

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE M'HAMED BOUGUARA



FACULTE DES SCIENCES

Département de Chimie

Domaine : Science de Matière

Spécialité : Chimie et Environnement

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de MASTER

Thème

**Mise en point de l'oxydésulfuration
extractive du diesel assistée par microonde**

Présentées Par :

Zemit Hanane.

Lallam Sounya.

Soutenu publiquement le : 01/06/2017.

Devant le jury :

M. LEKBIR Choukri Président UMBB.

M. BEDOUDE Karim Examineur UMBB.

M. AUDJIT Farid Examineur UMBB.

M^{me}. HAMMADOU Souad Promotrice UMBB.

Année Universitaire : 2016 /2017

A mes chers parents

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et mon considération pour les sacrifices qu'ils m'ont consentis pour mon instruction et bien être. « Que Dieu vous garde ».

A mes chers frères

Ali et Brahim

A mes chères sœurs

Amira et la petite adorable Roumaïssa.

A ma grande mère et grand-père

A tous mes professeurs

A qui je deviens tout respect et hommage d'avoir contribué à ma solide formation.

A tous mes amis

Pour leur aide et leur soutien moral durant l'élaboration du travail de fin d'étude, ma chère binôme Hanane, Nora, Aziz, Nour Eddine, Hayet, Sarah, Chanaz, Linda.

A tous ceux qui nous sont très chers et qu'on a omis de citer.

Je dédie ce travail à

A ma mère et, mon père

Aucun mot ne serait témoigné de grands égards de mes parents

Je souhaite que Dieu les préserve, je leur souhaite une longue Vie pleine de santé et de bonheur.

A mes frères Achour, Billel, Samir

Pour leurs temps d'avoir à supporté ma vie et mon travail.

A mes sœurs Nassima et Samiha

Pour sa patience, son soutien, son affection et ces encouragements.

A mes nièces merieme et soumia

Une spéciale dédicace à ma chère amie Nora

Qui m'a encouragée et me soutienne au long de travaille de mémoire. .

*Mes plus sincère remerciements a ma chère binôme sounya, mes collègues : **Nour Eddine, Aziz, Sarah, Hayet, chanaz et Linda** Pour m'avoir aidé ou tout simplement écouté.*

A tous ceux qui nous sont très chers et qu'on a omis de citer.

HANANE

Remerciements

*Mes remerciements, avant tous, à mon DIEU « **ALLAH** » tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a données durant ces longues années d'études afin que nous arrivons à ce stade.*

Ce travail est réalisé au laboratoire de la faculté des sciences au département de chimie dirigé par Mdm hammadou

*En tout premier lieu je tiens à remercier ma promotrice madame **HAMADOU Souad** qui m'a formée pendant mon mémoire. Sans elle ce travail n'aurait pas été possible. Merci beaucoup pour la confiance que vous m'avez accordée ainsi que pour vos encouragements qui nous ont aidées à mener à bien mon projet.*

J'adresse mes remerciements les plus vifs aux membres de jurys : le docteur Elkbir Chokri D'avoir accepté de présider ce jury, ainsi que monsieur Bedoud karim et monsieur Aoudjit Faride que nous remercions pour l'itéré qu'ils portent à nos travaux en acceptant de faire partie de jurys

Nous remercions chaleureusement mes enseignants pour leur accueil et soutien, permanent. Les techniciens de laboratoire de département de chimie Samira, Ratiba, Farida et Karim Sans oublier mes collègues de promo pour tous les moments agréables partagés ensemble.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES.

LISTE DES TABLEAUX .

ABREVIATIONS.

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 1

CHAPITRE I : GÉNÉRALITES SUR LE PÉTROLE ET LE RAFFINAGE.

I.1) Introduction	3
I.2) généralité sur le pétrole	3
2.1) les principales familles d'hydrocarbures	4
I.2.2) Composés Soufrés	4
I.2.3) Composés Azotés	5
<u>I.2.4)</u>	<u>Composés</u> 5
<u>Oxygènes.....</u>	
I.2.5) composés organométalliques	5
I.3) Traitement du pétrole	6
I.3.1) Traitement.....	6
I.3.2) Séparation	6

I.3.3) Conversion	7
I.3.4) Formulation et mélange	7
I.3.5) Opérations de raffinage auxiliaires	7
I.4) Produits de raffinage	7
I.4.1) Les combustibles et carburants.....	7
I.4.2) Les matières premières pétrochimiques	8
I.4.3) Les lubrifiants et les graisses	8
I.4.4) Les produits spéciaux	8

**CHAPITRE II : CARACTERISTIQUES ET SPESIFICATION DE
DIESEL.**

II.1) Introduction	10
II.2) Généralités sur le diesel	10
II.2.1) Composition chimique du gasoil	11
II.2.2) familles de gazole	11
II.2.3) Types des aromatiques présents dans le gasoil	12
II.2.4) Composés soufrés présentes dans le gasoil	13
II.3) caractéristiques physico-chimiques	15
II.3.1) La masse volumique	15
II.3.2) la viscosité	15

II.3.3) Température limite de filtrabilité	15
II.3.4) Courbe de distillation	15
II.3.5) Le point de trouble	16
II.3.6) Le point d'écoulement	16
II.3.7) Indice de cétane	16
II.3.8) Teneur en cendres	16
II.3.9) Pouvoir calorifique	16
II.3.10) Teneur en soufre.....	17
II.4) Formulation du gasoil	18
II.5) Les impacts du soufre	20
II.5.1) Les impacts sur le traitement	20
II.5.2) Les impacts sur l'utilisation des carburants.....	20
II.5.3) Les impacts sur le stockage.....	20
II.6) Les impacts de dioxyde de soufre	20
II.6.1) Les effets sur la santé.....	21
II.6.2) Les effets sur l'environnement.....	21
II.7) Réglementation de la teneur en soufre.....	21
II.8) Production et Consommation algérienne du carburant diesel.....	22
II.9) Transport routier et pollution en Algérie	23

CHAPITRE III : PROCÉDES DE LA DESULFURATION

DU DIESEL.

III.1) Introduction	25
III.2) Avantages des carburants désulfurés pour l'environnement.....	25
III.3) Classification et caractérisation des procédés de désulfuration du diesel	25
III.3.1) Procédés d'hydrodésulfuration de diesel (HDS).....	25
III.3.1.1) Mécanismes, cinétique et réactivité en hydrotraitement.....	26
III.3.2) Procédés alternatifs à l'hydrodésulfuration.....	28
III.3.2.1) La désulfuration oxydative (ODS)	28
III.3.2.2) Caractérisation du procédé ODS	29
III.4) Les agents oxydants	29
III.5) Les systèmes oxydative basés sur H ₂ O ₂	30
III.6) Désulfuration par les liquides ioniques	31
III.6.1) La désulfuration en présence des liquides ioniques de Broinsted type de pyridinium	33
III.7) Technologie de la désulfuration	34
III.7.1) La désulfuration oxydative par radiations ultrasoniques	34
III.7.2) La désulfuration photocatalytique	34
III.7.3) La désulfuration oxydative assisté par radiations microondes	34

CHAPITRE IV : PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET METHODES ANALYTIQUES

IV.1) Introduction	36
IV.2) Problématiques	36

IV.3) Présentation de lieu de stage	37
IV.4) Démarche globale de l'étude	38
IV.5) Etude expérimentale	39
IV.5.1) Réactifs.....	39
IV.5.2) Matériels	39
IV.6) Les Protocoles opératoires	40
IV.6.1) Extraction des composés aromatiques présents dans le diesel par solvants polaires.....	40
IV.6.2) préparation des liquides ioniques.....	41
IV.6.2.1) calcul de l'acidité des deux liquides ioniques.....	42
IV.6.2.2) mesure de viscosité des liquides ioniques	42
IV.6.3) Appareillage et Protocole opératoire de l'oxydésulfuration conventionnelle	43
IV.6.4) Appareillage et protocole de l'oxydésulfuration assistée par microonde	44
IV.6.5) Régénération des catalyseurs	45
IV.6.5) Méthodes de caractérisation et d'identification	45
IV.6.6.1) La couleur	45
IV.6.6.2) La viscosité	46
IV.6.6.3) La densité	47
IV.6.6.4) point d'éclair	47
IV.6.6.5) point d'écoulement.....	48

