✓ Effets systémiques

Chez l'homme, dans les rares cas décrits d'exposition au naphthalène, les effets observés sont des anémies hémolytiques et des cataractes.

Chez l'animal, les effets observés sont: anémie hémolytique et cataracte. Pour des expositions par inhalation, le naphthalène induit des lésions pulmonaires de type inflammation chronique.

✓ Effets cancérogènes

La seule étude disponible chez l'homme ne permet aucune conclusion. Chez l'animal, des expositions par inhalation au naphthalène induisent le développement d'hémangiosarcomes, d'adénomes de l'épithélium respiratoire nasal et de neuroblastomes de l'épithélium olfactif. On ne peut exclure les effets cancérogènes soient secondaires à un mécanisme d'inflammation chronique en lien avec un stress oxydatif. Sur la base des effets chez l'animal, le naphthalène est classé en catégorie 2 de l'UE, groupe 2B de l'IARC et classe C de l'US EPA [6].

A decorative graphic of a scroll with a grey inner band and a black outline, featuring rounded corners and a vertical strip on the left side.

CHAPITRE III :

CATALYSE, ISOMERISATION, SUIVI CINETIQUE ET SPECTROSCOPIQUE

CHAPITRE III :CATALYSE, ISOMERISATION, SUIVI CINETIQUE ET SPECTROSCOPIQUE

1. Introduction

Etant donné le durcissement des spécifications des essences automobiles, surtout sur le plan de protection de l'environnement les industries des carburants vont devoir s'adapter afin de limiter les émissions toxiques et supprimer le plomb dans les essences, tout en améliorant l'indice d'octane. Ces essences peuvent être produites par les procédés thermocatalytiques, parmi ces procédés industriels utilisés pour améliorer la qualité de l'essence, l'isomérisation catalytique qui augmente de façon appréciable l'indice d'octane est aujourd'hui la meilleure solution à ce problème.

L'isomérisation des paraffines normales en paraffines ramifiées (isoparaffines), dont les qualités antidétonantes sont meilleures, est utilisée soit pour obtenir des produits nécessaires à d'autres transformations (obtention d'isobutane à partir de n-butane afin d'alimenter une unité d'alkylation), soit pour l'obtention de produits de base à haut indice d'octane destinés à la formulation des carburants à partir des essences (coupe de distillation directe du pétrole).

L'isomérisation tire son intérêt de la faible sensibilité (**NOR–NOM**) des produits quelle fournit.

2. Aspect thermodynamique

La réaction d'isomérisation est une réaction très faiblement exothermique (**H = – 4 à – 20 kJ/mole**). C'est une réaction équilibrée, qui s'effectue sans variation du nombre de moles et n'est donc pas influencée par des variations de pression.

L'abaissement de température favorise la formation des isomères ramifiés, qui sont d'autant plus intéressants que leurs indices d'octane sont plus élevés.

3. Catalyseurs

En accord avec la thermodynamique de la réaction d'isomérisation, la formation des isomères présentant un indice d'octane plus important est favorisée à basse température, ce qui exige une activité suffisante et l'acidité très élevée du catalyseur qui permet la formation des carbocations reconnus comme espèces actives intermédiaires.

Il existe quatre (04) générations de catalyseurs d'isomérisation.

3.1. 1^{ère} Génération

Catalyseur FRIEDEL et CRAFTS (**AlCl₃**) qui présente une activité très élevée à faible température (**80-120°C**). Ils sont cependant difficiles à mettre en œuvre, car ils sont sensibles aux impuretés dans la charge et générateurs de corrosion.

3.2. 2^{ème} Génération

Ce sont des catalyseurs bifonctionnels (métal/support) et essentiellement (**Pt/Alumine**). Leur mise en œuvre a permis d'éliminer les problèmes de corrosion, de minimiser la sensibilité aux poisons et d'augmenter sensiblement leur durée de vie. Ils opèrent à haute température (**350°C - 550°C**), ce qui entraîne une limitation thermodynamique de la conversion par passe.

3.3. 3^{ème} Génération

Ce sont des catalyseurs bifonctionnels métal/support (**Pt/alumine chlorée**) caractérisée par une acidité accrue permettant d'opérer à une température pratiquement équivalente à celle des catalyseurs FRIEDEL-CRAFTS.

Leur mise en œuvre nécessite un prétraitement de la charge. Ils sont générateurs de corrosion qui est essentiellement due à l'injection de chlore en continu dans la charge lors de la réaction afin de maintenir leur acidité.

3.4. 4^{ème} Génération

Ce sont des catalyseurs zéolitiques bifonctionnels, caractérisés par une fonction acide assurée par le support (zéolite), une fonction hydro/déshydrogénante portée par un métal noble (Pt/Pd) dispersé sur la zéolite.

Ces catalyseurs opèrent à une température moyenne (**250°C - 270°C**) en présentant l'avantage d'être très faciles à mettre en œuvre et d'être résistants aux poisons, ce qui évite le prétraitement de la charge.

Actuellement les catalyseurs de 3^{ème} et 4^{ème} génération sont les plus utilisés[8].

4. Conditions opératoires

Les catalyseurs de 3^{ème} et 4^{ème} générations étant intrinsèquement différents, notamment du point de vue de l'acidité, ils sont employés dans des conditions opératoires bien distinctes. Le tableau suivant résume les conditions opératoires pour les deux types de catalyseur.

Tableau 10: Les conditions opératoires gérant les catalyseurs du 3^{ème} et 4^{ème} génération

	Pt sur alumine chlorée	Pt sur zéolithe
Température(°C)	120 -180	250 – 270
Pression (bar)	20 - 30	15 – 30
VVH (h ⁻¹)	1 - 2	1 – 2
H ₂ / HC (mol /mol)	0.1 - 2	2 – 4

5. Charge

Le procédé d'isomérisation est relativement flexible vis-à-vis des charges utilisées. Les charges **C5 / C6** utilisées sont issues soit de la distillation directe du pétrole brut, soit du reformage catalytique.

Dans le cas général, le point de coupe de distillation de la charge est maintenu autour de **70 – 80°C** pour éviter la présence de quantité importante de benzène, de cyclohexane et d'hydrocarbures comprenant plus de 7 atomes de carbone.

En effet la présence de composés dans la charge de l'unité d'isomérisation entraînent des pertes en rendement ou en octane de l'isomérisat, c'est pourquoi les teneurs généralement admises dans les charges d'isomérisation sont :

2% pour le benzène, de **1 à 2%** pour le cyclohexane et inférieure à **2%** pour les hydrocarbures en **C7+**.

6. Mécanisme d'isomérisation

L'isomérisation des paraffines peut s'effectuer par voie monofonctionnelle métallique, monofonctionnelle acide ou bifonctionnelle.

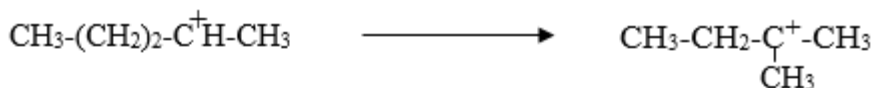
6.1. Transformation monofonctionnelle acide

En présence de catalyseurs très acides, la réaction d'isomérisation s'effectue à travers la formation d'intermédiaires ions carbénium selon :

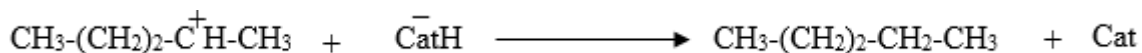
a. Initiation :



b. Propagation :

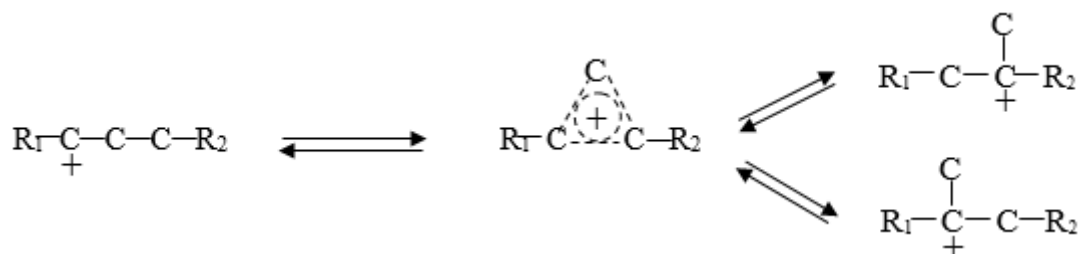


c. Rupture :

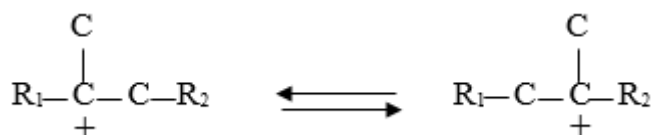


Les réarrangements de squelette que peut subir l'ion carbenium ont été classés en deux catégories qu'ils entraînent ou pas un changement de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

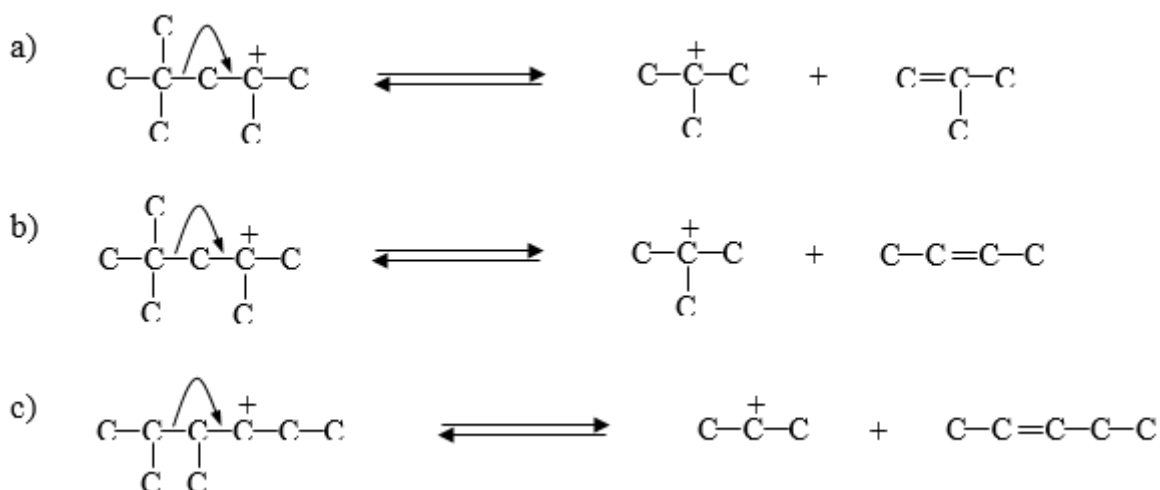
- L'isomérisation avec ramification s'effectue à travers la formation d'intermédiaire cyclopropane protoné très instable :



- En absence de ramifications, le réarrangement s'effectue par saut d'alkyl :



Outre l'isomérisation, les carbocations formés sur site acide peuvent se craquer par β -scission produisant ainsi des fragments oléfiniques et des carbocations de plus faible poids moléculaire.