IV.6.6.7) Distillation ASTM 86	49
IV.6.6.8) Teneur en eau	49
IV.6.6.9) Teneur en cendre	50
IV.6.6.10) Teneur en soufre	51
IV.6.6.11) Indice de réfraction	51
IV.6.7) Distillation Fractionnée TBP	52
IV.7) Méthode d'analyse	53
IV.7.1) Infra-Rouge	53
IV.7.3) CG-MS : Chromatographie en phase gazeuse et Spectrométrie de masse.	53
IV.7.2) UV-visibe	56

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1) Propriétés physico-chimiques de diesel Algérien utilisé.....	57
V.2) Identification des composés aromatiques et soufrés dans le gasoil Algérien.....	58
V.3) Synthèse des liquides ioniques.....	62
V3.1) Caractéristique de liquide ionique.....	62
3.2) étapes de synthèse des liquides ioniques.....	62
V.3.3) Détermination de l'acidité des deux liquides ioniques par spectroscopie UV-visible.....	63
V.4) Oxydation conventionnelle	65
V.5) Oxydésulfuration assisté par microonde.....	65

V.5.1) Influence de la nature d'oxydant sur l'oxydésulfuration MW.....	66
V.5.2) Optimisation des paramètres d'oxydésulfuration assistée par microonde en présence des oxydants H ₂ SO ₄ /HNO ₃ en milieu liquide ioniques.....	67
V.5.2.1) Influence de la quantité de H ₂ SO ₄ sur l'oxydésulfuration.....	67
V.5.2.2) Influence de la quantité d'oxydant HNO ₃ sur l'oxydésulfuration....	68
V.5.2.3) Influence de rapport V _{Gasoil} /V _{IL} sur l'oxydésulfuration.....	69
V.5.2.4) Influence de la puissance d'irradiation microonde sur l'oxydésulfuration.....	71
V.5.2.5) Influence du temps de désulfuration sur l'oxydésulfuration	72
V.5.2.6) Influence de température sur l'oxydésulfuration.....	73
V. 6) L'oxydésulfuration assistée par micro-onde en utilisant les liquides ioniques N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate et N-carboxyméthyl 3-picolinium hydrosulfate.....	75
V.7) régénération des liquides ioniques.....	77
CONCLUSIN GENRALE.....	81

LISTES DES FIGURES

Figure II.1 :	Profile générale de diésel par analyse GC-MS.....	11
Figure II.2 :	Chromatogrammes GC-FPD d'essence commerciale, de carburéacteur et diesel.....	14
Figure II.3 :	La courbe de distillation ASTM D86.....	15
Figure II.4 :	Les limites de teneur en soufre dans le diesel.....	22
Figure II.5 :	Répartition du parc automobile algérien selon les tranches d'âge du véhicule arrêtée au 31/12/98.....	24
Figure III.1	Spectre GC-FPD montrant la réactivité des divers composés de soufre dans le gasoil traité par HDS.....	26
Figure III.2	Schéma global d'une désulfuration oxydative.....	28
Figure III.3	oxydésulfuration catalytique en présence des ILs et H ₂ O ₂	32
Figure III.4	l'oxydésulfuration extractive en utilisant [CH ₂ COOHPy][HSO ₄]....	33
Figure IV.1	démarche global d travail	38
Figure IV.2	les différentes étapes d'extraction des HAP à partir de diesel pur.....	40
Figure IV.3	Synthèse des liquides ioniques sous radiation microondes.....	41
Figure IV.4	viscosimètre manuelle (HVU 40).....	43
Figure IV.5	L'oxydation conventionnelle.....	44
Figure IV.6	L'oxydésulfuration assiste par microonde du diesel.....	44
Figure IV.7	Colorimètre - ASTM colore scale.....	46

Figure IV.8	viscosimètre (HVU 490)	46
Figure IV.10 :	Densimètre (DMA 48).....	47
Figure IV.11 :	Détermination de point d'éclair (NPM-450 NORMALAB).....	48
Figure IV.12 :	Détermination de point d'écoulement « LINETRONIC TECHNOLOGIES à programme Lintech ».....	48
Figure IV.13 :	Dispositif de la distillation automatique (NDI450) ASTM 86 avec logiciel ADU5	49
Figure IV.14 :	Montage expérimental pour la détermination de la teneur en eau.....	50
Figure IV.15 :	four a moufle à 1000°C de modèle NORMALAB.....	50
Figure IV.16 :	Spectromètre a RX (HORIBA. sulfure in-oil analyseur).....	51
Figure IV.17 :	la boite utilisée dans le spectromètre analyseur de soufre.....	51
Figure IV.18 :	représente le réfractomètre OPTCA.....	52
Figure IV.19 :	Montage de distillation TBP.....	52
FigureIV.20 :	Spectromètre IFTR (model JASCO IFTR-4100).....	53
FigureIV.21 :	Pastieuse utilisé pour la construction des pastie de KBr pour l'analyse IFTIR.....	53
Figure IV.22:	le Chromatographe en phase gazeuse couple a un spectromètre de masse GC-MS. De modèle TURBO-MASSE.....	55
Figure IV.23 :	Spectromètre UV-visible (modèl thermo – évolution281).....	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Structure de composés hydrocarbonés présents dans les produits pétroliers.....	4
Tableau I.2	Structure de composés azotés présents dans les produits pétroliers.....	4
Tableau I.3	Structure de composés azotés présents dans les produits pétroliers.....	5
Tableau I.4	Structure de composés métalliques présents dans les produits pétroliers.....	6
Tableau I.5	Structure de composés métalliques présents dans les produits pétroliers.....	6
Tableau I.6	Caractéristiques des certains carburants produisent lors de raffinage de	8

	Pétrole et leurs domaines d'application.....	
Tableau II.1	Propriétés des gasoils SRGO, LCO et CGO.....	12
Tableau II.2	Exemple de composition par famille chimiques d'un gazole Commercial. Analyse par spectrométrie de masse des polluants émis à l'échappement.....	13
Tableau II.3	Pouvoirs calorifiques massique et volumique de différents types de Carburants (valeurs moyennes).....	16
Tableau II.4	Les caractéristiques moyennes de diesel	17
Tableau II.5	Caractéristiques de quelques bases utilisables pour la formulation du gazole.....	19
Tableau II.6	Evolution de la production du gasoil de 2009 à 2012.....	23
Tableau III.1	Conditions opératoires typiques du procédé d'HDS industriel.....	26
Tableau III.2	Typiques des composés organo-sulfurés et leur parcours d'hydrotraitement.....	27
Tableau III.3	Certains travaux réalisés sur la désulfuration oxydative sur les charges réelles et modèles à la présence de H ₂ O ₂	31
Tableau III.3	Certains travaux réalisés pour l'ODS de diesel et des charges modèles	32
Tableau IV. 1	Évolution des normes européennes sur la teneur (en ppm/ poids) de soufre dans l'essence et le diesel.....	36
Tableau V.1 :	Les caractéristiques physico chimique de diesel.....	57
Tableau V.2 :	Temps de rétention des alcanes présent dans le diesel pur.....	59

Tableau V.3:	Les composés aromatiques présents dans le diesel pur.....	59
Tableau V.4 :	Les composés aromatiques présents dans l'extrait de diesel.....	61
Tableau V.5 :	Les densités et viscosités des LI à base de picoline et pyridine.....	62
Tableau. V.6:	Calcul et comparaison des fonctions de Hammett des liquides ioniques dans le méthanol.....	64
Tableau V.7 :	Caractéristiques de diesel après oxydation conventionnelle par les deux LIs	65
Tableau V.8:	Caractéristiques du diesel après oxydation assisté par micro-onde.....	66
Tableau V.9 :	Caractéristiques du diesel après optimisation de volume de H ₂ O ₂	66
Tableau V.10 :	Influence de l'oxydant H ₂ SO ₄ sur l'oxydésulfuration.....	68
Tableau V.11 :	Caractéristiques du diesel après optimisation de la concentration de [HNO ₃].....	68
Tableau V.12 :	Caractéristiques du diesel après optimisation du volume de LI.....	70
Tableau V.13 :	Caractéristiques du diesel après optimisation de la puissance microonde	71
Tableau V.14:	Caractéristiques du diesel après optimisation du temps.....	72
Tableau V.15:	Caractéristiques du diesel après optimisation de la température.....	73
Tableau V.16:	Les fractions du diesel obtenue après distillation TBP.....	75
Tableau V.17 :	Oxydésulfuration avec liquide ionique N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate.....	75
Tableau V. 18:	Oxydésulfuration en présence de liquide ionique N-carboxyméthyl 3-picolinium hydrosulfate.....	76

Tableau V.19 :	Taux de désulfuration après la régénération des liquides ioniques...	77
Tableau V.20:	Les paraffines présentes dans le diesel après traitement.....	79
Tableau V.21 :	Les aromatiques du diesel après traitement.....	79
Tableau V.22 :	Les caractéristiques physico chimique de diesel après l'oxydésulfuration.....	80

Liste des abréviations

ASTM : American Sossiety for Testing and Materiels.

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfié.

ISO : Organisation for Standerdisation.

FOD : Fuels Domestique.

PCI : Pouvoir Calorifique Inferieur.

PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur.

PCIm : Pouvoir Calorifique Inferieur Massique.

PCIV : Pouvoir Calorifique Inferieur Volumique.

LCO : Light Cycle Oil.

SRGO : Straight Run Gas Oil.

CGO : Coker Gaz Oil.

TLF : Température Limite de Filtrabilité.

CE : Comité Européenne.

PRC : Potentiel de Réchauffement Global.

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique.

MT : Million Tonne.

PPM : Partie Par Million.

BT : Benzothiophène.

DBT : di benzène thiophène.

MDBT : méthyldibenzothiophène.

DMDBT : diméthyldibenzothiophène.

PBT : Para-Benzothiophène.

BNT : Benzo Nitro thiophène

PT : Para-thiophène.

ppm -M : partie par million en masse.

COV : composes organiques volatile.

FCC : Fluid Catalytic Cracking.

H/C : rapport d'hydrogénation.

HDS : hydro désulfuration.

RAK : raffinerie de Skikda.

RA1Z : raffinerie d'Arzew.

RA1G : raffinerie d'Alger.

RHM1 : raffinerie de Hassi Massoud.

RAFF : raffinerie d'Adrar.

APE : Agence de Protection de l'Environnement.

ODS : Oxydésulfuration.

BDS : désulfuration biologique

DSD : désulfuration direct

HYD : hydrogénation

TS : silicate de titane.

BtL : Biomass to Liquid.

GtL : Gas to Liquid .

H₂O₂ : peroxyde d'hydrogène

IL : liquide ionique.

IL₁ : N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate.

IL₂ : N-carboxyméthyl 3-picolinium hydrosulfate.

2Na₂CO₃.3H₂O₂ : percarbonate de sodium.

CrO₃ : le trioxyde de chrome.

ClO⁻ : ion hypochlorite.

N₂O : le protoxyde d'azote .

NaBO₃ : le perborate de sodium.

Ag₂O : l'oxyde d'argent.

OsO₄ : le tétroxyde d'osmium.

H₂SO₄ : l'acide sulfurique.

HNO₃ : L'acide nitrique.

H₂S₂O₈ : l'acide peroxydisulfurique :

SiO₂ : dioxyde de silicium.

(TS)_x : silicate de Titane.

[BMIM][PF₆] : 1-Butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.

[EMIM][BF₄] : 1-Ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.

[BMIM][MeSO₄] : 1-butyl-3 methylimidazolium methylsulfate..

[BMIM][AlCl₄] : 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrachloroaluminate.

[BMIM][OcSO₄] : 1-butyl-3-methylimidazolium octylsulfate.

[OMIM]PF₆ : 1-Methyl-3-octylimidazolium hexafluorophosphate.

[BMIM]TA : 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate.

[OMIM]TA : 1-Methyl-3-octylimidazolium tetrafluoroborate.

GC-FID : chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

EMIM]DEP : 1-Ethyl-3-methylimidazolium diethyl phosphate.

[CH₂COOHPy][HSO₄] : carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate.

[(CH₂)₂COOHPy][HSO₄] : N-carboxyméthyl 3-picolinium hydrosulfate.

4,6-DMDBT : 4,6-diméthylbenzothiophène.

UV : spectroscopie ultraviolet-visible.

IFTR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

TND : teneur non déterminé.

INTRODUCTION GENERALE:

La production et la consommation mondiale de pétrole brut atteindra les 10,5 milliards de tonnes en 2013[1]. L'industrie pétrolière génère des échanges commerciaux importants à l'échelle mondiale et présentent un enjeu économique considérable.

Les coupes pétrolières sont obtenues après distillation atmosphérique du pétrole : gaz, essences, coupes intermédiaires – kérosène, gazole – et coupes lourdes – distillat et résidu sous vide. Les rendements de ces coupes sont variables en fonction de la provenance du pétrole.

L'utilisation intensive des carburants d'origine fossile entraîne en outre de nombreux problèmes d'ordre écologique avec des graves conséquences sur l'environnement tels que : les pluies acides, l'effet de serre...etc. Alors, une réduction majeure des émissions de SO_x est maintenant considérée comme une priorité dans le monde entier. Selon les normes et les législations de l'Union Européenne, la teneur en soufre total exigé soit comprise entre 10 et 15 ppm dans la coupe du gasoil. [2]

A l'échelle industrielle, les procédés du raffinage et d'élimination des composés soufrés sont connus par l'hydrodésulfuration conventionnelle et avancée [3]. Ces procédés catalytiques, présentent des inconvénients et des limites touchant la grande consommation du gaz d'hydrogène, hautes températures, hautes pressions ce qui le rend très coûteux.

Plusieurs technologies alternatives sont apparues afin de répondre à ces préoccupations économiques et environnementales tels que : la bio désulfuration, l'extraction, les procédés d'adsorption ainsi que la désulfuration oxydative. [4]

La désulfuration oxydative (DSO) avec ses différentes options a présenté des avantages prometteurs en qualité de conditions de fonctionnement : basses températures et pressions, la non consommation d'hydrogène,...etc.

Ce travail de fin d'étude proposé d'étudier le procédé de désulfuration oxydative d'un carburant diesel sous irradiation microonde en présence des liquides ioniques.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres :

- les trois premiers chapitres sont consacrés à l'étude bibliographique.
 - ❖ Le 1^{er} chapitre ; présentée la description physico-chimique du pétrole, les procédées de raffinage, et les déférentes dérivés qu'on en tire.
 - ❖ Le 2^{eme} chapitre ; traite les compositions, la consommation, la production et les caractéristiques physico-chimiques de diesel ; ainsi que les impacts génèrent de la combustion du diesel sur l'environnement et la santé.
 - ❖ Le 3^{eme} chapitre ; a fait l'objet d'étudier les procédés de désulfuration du diesel (HDS ; ODS ; BDS ; adsorption extraction).
- Les derniers chapitres portes sur l'étude expérimentale et les méthodes analytiques ainsi que les résultats obtenus. Le suivi qualitatif à été effectué par les techniques UV-visible, IFTIR et GC/MS sur une colonne capillaire.

CHAPITRE I : GÉNÉRALITES SUR LE PÉTROLE ET LE RAFFINAGE

I.1) Introduction :

L'industrie pétrolière est l'un des plus gros marchés mondiaux en raison de l'usage quotidien dont fait la société moderne du pétrole. On retrouve partout des produits fabriqués avec du pétrole ou ses dérivés, que ce soit des plastiques, des cosmétiques, ou des carburants. [5].