6.2. Transformation bifonctionnelle

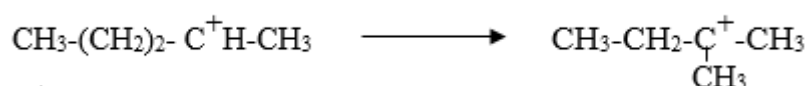
L'isomérisation bifonctionnelle des paraffines passe par la formation d'un intermédiaire oléfinique produit par déshydrogénéation d'une paraffine sur un site métallique, qui par diffusion va atteindre un site acide où elle est protonnée, ce qui nécessite que ces sites soient suffisamment proches les uns des autres.

L'ion carbenium ainsi généré va subir soit des réarrangements de squelette, soit une coupure par β -scission, selon la force du site acide mis en jeu.

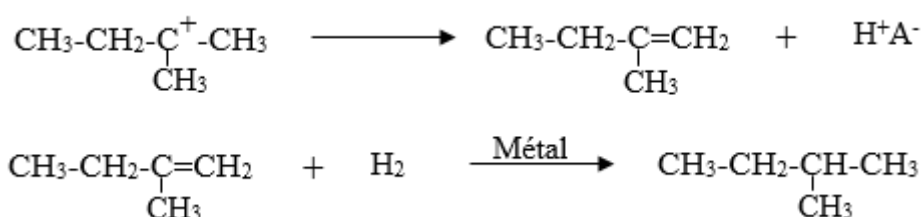
a. Initiation_:



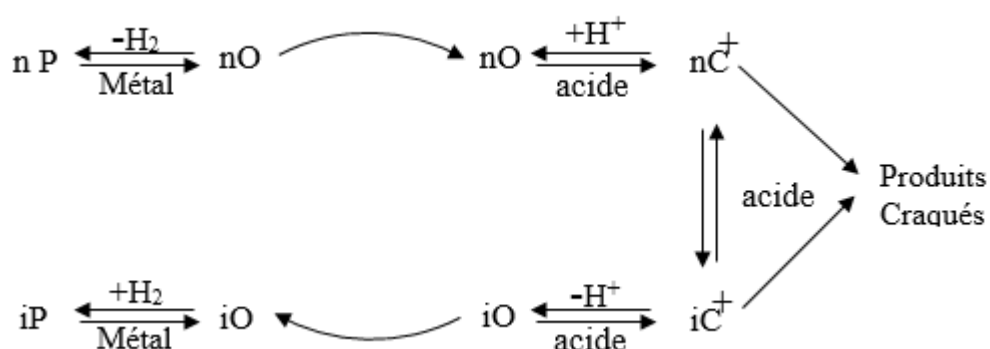
b. Propagation :



b. Rupture :



Les actions des sites acides et métalliques sont parfaitement distinctes, l'hydrogénation / déshydrogénation s'effectuent sur les sites métalliques et les réarrangements de squelette carboné sur les sites acides.



iP: n-paraffine; nO: n-oléfine; iO: isooléfine; iP: isoparaffine ; nC et iC: ion carbenium.

7. Influence des activités acides et hydrogénantes sur le comportement des catalyseurs bifonctionnels

Les sélectivités et les vitesses des réactions élémentaires dépendent des caractéristiques des sites acides et hydro / déshydrogénants, et de la diffusion des molécules entre les différents sites.

Une étude sur le n-héptane sur un catalyseur zéolithique bifonctionnel faite par Gianetto et Guisnet a montrée que l'activité, la sélectivité et la stabilité de ces catalyseurs sont gouvernées par le rapport fonction hydrogénante notée (n_{Pt}) sur fonction acide notée (n_A) et qui consiste à varier la teneur en Pt de 0.1 à 1.5% poids sur zéolithe, et le rapport atomique Si/Al de 3.9 à 35. les résultats obtenus (tableau- 3 -) s'expliquent comme suit :

1-Lorsque le rapport n_{Pt}/n_A est élevé, le catalyseur est considéré comme un catalyseur idéal ($n_{Pt}/n_A > 0.15$). La probabilité de rencontre des oléfines avec les sites acides entre deux sites métalliques est faible et par conséquent, les réactions secondaires sont défavorisées. Tous les sites acides sont alimentés en intermédiaires oléfiniques, ce qui se traduit par une activité maximale en isomérisation par site acide.

2-Lorsque le nombre de sites acides forts est supérieur à celui nécessaire à la transformation des oléfines ($n_{Pt}/n_A < 0.03$), ces dernières peuvent subir une ou plusieurs transformations successives avant d'arriver à un site métallique. L'activité catalytique en isomérisation et / ou en craquage par site acide n'est pas maximale. Certains sites acides peuvent favoriser la formation du coke.

3-Pour les valeurs n_{Pt}/n_A intermédiaires, le nombre de sites acides actifs entre deux sites hydrogénant est trop petit pour permettre la formation de produits de craquage. Tous les sites acides sont actifs et l'activité en isomérisation par site acide est maximale.

N_{Pt} / n_A	0.03	$0.03 \div 0.15$	0.15
Activité	Faible	Maximale	Maximale
Stabilité	Faible	Moyenne	Parfaite
Sélectivité	$nC_7 \begin{matrix} \nearrow M \\ \rightleftharpoons B \\ \searrow C \end{matrix}$	$n-C_7 \rightleftharpoons (M, B) \rightarrow C$	$n-C_7 \rightleftharpoons M \rightarrow B \rightarrow C$

M : isomères monobranchés ; B : isomères multibranchés ; C : produits de craquage

8. Aspect cinétique

Le mécanisme monofonctionnel acide se caractérise par des valeurs d'énergie d'activation les plus faibles (**40 à 50 kJ/mol**), par un ordre apparent en hydrocarbure positif égal à 1 et un ordre apparent en hydrogène nul.

Le mécanisme monofonctionnel métallique se distingue par des valeurs d'énergie d'activation très élevées (**230 à 295 kJ/mol**) et un ordre apparent en hydrogène négatif élevé (**-2 à -4**).

Le mécanisme bifonctionnel se distingue par des valeurs d'énergie d'activation intermédiaires (**105 à 135 kJ/mol**), un ordre apparent en hydrocarbure positif égal à 1 et un ordre en hydrogène négatif compris entre 0 et (-1).

Tableau 11: Caractéristiques cinétiques de l'isomérisation des alcanes

Mécanisme	Ea (kJ/mol)	Ordre apparent	
		Hydrocarbure	H ₂
Monofonctionnel acide	40 - 50	1	0
Monofonctionnel métallique	230 – 295	0	-2 – -4
Bifonctionnel	105 – 135	1	-1 – 0

9. Caractéristiques de l'isomérat

L'isomérat est une essence qui a un nombre d'octane recherche **RON** relativement amélioré entre **81** et **88** avec le catalyseur Pt/alumine chlorée à partir d'une charge ayant un indice d'octane d'environ 70. Les caractéristiques physico chimiques principales de l'isomérat sont :

Tableau 12: Caractéristiques de l'isomérat

	RON	MON	Masse vol Kg/m ³	TVR bar	Benzène % vol	Aromatiques % vol
Isomérat	88	85	647	1	0	0

10. Schémas du procédé

A chaque type de catalyseurs correspond un schéma de procédé :

- Avec les catalyseurs Pt sur alumine chlorée le procédé doit notamment comporter des sècheurs sur la charge et sur l'hydrogène et une injection de chlore en continue pour maintenir la teneur en chlore du catalyseur. les composés chlorés les plus couramment utilisés sont le tétrachlorure de carbone (**CCl₄**) ou le perchloréthylène (**C₂Cl₄**), moins toxique. Un ballon laveur est également nécessaire pour éliminer l'acide chlorhydrique présent dans les gaz.

- Dans le cas des catalyseurs Zéolithiques, le procédé doit comporter un compresseur permettant de recycler l'hydrogène.

Si ce procédé donne des performances plus faibles que le procédé mettant en œuvre les catalyseurs Pt sur alumine chlorée, il est possible pour obtenir le maximum d'octane de recycler les n-paraffines non converties, voire même les isomères monobranchés de faible indice d'octane.

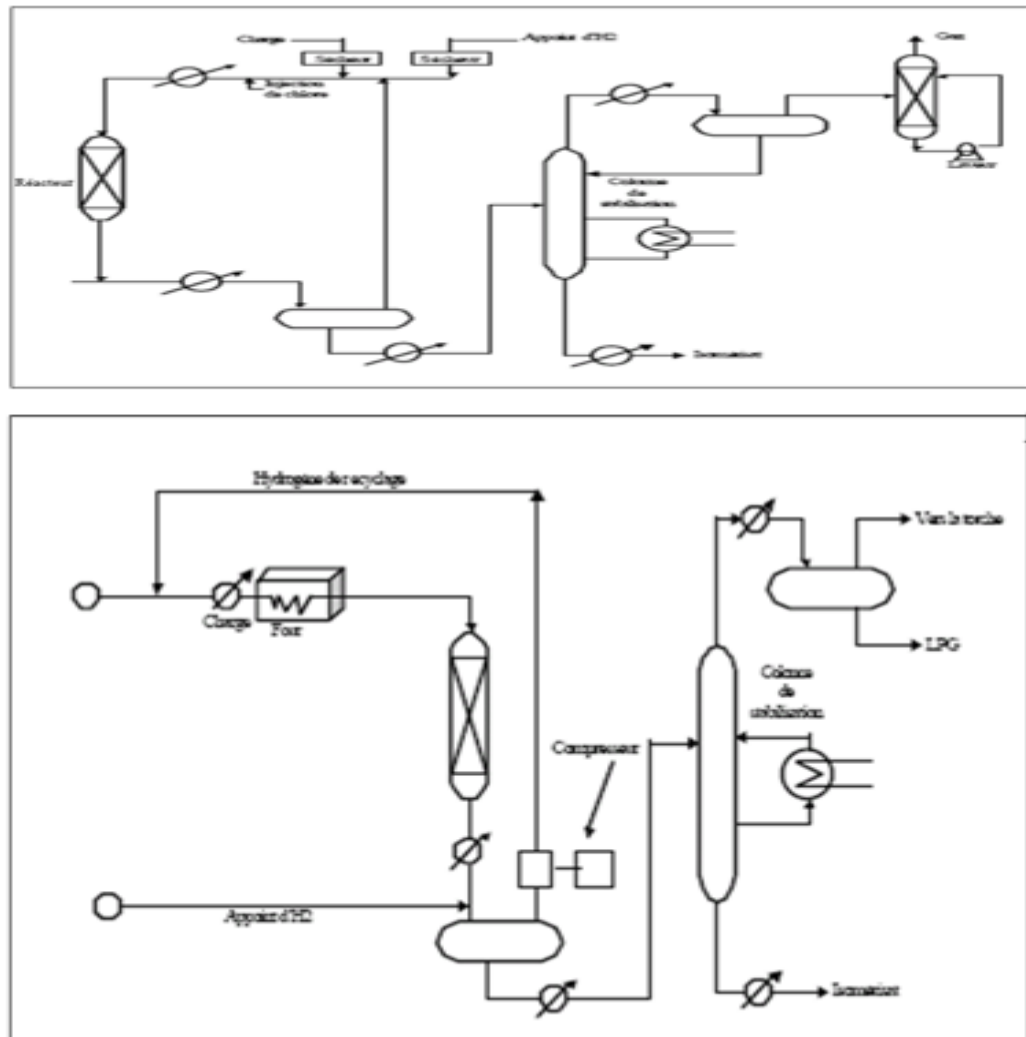


Figure 3: Schémas des procédés

Le rayonnement infrarouge

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de $0,8 \mu\text{m}$ à $1000 \mu\text{m}$. Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge ($0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ soit 12500 - 4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge ($2,5$ à $25 \mu\text{m}$ soit 4000 - 400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à $1000 \mu\text{m}$ soit 400 - 10 cm^{-1})

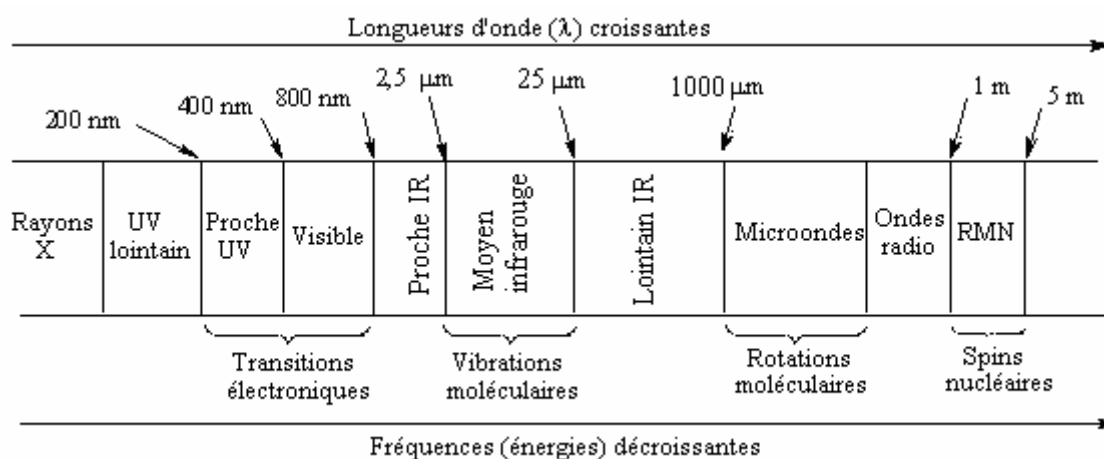


Figure 4: Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse. On utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes. L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles. L'infrarouge peut aussi servir pour les appareils de visée nocturne.

En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation.

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyen IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement.

11. Types de spectromètres

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.

11.1. Spectromètres dispersifs

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la figure ci-dessous :

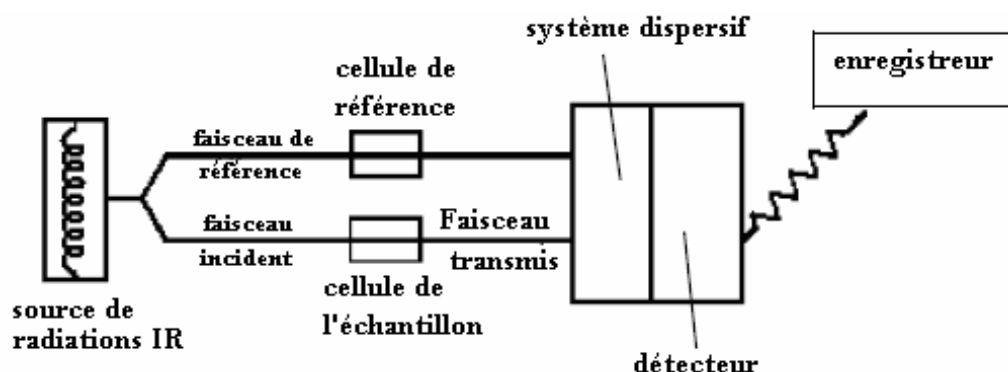


Figure 5: Schéma d'un spectromètre dispersif

Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650 cm ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400 cm) ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficaces (bloc de silice sur lequel on a gravé des traits, métallique en surface).

Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde $I=f(\nu)$.

11.2. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément.

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure 5) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :

- Pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS(Deuterated Tri-glycine Sulfate),
- Photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

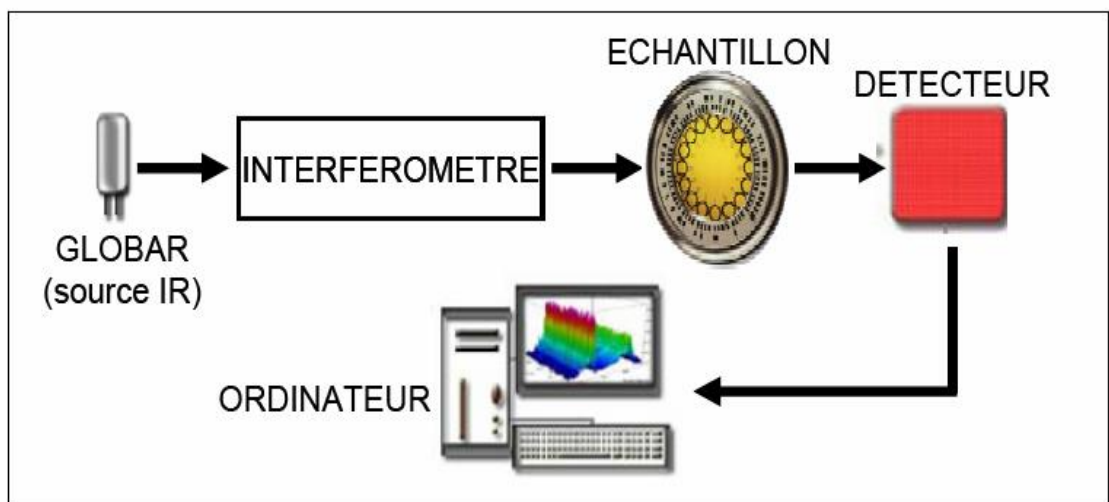


Figure 6: Schéma d'un spectromètre non dispersif

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques.

12.Procédés par transmission (absorption)

12.1. Rappels sur la transmission

Le faisceau infrarouge passe à travers l'échantillon et l'énergie provenant de ce dernier est mesurée. La transmission T est définie comme la fraction d'énergie lumineuse traversant l'échantillon. A l'entrée de l'échantillon, l'intensité de la lumière est I_0 .

On a donc $T = I/I_0$. Elle est égale à I de l'autre côté de ce même échantillon. On définit le pourcentage de transmission (Transmittance) $\%T = 100 (I/I_0)$. L'absorbance est alors $A = \log (I_0/I)$.

Pour un appareil FT-IR, on définit $I_0=I_{source}(x)$, l'intensité globale émise par la source en fonction du retard et $I=I(x)$ est l'intensité transmise après passage à travers l'échantillon (Figure 7).

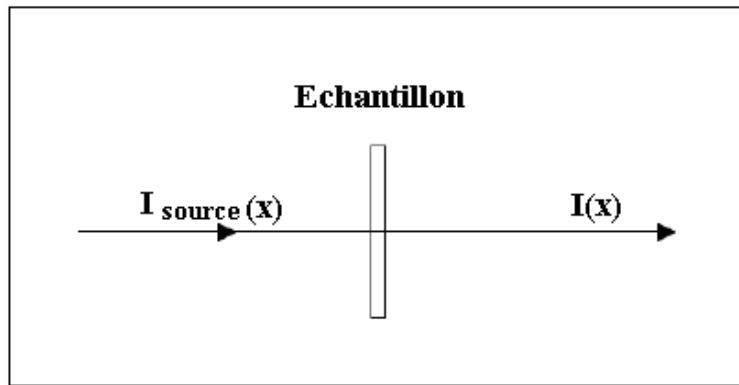


Figure 7: Principe de la transmission

Suite à la mesure enregistrée par le détecteur et après conversion de l'intensité par transformée de Fourier inverse, on définit le spectre soit en transmittance % T, soit en absorbance A.

Ce mode de mesure nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge :

- Nombreux sels de métaux alcalins tels que le bromure de potassium (KBr)
- Séléniure de zinc (ZnSe)
- Fluorure de calcium (CaF₂)
- Fluorure de baryum (BaF₂)
- Germanium (Ge)

Contrairement au KBr, les supports ZnSe, CaF₂ et BaF₂, possèdent des qualités de résistance à l'hygrométrie qui les qualifient pour l'étude des matériaux biologiques et en général de tous les échantillons en solution.

12.2. Procédés par réflexion

Lorsqu'un faisceau lumineux arrive à l'interface d'un second milieu dont l'indice de réfraction est plus grand, il subit suivant l'angle d'incidence, soit une réflexion totale comme un miroir, soit une réflexion atténuée après avoir, en partie, pénétré dans ce milieu d'environ une demi longueur d'onde (soit entre 2 et 10 micromètres pour le moyen infrarouge). L'échantillon absorbe une partie de ces radiations. Plusieurs techniques exploitent ce principe et permettent d'observer toutes sortes d'échantillons. On distingue la réflexion spéculaire, la réflexion totale atténuée et la réflexion diffuse. Chaque dispositif est conçu pour privilégier une seule composante de réflexion. Le spectre obtenu doit faire l'objet de corrections au moyen de logiciels.

✓ Réflexion spéculaire

L'accessoire de réflexion spéculaire permet la mesure de la lumière réfléchie dans une direction d'observation symétrique à celle d'incidence (Figure 4).