Depuis sa découverte, ainsi que son importance, plusieurs savants se sont penchés sur le problème de l'origine de cette source d'énergie. Pour cela des nombreuses théories étaient émises, mais seules deux d'entre elles étaient prises en considération. La première, celle de l'origine minérale défendue autre fois par de notable savants tels que MOISSAN et SABATIER. Quant à la deuxième, la vraisemblable aujourd'hui, défendue autrefois par ENGLER et HOFER. En effet, ces deux savants ont réussi à obtenir au laboratoire des hydrocarbures à partir des végétaux et des poissons, ce qui a permis d'expliquer l'élaboration des immenses nappes de pétrole. [6]

Dans ce chapitre on présentera une description générale des propriétés physico-chimiques du pétrole, ainsi que les procédés du raffinage.

I.2) généralité sur le pétrole :

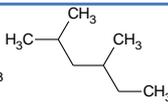
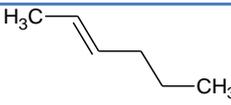
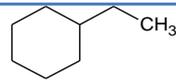
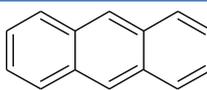
Le pétrole est un milieu complexe riche en carbone et en hydrogène (87 % de carbone et 14% de hydrogène), comportent environ 10^5 à 10^6 molécules différentes, très majoritairement des hydrocarbures appartenant à des familles comme celles des paraffines, naphthènes et aromatiques. [7]

On trouve aussi d'autres éléments, qui sont plus au moins nocifs dans le traitement de brut ou lors de l'utilisation des fractions pétrolières finies. Ces éléments sont : l'oxygène (0,05-1,5%) le soufre (0,1%-8%), et l'azote (au total jusqu'à 0,02 à 2,5%) sous forme des composés. Aussi, on a pu détecter par l'analyse des cendres du pétrole la présence d'autres composés tels que : Cl, I, P, As, Si, Na, Fer... [8]

I.2.1) Les principales familles d'hydrocarbures :

Une distinction des hydrocarbures par familles chimiques peut-être effectuée en fonction du degré d'insaturations de la structure des molécules (tableau I.1).

Tableau I.1 : Structure de composés hydrocarbonés présents dans les produits pétroliers.

Familles	N-paraffines	Iso-paraffines	Oléfines	Naphtènes	Aromatiques
Formules	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-8k}
Exemples					

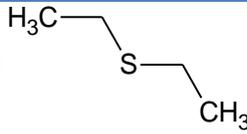
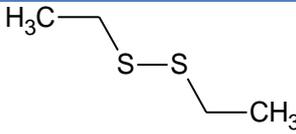
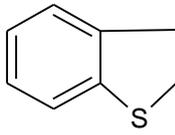
n : nombre d'atomes de carbones

k : nombre d'insaturations [9]

I.2.2) Les composés Soufrés :

Le soufre est l'hétéroatome le plus répandus dans le pétrole brut, sa concentration peut aller de 0.1% à 8% en poids, cette teneur est d'ailleurs corrélé avec la densité du brut donc sa qualité [8], Les composés soufrés présents dans les produits pétroliers appartiennent à différentes familles chimiques comme le montre le Tableau I.2.

Tableau I.2 : Structure de composés soufrés présents dans les produits pétroliers. [9]

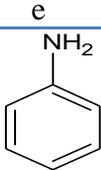
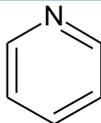
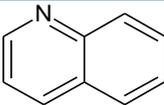
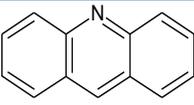
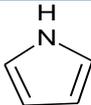
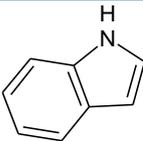
Familles	Mercaptans	Sulfures	Disulfures	Benzothiophène s
Exemples				

Les composés soufrés sont à l'origine de pollution atmosphérique (SO_x) et de la désactivation de certains catalyseurs utilisés notamment en procédés de raffinage ou dans les pots catalytiques. Les spécifications européennes régissant la teneur maximale en soufre dans les carburants sont d'ailleurs régulièrement abaissées. [8]

I.2.3) Les composés Azotés :

Les composés azotés sont essentiellement présents dans les fractions lourdes, en plus faible quantité que les composés soufrés. Ils se distinguent essentiellement suivant leur caractère neutre ou basique [8], leur teneur varié de 0.02 à 2.5 % en poids [10], appartenant à différentes famille comme le montre le tableau I.3.

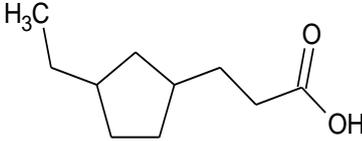
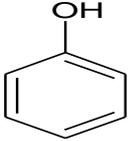
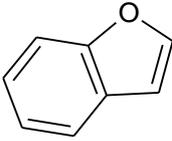
Tableau I.3 : Structure de composés azotés présents dans les produits pétroliers. [9]

familles	Dérivés basiques			Dérivés neutres		
	Anilin	pyridine	quinoléine	acridine	pyrrole	Indole
Exemples						

I.2.4) Les composés Oxygènes :

Le brut contient généralement peu d'oxygène environ de 0.05 à 1.5% en poids, mais il joue un rôle non négligeable, en particulier il est responsable de l'acidité de pétrole, on le trouve sous forme d'acide naphténiq R-COOH ou homologue du phénol. [11],

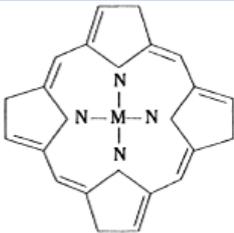
Tableau I.4 : Structure de composés oxygénés présents dans les produits pétroliers.[9]

Familles	Acide naphténiq	phénol	Furane	Benzofurane
Exemples				

I.2.5) Les composés organométalliques :

Dans les fractions les plus lourdes de pétrole on trouve les atomes métalliques tels que le Nickel, le vanadium, le mercure, et le sodium, ils appartiennent en partie à des molécules de la famille de porphyrines sa teneur varier de 0.005 à 0.015 % en poids (dont 75% du Nickel et de Vanadium). [8]

Tableau I.5 : Structure de composés métalliques présents dans les produits pétroliers. [9]

Familles	porphyrines
Exemple	

I.3) Le traitement du pétrole :

Le traitement du pétrole débute par la distillation ou fractionnement du pétrole brut en vue de le séparer en différents groupes d'hydrocarbures. Les produits obtenus dépendent directement des caractéristiques du brut traité. On transforme ensuite la plupart de ces produits de distillation en produits plus facilement utilisables, en modifiant leurs structures physique et moléculaire par craquage, reformage et par d'autres procédés de conversion, puis on soumet les produits obtenus à divers procédés de traitement et de séparation tels que l'extraction, l'hydrocraquage et l'adoucissement pour aboutir aux produits finis.