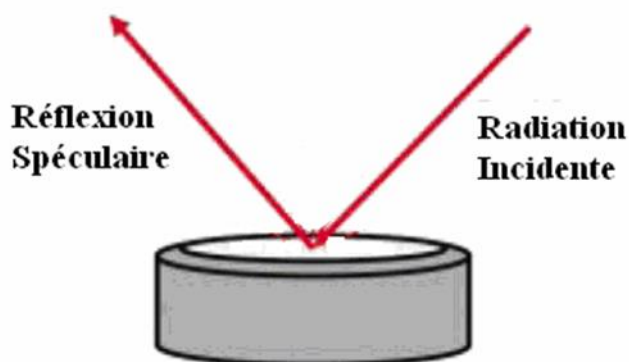


Figure 8: Réflexion spéculaire

En comparant, après enregistrement, pour chaque longueur d'onde, la réflexion spéculaire I de l'échantillon à la réflexion totale I_0 obtenue en remplaçant l'échantillon par un miroir d'aluminium, l'appareil calcule le spectre de la réflectance $R=I/I_0=f(\lambda)$. Enfin, par application d'une transformation mathématique faisant appel à la théorie de Kramers-Kronig, on aboutit à un spectre en pseudo-absorbance, équivalent à celui qu'on obtiendrait par transmission (Figure 9).

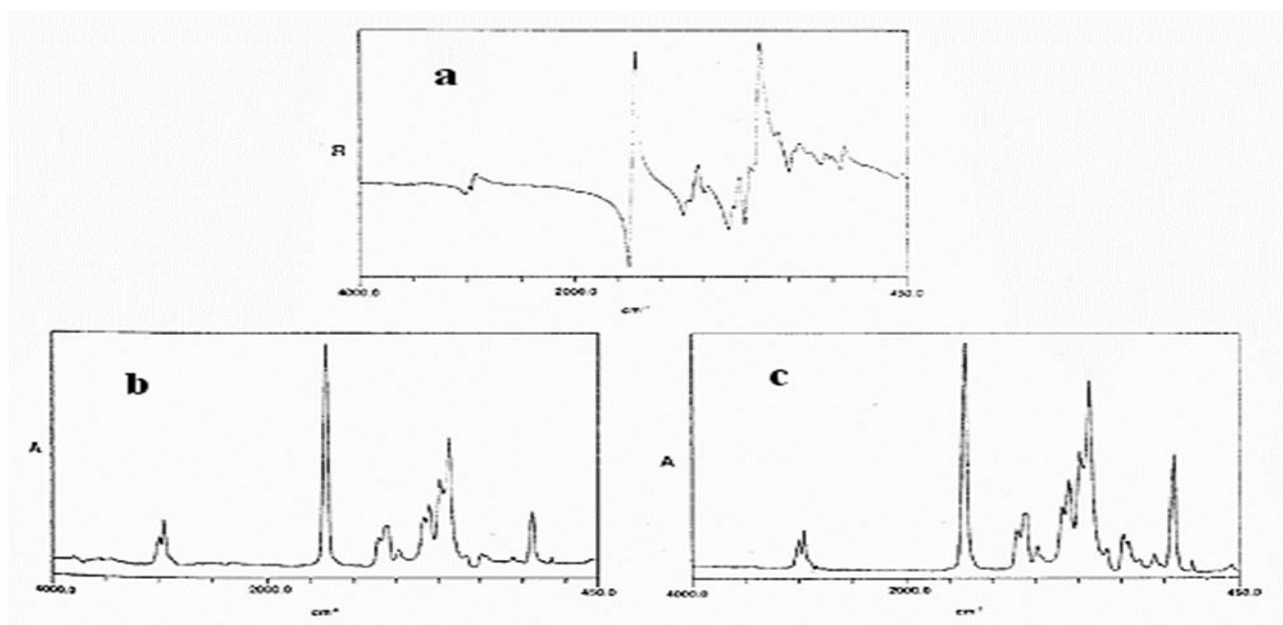


Figure 9:(a) Signal brut de réflexion spéculaire. (b) Application du calcul de Kramers-Kronig. (c) Spectre de transmission conventionnel

La technique de réflexion spéculaire est utilisée uniquement pour les échantillons transparents et réfléchissants à leur surface (vernis, films de polymères...).

✓ **Réflexion totale atténuée (ATR)**

La réflexion totale atténuée est communément appelée ATR (Attenuated Total Réflexion). Le principe de l'ATR est détaillé sur la Figure 10.

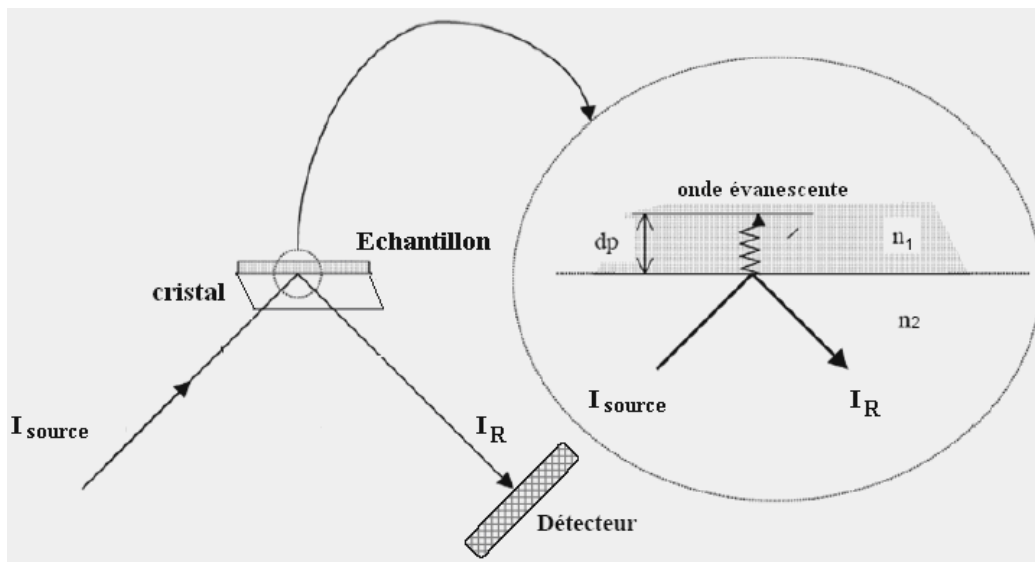


Figure 10: Schéma de la réflexion totale atténuée (ATR)

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique (25x10x2mm), transparent en IR mais d'indice de réfraction n_2 élevé (ZnSe, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon (n_1). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité $I(\text{source})$ traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal-échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie I_R est mesurée par un détecteur de réflexion.

On appelle I_0 l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence. La réflectance R est $R = I_R / I_0$. % R : Pourcentage de réflexion. En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (Figure 11).

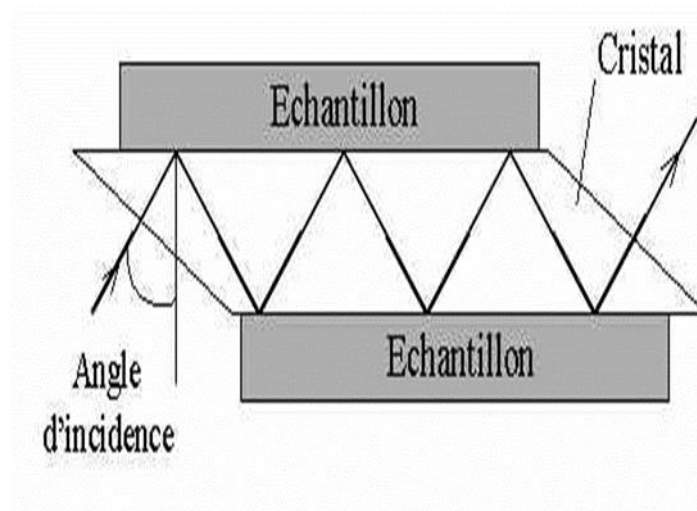


Figure 11: Cristal multi- réflexions

La technique ATR est idéale pour les échantillons épais ou très absorbants (liquides contenant de l'eau par exemple) et pour les films minces pour les études de surface (profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 μm). Les solides analysés par cette technique doivent être plats ou flexibles afin d'épouser au mieux la forme du cristal.

✓ **Réflexion diffuse (DR)**

Lorsqu'un faisceau infrarouge est focalisé sur un matériau constitué de fines particules, la radiation incidente peut pénétrer dans une ou plusieurs particules. Il en résulte une diffusion de la lumière. C'est la réflexion diffuse (Figure 12). Elle peut être considérée comme la résultante de multiples réflexions, réfractions et diffractions sur des particules orientées de façon aléatoire.

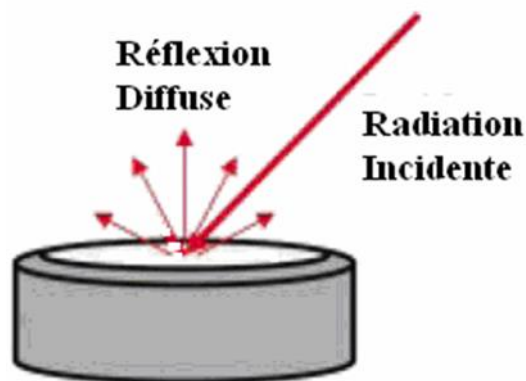


Figure 12: Réflexion diffuse

En réflexion diffuse, le faisceau infrarouge est dirigé vers une coupelle contenant le mélange échantillon-matrice transparente à l'infrarouge (KBr par exemple). La radiation infrarouge interagit avec les particules entraînant un phénomène de diffusion au cours du trajet du faisceau à travers l'échantillon. Un miroir collecte alors cette énergie diffusée vers le détecteur du spectromètre (Figure 13).

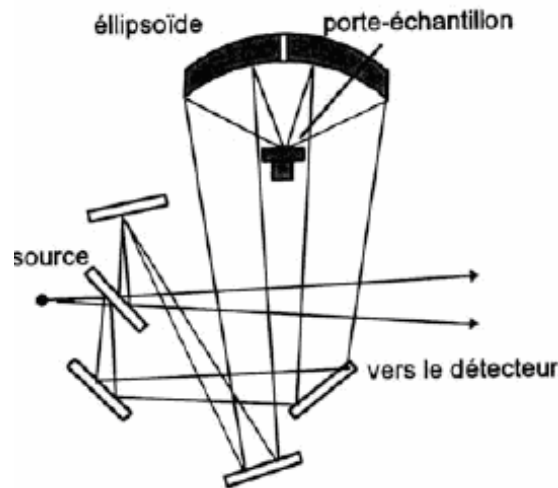
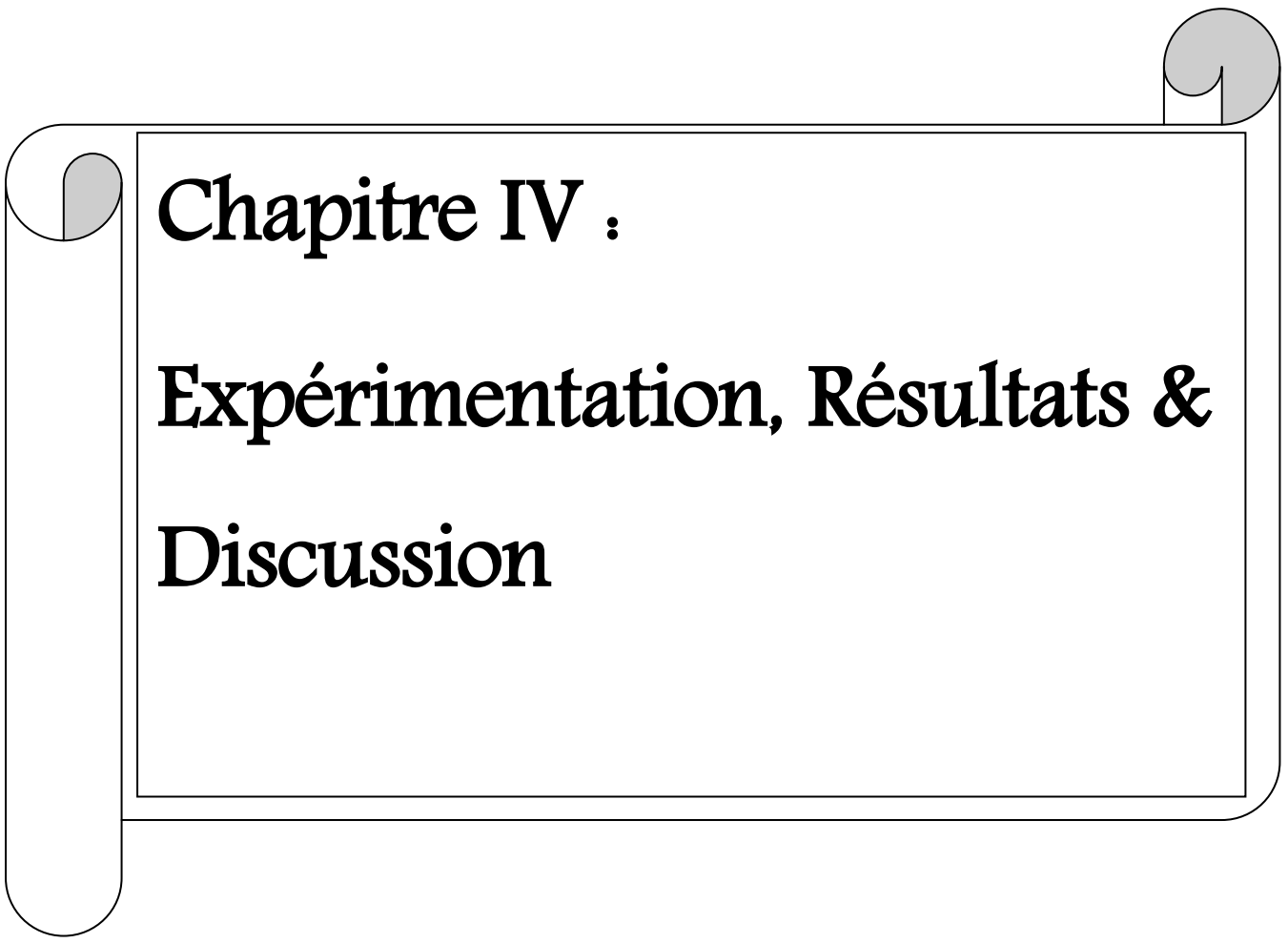


Figure 13: Principe de réflexion diffuse

Le détecteur enregistre ce faisceau infrarouge altéré par la diffusion et le transforme en interférogramme pouvant alors être traité sous la forme d'un spectre infrarouge.

Un blanc est enregistré tenant compte de la réflexion diffuse de la coupelle contenant la matrice transparente seule. La méthode de réflexion diffuse est couramment employée pour l'étude qualitative des échantillons organiques et minéraux pouvant être broyés très finement (taille des grains $\leq 10 \mu\text{m}$). Dans certains cas, la réflexion diffuse peut avantageusement remplacer le pastillage. L'échantillonnage est plus simple, on n'a pas besoin de presser.

Il existe des kits permettant d'échantillonner en réflexion diffuse des échantillons solides comme des polymères, des peintures... par simple grattage sur une surface abrasive[9].

A decorative graphic of a scroll with a light gray background and a black outline. The scroll is partially unrolled, with the top edge curved upwards. The text is centered within the unrolled portion.

Chapitre IV :

**Expérimentation, Résultats &
Discussion**

Chapitre IV :Expérimentation, Résultats & Discussion

1. Introduction

Dans cette expérience nous avons effectué une élaboration de l'isomérisation catalysée du naphthalène (C_{10})

Nous avons utilisé différents catalyseurs pour :

- ✓ Effectuer une comparaison entre l'activité catalytique de chacun d'eux en vue de la réaction de hydrochloration (addition du HCl), les catalyseurs sont : Al_2O_3 — Mo/Al_2O_3 — H_3PO_4 - $AlCl_3.6H_2O$.
- ✓ Effectuer une étude préliminaire pour examiner les conditions opératoires nécessaires pour détruire la molécule plus stable du naphthalène.

Le schéma ci-dessous représente le protocole expérimental utilisé par quelques auteurs pour le procédé de dégradation du chloro naphthalène qui est un produit toxique et même comme nous avons déjà vu dans le chapitre précédent que le naphthalène aussi peut causer des dangers plus que le chloro naphthalène en vue de son disponibilité et facile manipulation.

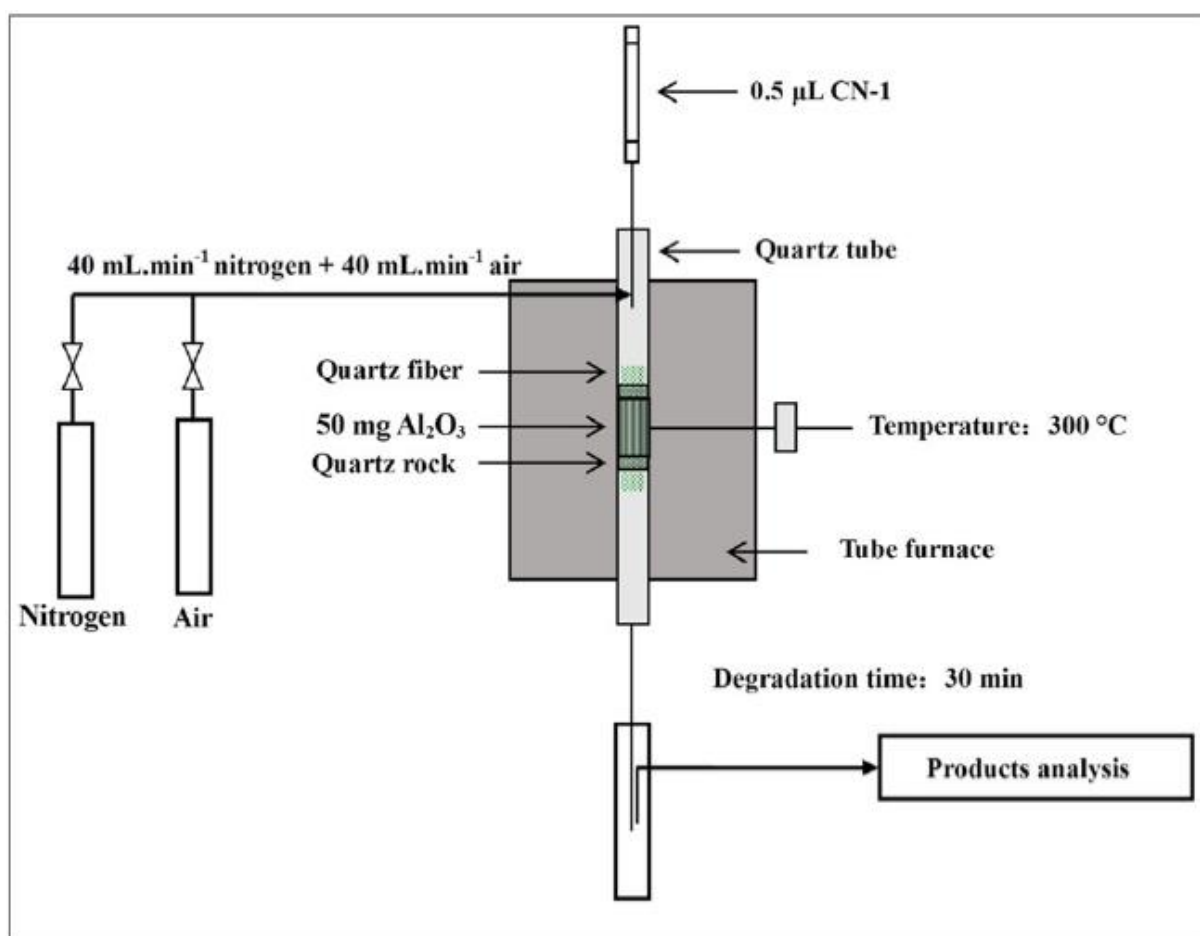


Figure 14:Protocole expérimental idéal pour réaliser la réaction[10].

Dans ce qui suit on s'intéresse par la réalisation de la réaction ci-dessous, tout en changeant à chaque fois le catalyseur :

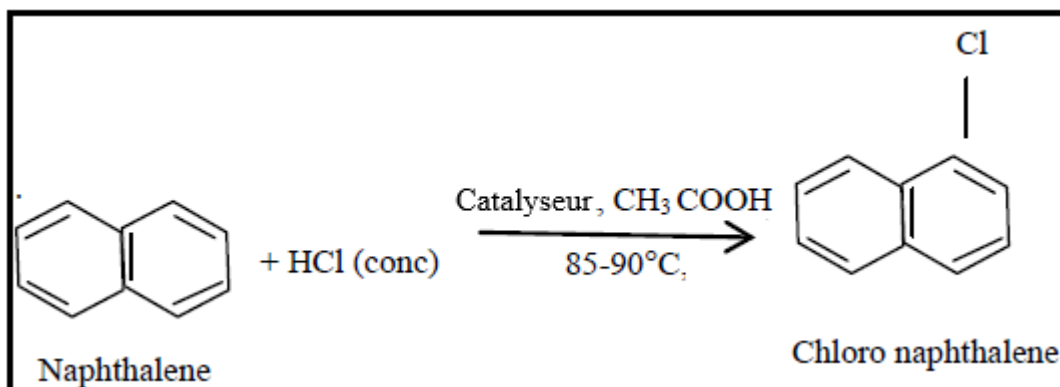


Figure 15: Hydrochloration du naphthalène

- ✓ Le seul facteur cinétique qui change est le catalyseur,
- ✓ La température reste la même pendant tous les tests
- ✓ Etmêmele temps total de la réaction.