Les opérations et les procédés de raffinage du pétrole peuvent être classés en quelques grandes catégories: séparation, conversion, traitement, formulation, mélange, opérations de raffinage auxiliaires et opérations de raffinage sans traitement. [8]

I.3.1) Le traitement :

Différentes méthodes de traitement ont été utilisées pour éliminer les composés minéraux, les impuretés et les autres constituants qui peuvent nuire aux caractéristiques de performance des produits finis ou réduire l'efficacité des procédés de conversion. Le traitement est à la fois chimiques (hydrotraitement, traitement à l'acide...etc) et une séparation physique (la dissolution, l'absorption ou la précipitation...etc.). [6]

I.3.2) La séparation :

Le pétrole brut est séparé physiquement par distillation, dans des tours de fractionnement atmosphérique et sous vide, en famille d'hydrocarbures possédant différents intervalles d'ébullition, appelés «fractions» ou «coupes». [12]

I.3.3) La conversion :

Les procédés de conversion utilisés pour modifier la structure des groupes d'hydrocarbures comprennent:

- l'hydrocraquage, craquage thermique et catalytique, cokéfaction et viscoréduction;
- l'alkylation et polymérisation;
- l'isomérisation et reformage catalytique;
- le traitement. [12]

I.3.4) La formulation :

consistent à mélanger et à combiner des fractions d'hydrocarbures, des additifs et d'autres composés pour obtenir des produits finis possédant des caractéristiques de performance spécifiques. [11]

I.3.5) Les opérations de raffinage auxiliaires :

Parmi les autres opérations de raffinage nécessaires lors du traitement des hydrocarbures, on compte la récupération des fractions légères, l'extraction des eaux acides, le traitement et le refroidissement des déchets solides, des eaux usées et des eaux de procédé, la production d'hydrogène, la récupération du soufre et le traitement des gaz acides et des gaz torchés. D'autres installations fournissent des catalyseurs, des réactifs, de la vapeur, de l'air, de l'azote, de l'oxygène, de l'hydrogène et des gaz combustibles. [11]

I.4) Les produits de raffinage :

Après ce parcours au sein de raffinerie, on obtient les produits finis suivants :

I.4.1) Les combustibles et carburants:

Les principaux carburants produits lors de raffinage sont les GPL, l'essence, le kérosène, les carburateurs, les carburants diesel, et les Fiouls domestiques (Tableau I.3).

Tableau I.6 : caractéristiques des certains carburants produisent lors de raffinage de pétrole et leurs domaines d'application. [13]

	Point d'ébullition C°	Nombre de carbone	Application
GPL	<15	2- 4	Gaz de combustion.
Naphta (essence)	15-180	5-9	* Carburant pour les moteurs d'essence. * pétrochimie.
Kérosène	180-250	10-14	Jet fuel
Gazole	250-350	15-25	* Mazoute routier. * Mazoute de chauffage.
FOD	350-550	25-60	Lubrifiants
Résidu	>550	>80	* Fuels lourds. * bitume.

I.4.2) Les matières premières pétrochimiques :

Tels que l'éthylène, le propylène et le butadiène, sont des hydrocarbures oléfiniques obtenus par craquage, servant des matières premières dans l'industrie pétrochimique en vue de la production de plastique, d'ammoniac, de caoutchouc synthétique, de glycol, ... etc. [12]

I.4.3) Les lubrifiants et les graisses :

Les huiles lubrifiantes de base ce sont des mélanges des huiles paraffiniques, naphthéniques et aromatiques légèrement colorés et faiblement volatils, ayant Un indice de viscosité élevé permet de réduire les variations de viscosité dans des conditions de température variables, c'est la qualité la plus importante des huiles lubrifiantes de base.

Les graisses sont des mélanges des huiles lubrifiantes et des savons métalliques aux quels on ajoute à des fins spéciales des matières tels que l'amiante, le graphite, le molybdène...etc. [14]

I.4.4) Les produits spéciaux :

- **Les paraffines** : sont utilisées pour protéger les produits alimentaires, comme ingrédient d'autres produits, par exemple les cosmétiques et le cirage, et dans la fabrication des bougies. [15]
- **Les solvants pétroliers** : Divers composés purs, comprenant le benzène, le toluène, le xylène, l'hexane et l'heptane, sont destinés à être utilisés comme diluants pour

peintures, produits de nettoyage à sec, dégraissants, solvants industriels, solvants pour pesticides...etc. ils sont généralement déterminée par leurs point d'éclair, qui peut aller d'une valeur nettement inférieure à - 18 °C à plus de 60 °C. [13]

- **Le soufre :** est obtenu lors du raffinage. Il est conservé soit à l'état fondu dans des réservoirs chauffés, soit à l'état solide dans des récipients ou à l'extérieur. [16]
- **Le coke :** qui est du carbone presque pur, est utilisé à diverses fins allant de la fabrication des électrodes à celle des briquettes, selon ses caractéristiques physiques qui dépendent du procédé de cokéfaction. [15]
- **Le bitume :** qui est utilisé comme revêtement des chaussées et dans les matériaux de couverture, doit résister à la plupart des produits chimiques et des conditions météorologiques. [8]

CHAPITRE II : CARACTERISTIQUES ET SPESIFICATION DE DIESEL.

II.1) Introduction :

Durant ces dernières années le taux de diésélisation du parc national automobile est passé de 27% en 2000 à 51% en 2012, cette croissance de taux de consommation de produit maitre le diesel au cible de vision des chercheurs pour trouvé des nouvelles procédés d'obtention et valorisation et encoure amélioré leur caractéristiques a fin de minimisé ces impactes sur l'environnement. [18]

Dans ce chapitre on présentera une description générale sur le carburant diesel, ces caractéristiques physico-chimiques, sa composition, sa production et sa consommation, ainsi que les impacts génèrent de la combustion du diesel sur l'environnement et la santé.

II.2) Généralités sur le diesel :

Tous les carburants pouvant potentiellement alimenter un moteur diesel sont appelés carburants diesel par extension. Il existe donc plusieurs catégories de carburants parmi lesquelles on trouve bien évidemment le diesel dérivé du pétrole appelé également gasoil ou pétro-diesel [Knothe 2006], mais aussi des carburants alternatifs comme les biodiesel, le (BtL) ou (GtL) qui font l'objet d'études de plus en plus détaillées.

Le petro-diesel ou Diesel fossile est produit à partir de la distillation fractionnée du pétrole brut, entre 180 et 350°C [ATSDR 1995] à pression atmosphérique. Il en résulte un mélange de chaînes carbonées qui contiennent pour la plus grande partie, entre 8 et 21 atomes de carbone par molécule [Collins 2007]. Le gazole conventionnel en Europe est spécifié par la norme EN590. [19]

II.2.1) Les composition chimique du gasoil :

Les caractérisations analytiques détaillées des carburants de type gasoil disponibles dans le commerce montrent une importante variabilité de composition entre les principales familles chimiques d'un gasoil à l'autre. Dans la gamme des molécules du gasoil provenant de la distillation du pétrole brut se trouvent les paraffines, les cycle-paraffines, et les molécules

aromatiques, comprennent typiquement une ou deux substitutions de méthyle sur une longue chaîne carbonée (C8-C28). [18]

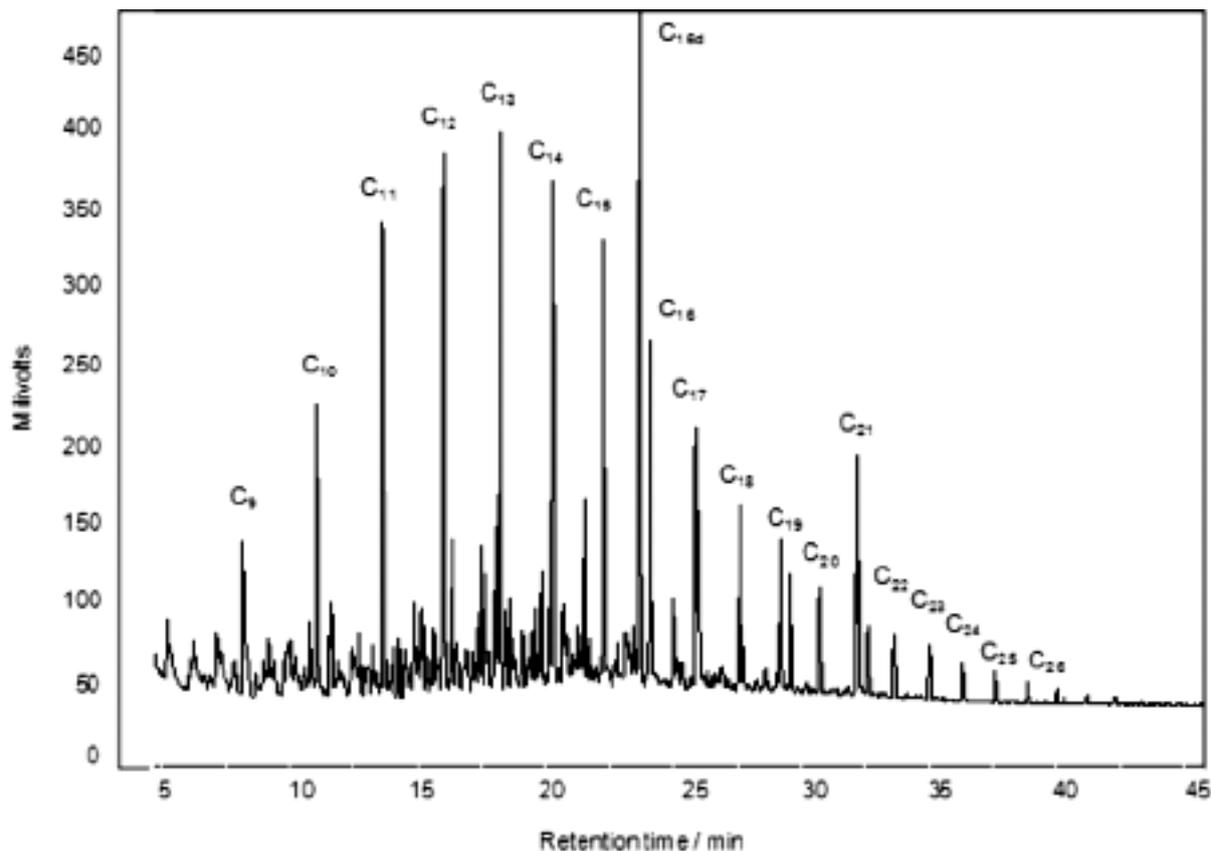


Figure II.1 : profil générale de diésel par analyse GC-MS.

II.2.2) Les familles de gasoil :

Le gasoil désigne une coupe d'hydrocarbure distillée en raffinerie dans une gamme de température de distillation bien définie (entre 180 et 360 °C), on distingue trois familles principales de gasoil (Tableau II.1) :

- **le SRGO (Straight-Run Gas Oil)** : obtenu par la distillation atmosphérique du brut pétrolier, avec une teneur moyenne en soufre comprise entre 0,5 et 2,0 % en poids et une teneur moyenne en azote de 50 à 500 ppm.
- **le LCO (Light Cycle Oil)** : provenant du craquage catalytique en lit fluidisé (Fluid Catalytic Cracking ou FCC) à une concentration moyenne en soufre comprise entre 0,3 et 2,0 % en poids et à une teneur moyenne en azote de 300 à 1000 ppm.

- **le CGO (Coker Gas Oil) :** issu du procédé de cokéfaction, dont les caractéristiques sont voisines de celles du SRGO en termes de soufre et d'aromatiques mais qui contient beaucoup plus de composés azotés (à des teneurs supérieures à 1000 ppm). [20]

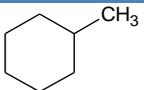
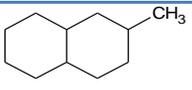
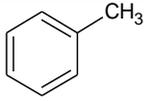
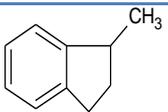
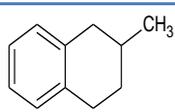
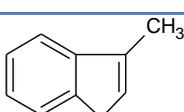
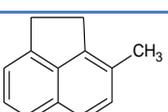
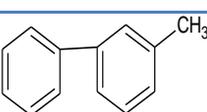
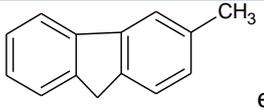
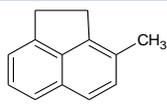
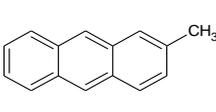
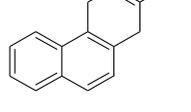
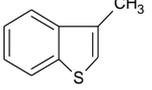
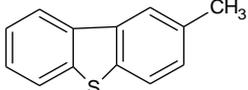
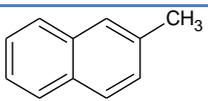
Tableau II.1 : Résume les caractéristiques des différents types de diesel. [11]

	SRGO	LCO	CGO
Origine	Distillation atmosphérique	Fraction distillé du FCC	Procédé de Cokéfaction
Température d'ébullition (°C)	180-360	180-360	180-360
Composition	10-40% pds alcanes 30-70% pds naphènes 20-30% pds aromatiques	60-90% aromatiques	10-30% pds alcanes 30-60% pds naphènes 30-40% pds aromatiques
Indice de cétane	40-45	18-25	28-40
S (% pds)	0,5-2,0	0,3-2,0	1,5-3,0
N (%pds)	0,005-0,05	0,03-0,1	0,08-0,2

II.2.3) Types des aromatiques présents dans le gasoil :

Les cycloparaffines ou naphènes sont composées principalement d'un anneau de cyclohexane avec plusieurs chaînes aliphatiques latérales. Les aromatiques, qui constituent entre 30 et 35% des molécules de gasoil en moyenne, sont composées d'un benzène ou deux naphalène, cycles aromatiques également liées à des chaînes aliphatiques. Les aromatiques comme les indanes, les indènes, les acénaphènes, les anthracènes et phénanthrènes peuvent aussi être présents dans le gasoil fossile, mais leurs concentrations sont relativement faibles et susceptibles de diminuer avec l'ajout du bio-diesel dans l'avenir. [21]

Tableau II.2: Exemple de composition par famille chimiques d'un gasoil commercial. Analyse par spectrométrie de masse des polluants émis à l'échappement. [22]

Famille chimique	Type de motif structural	% massique
Paraffines	C_nH_{2n+2}	30,90
Naphtène condensé	non 	23,70
Naphtène condensé		15,10
Alkyl benzène		9,20
Indanes et tétraline	 et 	6,40
Indène		1,80
Acénaphtène diphényle	et  et 	2,75
Fluorène acénaphtylène	et  et 	1,50
Anthracène phénanthrène	et  et 	1,30
Benzothiophène		1,60
Dibenzothiophène		0,25
Naphtalène		5,50

II.2.4) Les composés soufrés présentes dans le gasoil :

Les charges réelles du gasoil contiennent des nombreuses molécules soufrées dont les composés de type thiophénique constituent une classe particulièrement importante. Les benzothiophènes, les alkyles benzothiophènes, dibenzothiophènes, les alkyles dibenzothiophènes et les alkyles naphthothiophènes ont été identifiés comme étant parmi les plus réfractaires à l'HDS et sont donc utilisés généralement comme molécules modèles lors des études sur les procédés de désulfuration de gasoil.

Kabe et ses collègues ont analysé les composés du soufre dans un gasoil léger et gasoil hydrotraité par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à émission atomique (GC-AED) et chromatographie en phase gazeuse-spectromètre de masse. Ils ont constaté qu'il y a eu de 42 composés alkylbenzothiophènes et de 29 composés alkyl dibenzothiophènes dans l'huile. Parmi eux, le 4,6-DMDBT a été trouvé à rester même après hydrodésulfuration profonde. Ma et al ont analysé les composés du soufre dans un gazole et une fraction non polaire de gazole sous vide. Ils ont trouvé que les principaux composés du soufre sont benzothiophènes alkyle et alkyle PBT dans le gasoile, et thiophènes alkyle, alkyle benzothiophènes, DBT alkyle, alkyle BNT et PT alkyle dans le gazoil sous vide. Le dibenzothiophènes avec deux substituant alkyle à 4 - et 6-positions, respectivement, ont été trouvés à des composés soufrés qui sont les plus difficiles à enlever de l'huile. Ma et al ont effectué une analyse détaillée pour déterminer les types de composés soufrés, et leurs isomères alkylés dans un échantillon de diesel commercial qui ont été achetés en 2001 de la station locale de carburant à State Collège, Pennsylvanie. [20]