2. Méthodologie

2.1. Produits et matériel utilisé

Les produits utilisés pendant ce travail sont :

Réactifs :

- Le naphthalène (BioChem)
- L'acide hydrochlorique très concentré (11.53M)

Catalyseurs

- L'alumine (Al_2O_3) (BioChem)
- $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (synthétisé au laboratoire par Molybdate ammonium tetra hydrate (BioChem) + L'acide oxalique (BioChem)
- Chlorures d'aluminium (Al_2Cl_3)
- L'acide nitrique très concentré

Le matériel utilisé est :

- Montage à reflux
- Four
- Etuve

- Spectrophotomètre FT-IR

2.2. Préparation des Mo/Al₂O₃

On a préparé **Mo/Al₂O₃** au niveau de laboratoire de la faculté[11] .

Matériel

Four ; Etuve ; Bécher ; Spatule ; Pompe de vapeur ; Papier filtre

Etape1

- 1- Une quantité de 50 g d'Al₂O₃ est calcinée dans le four à 550 °C pendant 8H.
- 2- 1g d'acide oxalique est dissous dans 80 ml d'eau.
- 3- On ajoute à la solution 22 g d'Al₂O₃ (déjà préparé en étape 1).
- 4- On laisse le mélange pendant 24H à la température ambiante.
- 5- Filtrer et laver plusieurs fois.
- 6- Laisser sécher à 80 °C dans l'étuve.



Figure 16: Préparation du Mo/Al₂O₃

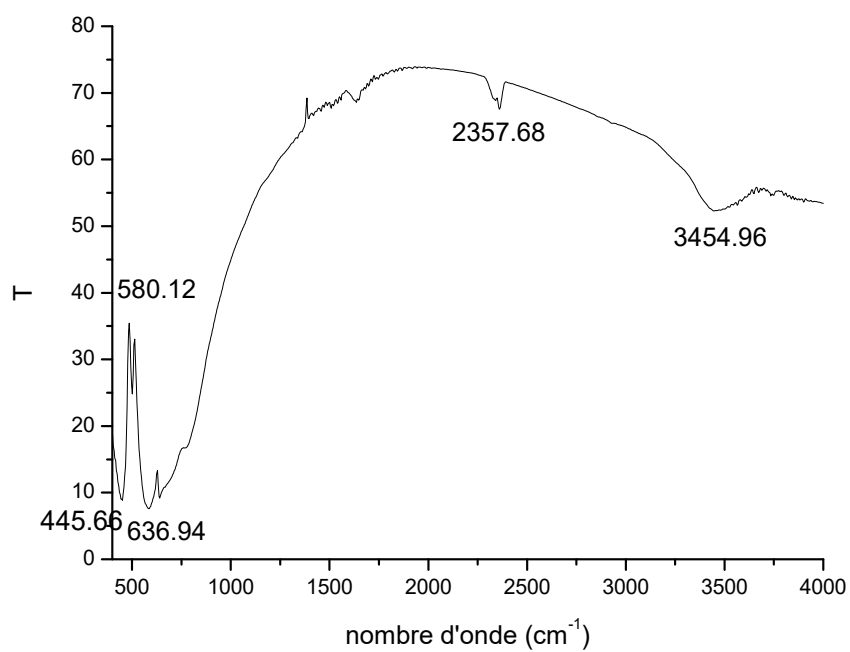
Etape 2

- 1- Quantité de 1.5g de molybdate d'ammonium tetrahydraté est dissoute dans 80 ml d'eau.
- 2- On verse la solution dans 22g d'alumine /oxalates (préparé en étape 1).
- 3- On laisse le mélange 24 H à la température ambiante.
- 4- Filtrer et laver plusieurs fois avec de l'eau distillée.

5- Laisser sécher à 80 °C dans l'étuve.

2.3. Caractérisation spectroscopique du catalyseur Mo/Al₂O₃

A fin d'étudier la qualité du catalyseur synthétisé, on a effectué une spectroscopie infra-rouge et la comparer avec des travaux antérieurs.



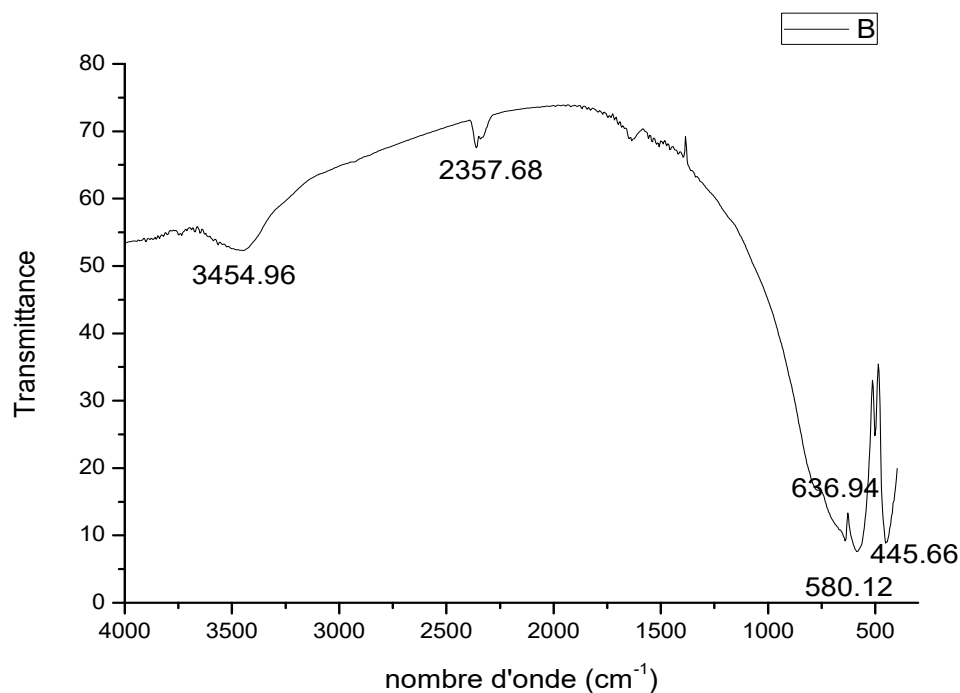


Figure 17:FT-IR du Mo/Al₂O₃

Selon Tong M. et al [11], les bandes 445.66 et 580.12 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations Mo-O et O-Mo-O, respectivement. Donc d'après ce résultat on peut dire que l'imprégnation du molybdène dans l'aluminate a été réalisée avec succès.

3. Addition du HCl dans le naphthalène

Quatre montage à reflux ont été réalisé, chaque'un d'eux contient un ballon avec deux sortie; une sortie ouverte et l'autre raccordéeà un refroidisseur. dans chaque ballon o ajoute 12.8g de naphthalène et 10ml d'HCl concentré (11.53M)(**Figure18**).

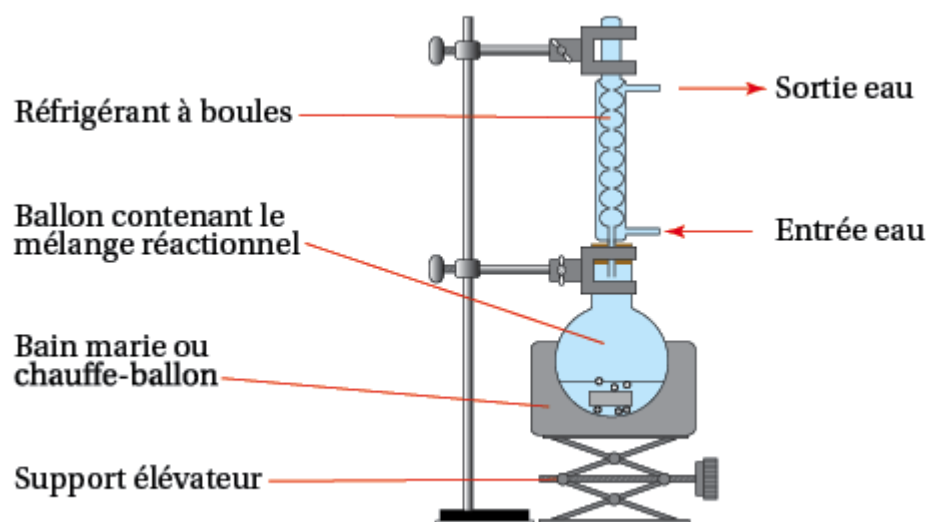


Figure 18: Montage à reflux

3.1. Echantillon témoin

TF-IR du naphthalène pur est présentée ci-dessous :

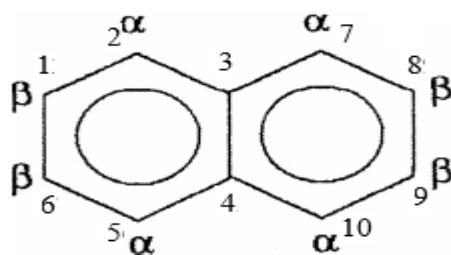


Figure 19: Désignation des atomes dans la molécule

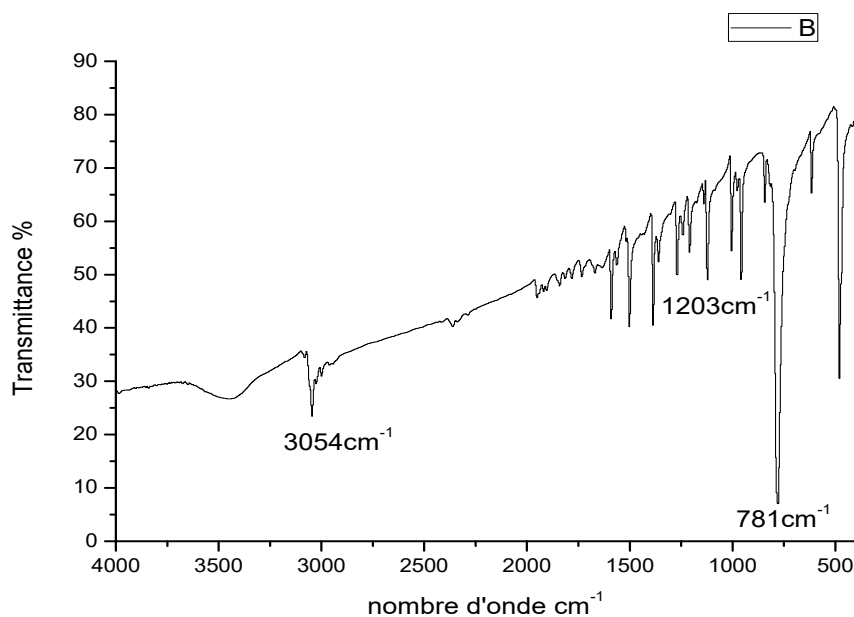


Figure 20: FT-IR du naphthalène pur

Le tableau 13 résume les piques caractéristiques du naphthalène et ses correspondances [12]