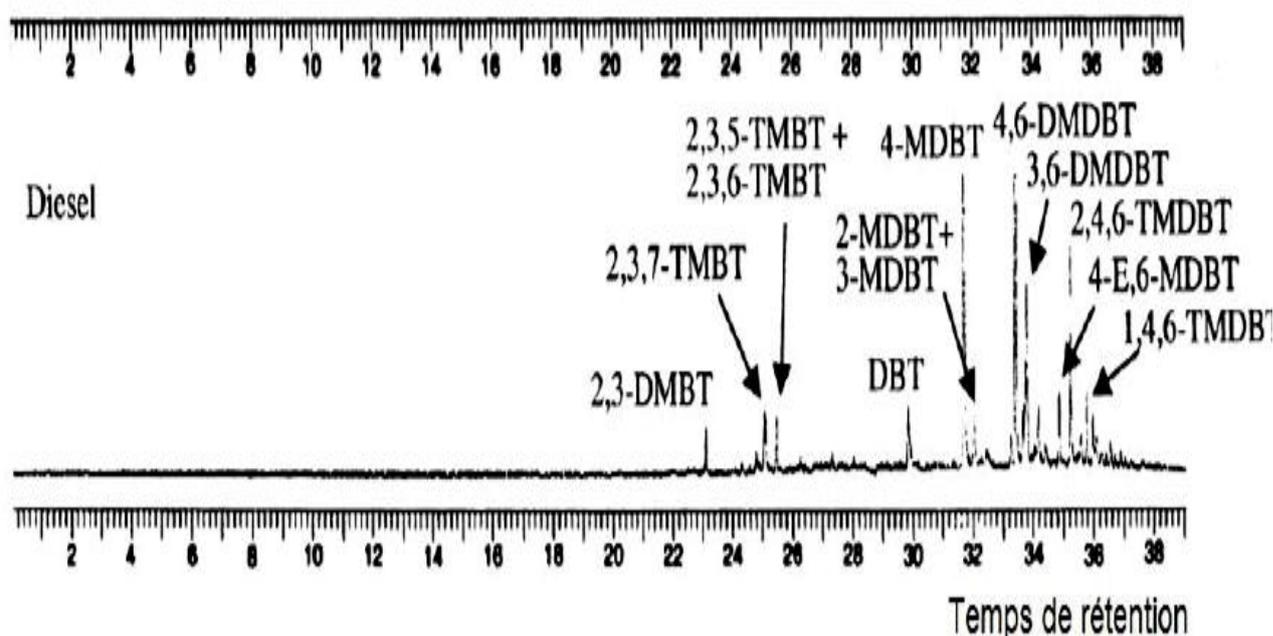


Figure II.2: Chromatogrammes GC-FPD de carburant diesel.

II.3) Les caractéristiques physico-chimiques du diesel :

II.3.1) La masse volumique : La masse volumique du gasoil est spécifiée par les normes ASTM D-1500 et NF EN ISO-3675 ; elle doit être comprise entre 0,820 et 0,845 kg/l à 15 °C dans les pays tempérés, et entre 0,800 et 0,845 kg/l dans les pays arctiques. [8]

II.3.2) la viscosité : La viscosité peut être définie comme l'ensemble des phénomènes de résistance à l'écoulement. Spécifié dans les normes ASTM D 445 et NF EN ISO 3104, elle doit être comprise entre 2 à 7.5 cSt à 37.8°C ou 100°F. [20]

II.3.3) Température limite de filtrabilité : La TLF correspond à la température minimale pour laquelle un volume déterminé de gasoil traversent en un temps limite un appareil de filtration bien défini. Dans les régions les plus tempérées d'Europe on distingue six types de gasoil (classes A à F) en fonction de leur comportement à froid avec des TLF s'échelonnant entre + 5 °C et -20°C, dans les pays scandinaves, la TLF est évidemment plus basse encore : de - 26 °C à - 44 °C selon la latitude. [8]

II.3.4) Courbe de distillation : L'essai de distillation est présenté dans la norme NF EN ISO 3405 ; Il est nécessaire de réaliser une injection sous haute pression et une pulvérisation de fines gouttelettes au moyen d'un injecteur imposé pour le gasoil des caractéristiques de volatilité bien précise. [8]

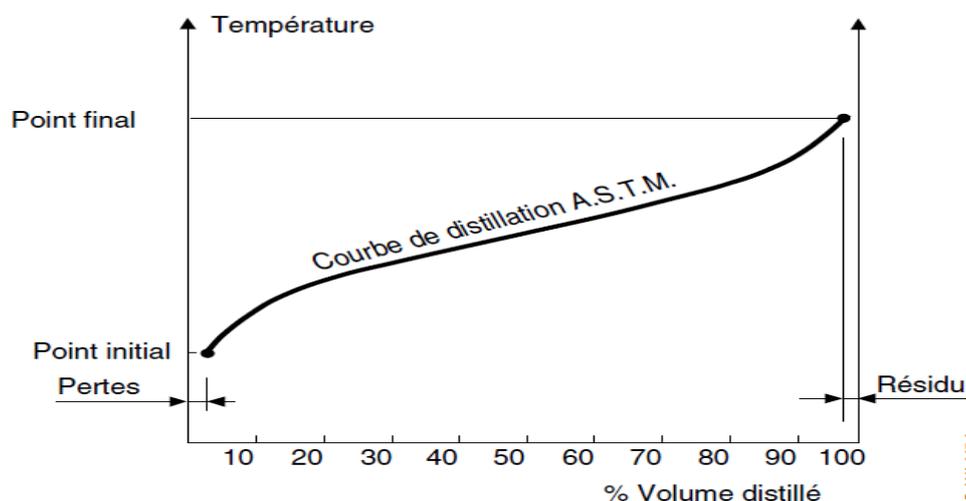


Figure II.3: Représente la courbe de distillation ASTM D86.

La fraction distillée (vol%) doit être :

$$< 65\% \text{ vol pour } T=250^{\circ}$$

> 95% vol pour $T = 370^{\circ}\text{C}$. [10]

II.3.5) Le point de trouble : Le point trouble d'une coupe est la température à laquelle la coupe présente des particules solides. Pour le gasoil ce caractère est souvent compris entre 0 et -10°C dans les normes NF EN ISO 230 15 mais descendant parfois jusqu'à -20 ou -30°C .

Par ailleurs, les critères de qualité requis pour le gasoil sont largement tributaires des conditions climatiques. [20]

II.3.6) Le point d'écoulement : Le point d'écoulement d'une coupe est la température minimale à laquelle le produit s'écoule encore ; la norme NF-T -105 exige une valeur qui n'accède pas -12°C . [19]

II.3.7) L'indice de cétane : L'indice de Cétane est la caractéristique principale de gasoil qui est définie par le délai d'allumage spécifié dans la norme NF EN ISO 5165

Sur moteur diesel on estime qu'une IC proche de 50 constitue une valeur minimale acceptable pour réaliser un contrôle satisfaisant des différentes phases de combustion. [8]

II.3.8) La Teneur en cendres : La teneur en cendres est la caractéristique qui donne une indication sur la quantité de résidu solide d'un gasoil qui ne doit pas dépasser 0.01% en poids dans les normes NF T 60-111 et ASTM D 482. [21]

II.3.9) Le pouvoir calorifique : Le pouvoir calorifique massique ou volumique d'un carburant est la quantité d'énergie libérée par unité de masse ou de volume lors de la combustion complète. Le carburant est pris à l'état liquide et à une température de référence généralement 25°C . [23]

Tableau II.4 : Pouvoirs calorifiques massique et volumique de différents types de Carburants (valeurs moyennes). [23]

Produit	Pouvoir calorifique à 25°C	
	Massique (kJ/kg)	Volumique (kJ/L)
CPL-C	46000	253000
Essence	42700	32200
Carburacteur	43500	34100
Gazole	42600	35800

Fuel lourd	41400	39300
-------------------	-------	-------

II.3.10) La teneur en soufre: La teneur en soufre est la caractéristique qui détermine la quantité de soufre présent dans un gasoil spécifié dans les normes NF EN ISO 20847, elle doit compris entre 10 à 50 ppm [8]