Tableau 13: Bandes caractéristiques du naphthalène

Régions	Bandes caractéristiques (cm ⁻¹)	Correspondance	Observations
2000-4000 cm ⁻¹	3054 (la plus intense)	Etirement des 8 liaisons CH	Sera légèrement augmenté après ionisation
1000-2000	1014,1125,1203,1272,1393,1496,1591	Vibrations des liaisons doubles C=C	La bande la moins intense 1203 correspond au vibration to et fro entre C ₃ et C ₄ , un grand changement d'intensité est prédit à cause de l'ionisation*.
Moins de 1000 cm ⁻¹	781 (la plus intense)	781 correspond à une liaison -CH- hors du plan de vibration ou à une agitation du -CH	

*Enlèvement d'un électron de la liaison π adoucit le collage du squelette du naphthalène que cause une intensité élevée de vibration.

En conclusion on va suivre par spectroscopie l'évolution d'intensité des bandes caractéristiques 1203 et 3054cm⁻¹ pour déterminer l'activité d'ionisation dans la molécule de naphthalène tout en détectant l'apparition des nouvelles bandes caractéristiques aux nouvelles liaisons.

3.2. Réaction en présence du catalyseur H₃PO₄

Un prélèvement a été pris après une heure de la réaction, puis chaque une demi-heure on fait un prélèvement, jusqu'à 5 échantillons. Il s'agit d'une catalyse homogène.

Les résultats de la réaction en comparaison avec le spectre témoin sont présentés ci- dessous :

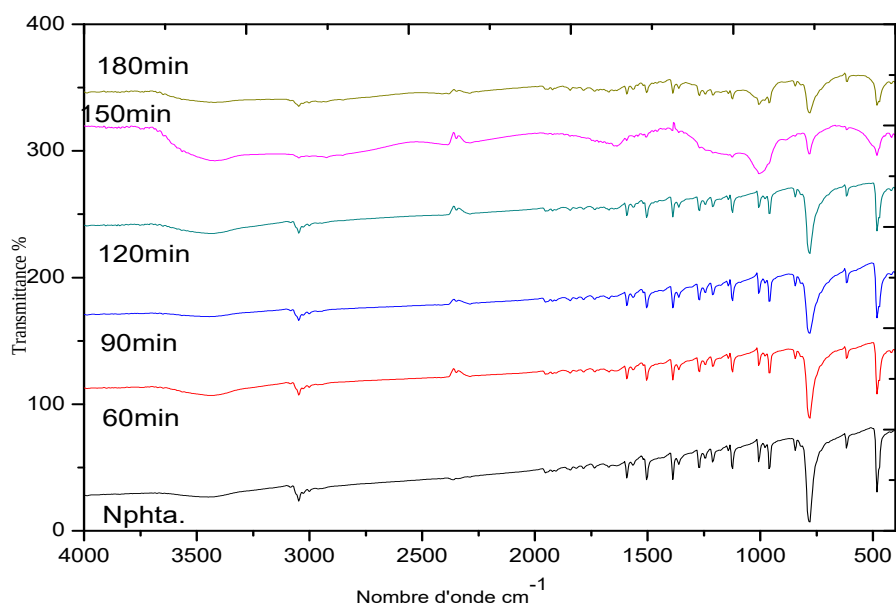


Figure 21: FT-IR du produit de la réaction à différents moments(cata. H_3PO_4)

On peut observer l'apparition d'une nouvelle bande dans presque 2300 cm^{-1} correspond probablement du produit α chloro- naphthalène [12] à partir d'une heure de réaction en présence d'acide phosphorique comme catalyseur.

Et comme déjà mentionné dans le tableau précédent :

- Une augmentation d'intensité de la bande située à 3054 cm^{-1} .
- Une augmentation d'intensité de la bande située à 1203 cm^{-1} .

Cela prouve qu'il y a une activité au niveau de la molécule.

3.3. Réaction en présence du catalyseur AlCl_3

De la même manière on suit l'évolution du spectre en fonction du temps, il s'agit d'une catalyse hétérogène.

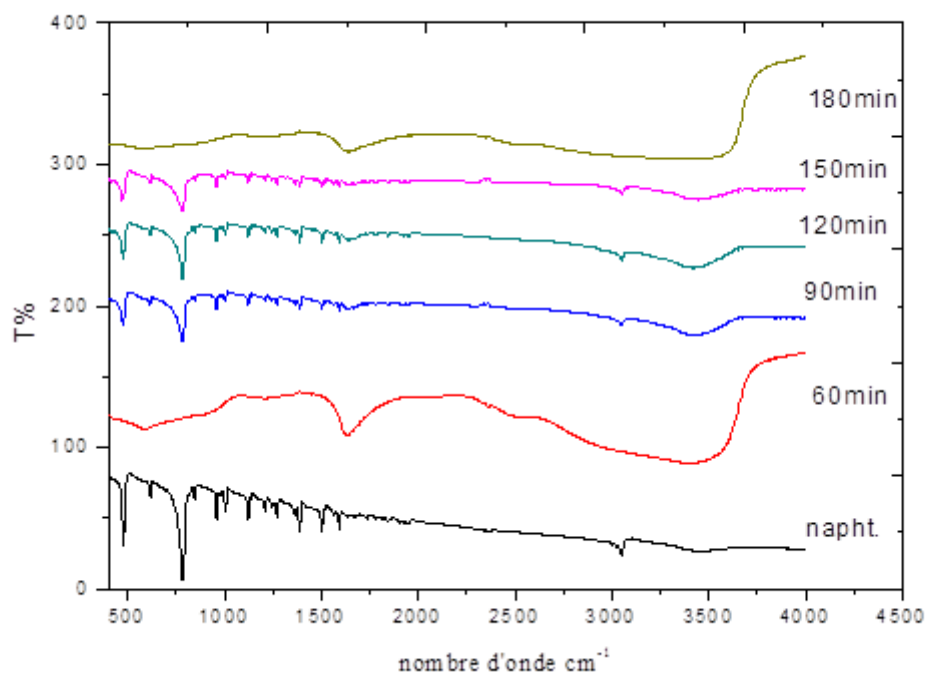


Figure 22: FT-IR pris à différents moments (cata. AlCl_3)

On a pu identifier la formation de liaison aromatique C-Cl à partir du 90 min (cata. AlCl_3), ceci à cause probablement à des fautes au cours de manipulation.

3.4. Réaction en présence du catalyseur Al_2O_3

De la même manière :

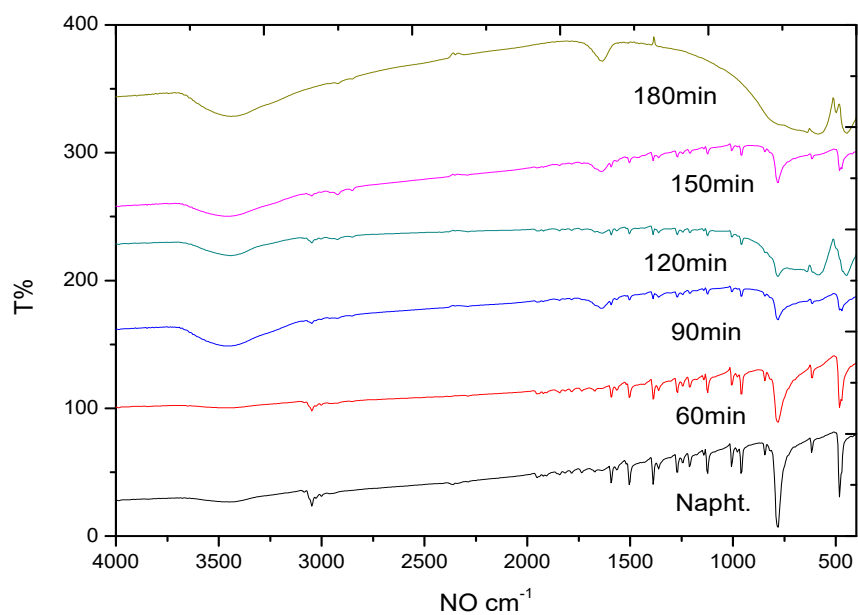


Figure23: FT-IR pris à différents moments (Al_2O_3)

Pas d'apparition remarquable de la bande caractéristique au liaison CCl.

3.5. Réaction en présence du catalyseur $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

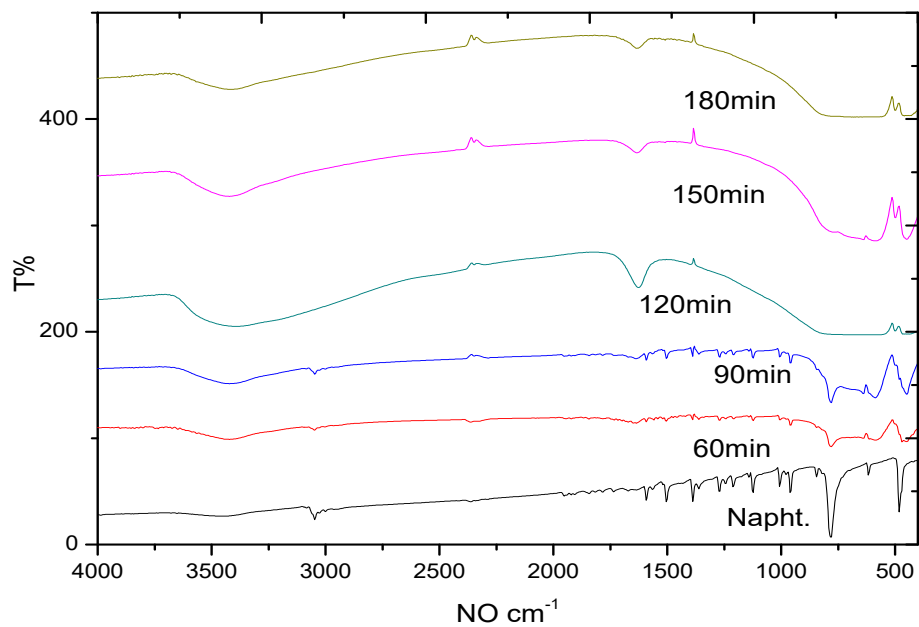


Figure24: FT-IR pris à différents moments ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$)

- Une disparition remarquable de quelques bandes caractéristique aux vibrations des liaisons -CH- et -CH accompagnée par une apparition des autres que signifie qu'il y a une certaine stabilité dans la molécules peut être due à la création d'une nouvelle molécule par ouverture de cycle à partir de **120min**.
- Lorsque nous avons imprégné le molybdène dans l'aluminate une amélioration remarquée dans l'activité catalytique d'aluminate

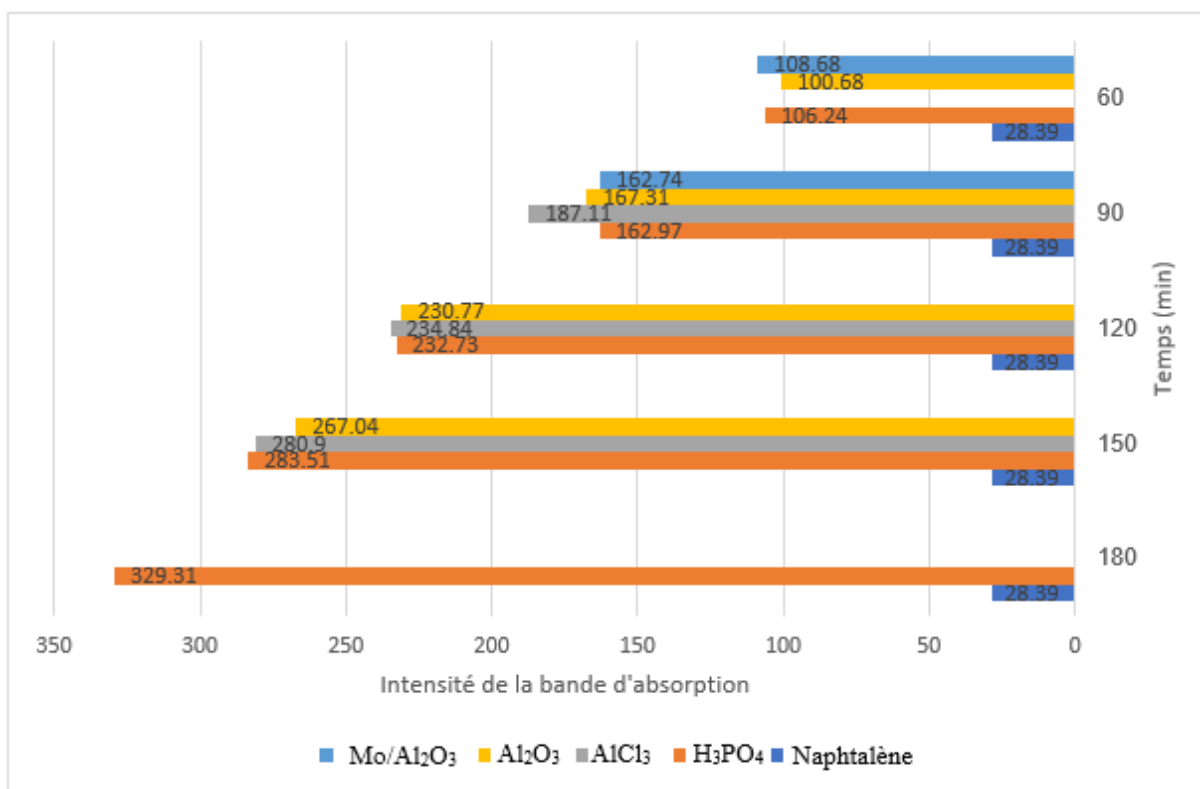


Figure 23: Ordre du pouvoir catalytique à chaque moment de prélèvement

On observe qu'on peut diviser le temps en deux domaines principaux :

❖ **De 60-150 min :**

L'ordre du pouvoir catalytique qui fait perturber la stabilité de la molécule est comme suit :



D'après les spectrogrammes le catalyseur d'aluminate imprégné par le molybdène est plus efficace dans le terme de création de la liaison CCl.

❖ **De 150-180min :**

L'ordre du pouvoir catalytique est :



Conclusion

Quelques catalyseurs tel que $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et H_3PO_4 besoin de plus de 150min de réaction pour donner des résultats en termes d'attaque de la liaison double dans le naphthalène ceci est du à l'encombrement stérique dans les deux structures, donc on peut conclure la grande stabilité de ces deux catalyseurs surtout dans les phase transitoires ou intermédiaire.

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans la perspective de réserver une place au procédé d'isomérisation dans l'industrie pétrolière et de trouver une formule permettant de valoriser les hydrocarbures aromatiques et les résidus, conformes normes internationales, afin de ne pas les jeter dans le plein air.

De ce fait, nous avons mis en application le procédé d'isomérisation au niveau du laboratoire, en proposant un catalyseur préparé localement « molybdène/aluminate », afin de mieux évaluer ses performances et comparer avec des catalyseurs.

Les résultats obtenus montrent que quelques catalyseurs tel que $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et H_3PO_4 besoin de plus de 150min de réaction pour donner des résultats en terme d'attaque de la liaison double dans le naphthalène ceci est du à l'encombrement stérique dans les deux structures, donc on peut conclure la grande stabilité de ces deux catalyseurs surtout dans les phase transitoires ou intermédiaire.

Pour avoir une bonne résultat de cette réaction à une temperature environ 90°C , il faut un temps plus que 150 min.

Par conséquent, les expériences ont montré que cette fraction de composition fortement aromatique peut être transformée en isomérât, ce qui contribuera à la réduction de la pollution atmosphérique, donc l'introduction de l'isomérât permet de satisfaire les exigences internationales et environnementales.

Les résultats ainsi obtenus nous encouragent, dans un proche avenir à réaliser une unité pilote avant de les extrapoler à l'échelle industrielle.

Références

- [1] «La découverte du pétrole(1859),» 29 12 2009. [En ligne]. Available: <http://www.histoire-pour-tous.fr/inventions/703-la-decouverte-du-petrole-1859.html>.
- [2] A. L. O. PONCE, «OMC et GOUVERNANCE,» Université Lyon 3, Lyon, 2009.
- [3] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Sous-Commission Production, Production et traitements des pétroles bruts salés, Paris: Editions Technip, 1976.
- [4] Sonatrach, Fiches informatives.
- [5] G. Rousselot, Le Pétrole, Le cavalier Bleu, p. 135.
- [6] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Dosage des hydrocarbures pétroliers (C10 à C50) dans les sols. MA. 410 – Hyd. 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2001, 13 p.
- [7] Wikiaurea, les hydrocarbures, date de creation: 20/08/2014, date d'accès: 28/04/2017. https://wiki.aurea.eu/index.php?title=Les_hydrocarbures&action=info
- [8] Bureau International du Travail, Encyclopédie de sécurité et de santé au travail, 3^e Ed. Française, PROPRIÉTÉS DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES, date d'accès: 28/04/2017
http://www.ilocis.org/fr/documents/ilo104_28.htm
- [9] Centre Léon Bérard de lutte contre le cancer, Cancer & Environnement, Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 30/06/2015 date d'accès: 28/04/2017
<http://www.cancer-environnement.fr/235-Hydrocarbures-aromatiques-polycycliques-HAP.ce.aspx>
- [10] M. Bisson, A. James, C. Hulot, N. Marescaux, M. Marlière, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (Naphtalène), I N E R I S, *DRC-10-109974-00932B, Version N°4.1 -janvier 2016*
- [11] Huijie Lu, Qianqian Li, Guijin Su, Minghui Zheng, Yuyang Zhao, Xue Miao, Yalu Liu, Xinchun Huang and Yanhui Zhao; Synthesis of three crystalline forms of the Al₂O₃ featuring rod-like fibers and their effect to gas degradation of 1-chloronaphthalene; Environmental Science: Nano.; RSC; 2017
- [12] F. MAUGE et J. C. LAVALLEY, FT-IR Study of CO Adsorption on Sulfided Mo/Al₂O₃ Unpromoted or Promoted by Metal Carbonyls: Titration of Sites, JOURNAL OF CATALYSIS 137, 69--76 (1992)

- [13] Tong M, Chen H, Yang Z, Wen R, The effect of Zn-Al-hydrotalcites composited with calcium stearate and β -diketone on the thermal stability of PVC, Int J Mol Sci (2011).
- [14] Alka Srivastava et V. B. Singh, Theoretical and experimental studies of vibrational spectra of naphthalene and its cations, Indian Journal of Pure & applied Physics, 45 pp 714-720(2015)
- [15] NIST, 1-chloronaphtalène, 2016, Date d'accès: 17/05/2017.

RESUME

Dans ce travail un suivi spectroscopique et cinétique d'isomérisation par addition de HCl au naphthalène de structure plus stable et rigide. La réaction a été réalisée à une température fixe environ de 90°C tout en changeant le catalyseur et le domaine du temps qui se varie entre une heure et 3 heures. Les résultats montrent que les catalyseurs sont divisés en 2 domaines du pouvoir et une étude avec une gamme plus large du temps et température plus élevée sera nécessaire.

Mots clés: Isomérisation, Naphthalène, FT-IR, catalyseur

ملخص

قمنا في هذا العمل بمتابعة طيفية حركية لتفاعل الأزمرة بإضافة حمض الكلوريدريك إلى النفطلان ذو البنية الثابتة والصلبة. التفاعل تم إنجازه في درجة حرارة ثابتة حوالي 90 درجة مئوية ونغير في كل مرة المحفز والمجال الزمني للتفاعل ، بين ساعة وثلاث ساعات. النتائج المحصل عليها أظهرت أن المحفزات يمكن تقسيم فعاليتها إلى صنفين زمنيين . تحتاج هذه الدراسة إلى دراسة تكميلية بشروط مجال زمني أوسع وحرارة أعلى.

الكلمات المفتاحية: الأزمرة، نفطلان، المطيافية تحت الحمراء، المحفز.