Tableau II.5: les caractéristiques moyennes de diesel. [8]

Caractéristique moyennes	Unités	Gasol –diesel Basse teneur en soufre 10 S EN 590	Normes
Masse volumique à 15°C		0.845	ISO 3675/NBN T 52-162
Viscosité cts à 40°C	mm ² /S	2.5	ISO 3104/NBN T 52-100
Distillation :			
PI	°C	178	ISO 3405/NBN T 52-072
30% vol	°C	250	-
90% vol	°C	350	-
95% vol	°C	360	-
PF	°C	370	-
Résidu	% vol	1.5	-
Teneur en soufre	PPM	10	ISO 8754/NBN T 52-050
Taux de cendre	%m/ m	<0.001	ASTM D 482/NBN T 52-119 ISO 6245
Sédiments extraction	par Mg/Kg	<24	DIN 51419
Essai à la lame cuivre	Classe	1	ISO 7536/ASTM D 2274
Stabilité l'oxydation	à g/m ³	1	ISO 2160/NBN T 52-077
Teneur en eau (distillation)	mg/Kg	<200	ASTM D 95/NBN T 52-062
Couleur ASTM		L1	ASTM D 97
Pouvoir calorifique supérieur	Kcal/Kg	9418	-
Pouvoir calorifique inférieur	Kcal/Kg	8864	-
Point d'éclair pensky Martens	°C	60	ISO 2719/NBN T 52-110
Indice de cétane	Min	51	ISO 5165/NBN T 52-162
	-	été interm hiver	-
Point de trouble	°C	+4 -3 -7	ISO 30 15

Une des propriétés physiques les plus importantes est la température de solidification de -34°C , qui peut sembler être suffisamment basse pour une utilisation dans le cadre du transport terrestre. Mais l'inconvénient du Diesel fossile, comparé à d'autres carburants comme l'essence ou d'autres carburants dérivés du pétrole, est que sa viscosité augmente très rapidement lorsque la température diminue, jusqu'à gélification. Et ce gel, apparaissant dès -15 ou -20°C , ne peut être alors pompé par une pompe classique. Il existe donc un carburant Diesel spécial pour les températures très basses, contenant des additifs qui le maintiennent dans un état liquide, sans lesquels, démarrer un moteur Diesel dans ces conditions « froides » poserait d'importantes difficultés. [8]

II.4) La formulation du gasoil :

Dans le schéma de raffinage le plus ancien et le plus simple possible, le gasoil provient de la coupe moyenne de distillation directe du pétrole brut, cette voie demeure, évidemment, dans les raffineries modernes, mais elle s'accompagne d'autres flux. La température de distillation est oscillée de 180°C à 360°C pour le gasoil léger et de 240 à 420°C pour le gasoil lourd ; en ce qui concerne les produits de distillation directe, les propriétés dépendent essentiellement de la nature du pétrole brut d'origine et de l'intervalle de distillation choisi ; ainsi, les bruts paraffiniques fournissent des coupes d'indice de cétane satisfaisant, mais de caractéristiques à froid médiocres, l'inverse sera observé avec des bruts naphthéniques ou aromatiques.

La demande croissante en gasoil pourrait inciter le raffineur à augmenter le point final de distillation, mais il en résulterait une détérioration du point de trouble, ainsi, on admet généralement qu'un gain de rendement sur brut de $0,5\%$ en masse entraînerait une dégradation du point de trouble de 1°K , le compromis entre quantité et qualité apparaît donc ici particulièrement étroit.

La coupe gasoil provenant du craquage catalytique appelé (light cycle oil) (LCO) se caractérise par un indice de cétane très faible (ordre de 20) et de forte teneur en aromatique ; en soufre et en azote ; donc son incorporation dans le pool devra donc être contrôlée et limitée (5 à 10%) maximum) ; l'hydrotraitement de LCO permet d'élever son indice de cétane (jusqu'à voisinage 40) ; mais cette technique est très consommatrice d'hydrogène pour un résultat somme toute médiocre ; les aromatiques étant transformés en naphthènes ; encore difficilement auto-inflammables ; c'est pour quoi le LCO est dirigé préférentiellement vers le pool fuel domestique (FOD)

Les gasoils de viscoréduction et de cokéfaction (CGO) présentent des indices de cétane meilleurs que le LCO, mais ils sont très instables et doivent recevoir un traitement à l'hydrogène avant tout usage commercial, l'hydrocraquage fournit, quant à lui, des gasoils de qualité, aussi bien en matière d'indice de cétane que de comportement à froid, mais le procédé est coûteux et encore peu développé, sur la plupart des coupes issues du raffinage classique, sauf sur l'hydrocraquage déjà excellent, on pratique le plus souvent des traitements à l'hydrogène sous pression et en présence de catalyseurs spécifiques (hydrodésulfuration, hydrotraitement) afin d'abaisser à un niveau très bas la teneur en soufre, et également de réduire la concentration en aromatiques pour obtenir des gaz d'échappement moins polluants.[24]

Tableau II.6 : Caractéristiques de quelques bases utilisables pour la formulation du gasoil. [8].

Charge	Procédé	Intervalle de distillation	Indice de cétane	Point de trouble
Brut paraffiniques	Distillation directe	170 à 370	50	-5
		180 à 375	51	-2
		170 à 400	54	+1
Brut naphténiq	Distillation directe	180 à 350	45	-10
		170 à 370	43	-20
Distillat sous vide	Craquage catalytique (LCO) hydrocraquage	170 à 370	24	-5
		220 à 370	64	-17
Résidu sous vide	Viscoréduction	170 à 370	40	-4
	Cokéfaction	170 à 370	28	-8
Résidu atmosphérique déasphalté	Hydrocraquage	260 à 380	70	-13
Gazole de distillation 212 à 347 60 -10 directe + LCO	Hydrotraitement	112 à 347	60	-10
Oléfines légers	Oligomérisation	156 à 342	35	-48
Gaz naturel	Synthèse	205 à 207	83	-9
Huile de colza+ Méthanol	Transestérification	320 à 350	49	-3

Plusieurs additifs peuvent être utilisés pour améliorer la qualité du gasoil tel que les inhibiteurs d'oxydation du carburant afin de réduire la formation de gomme et de précipités, cela permet d'ailleurs d'étendre la durée de vie de stockage.

Ces additifs sont des antioxydants, des stabilisateurs, des désactivateurs de métaux.

Des biocides sont aussi utilisés, afin de réduire le développement de bactéries ou de champignons, ce qui aide à prévenir le colmatage des filtres à combustible. Pour terminer, l'emploi d'un abaisseur de point de trouble (température à laquelle apparaissent les premiers cristaux), va diminuer la température à laquelle les paraffines vont se solidifier. [25]

II.5) Les impacts du soufre :

Le soufre est un composé qui se trouve naturellement dans le pétrole brut ; par conséquent, il passe dans les produits raffinés, comme les carburants de transport, lorsque le pétrole brut est traité à la raffinerie. Lorsque le soufre est émis dans l'air à la suite de la combustion du carburant, ses composés ont des répercussions négatives sur la santé et l'environnement. Les dommages environnementaux causés aux forêts, aux récoltes et aux ressources en eau peuvent également découler des fortes émissions de soufre à long terme, lesquelles contribuent à la pluie acide. [26]

II.5.1) Les impacts sur le traitement : Le pétrole après l'exploitation minière, subira des procédés de transformation. Dans ces procédés des composés soufrés (sous forme de H₂S, Mercaptan...) provoquerait la corrosion des équipements, empoisonnent des catalyseurs (procédé de craquage catalytique, de reformage catalytique ...), réduisent le fonctionnement et la longévité des catalyseurs. [25]

II.5.2) Les impacts sur l'utilisation des carburants: Quand le combustible brûlé dans le moteur, les composés de soufre combinent avec l'oxygène pour créer des gaz SO_x. La plupart de ces gaz sont rejeté dans l'environnement, ils combinent avec la vapeur d'eau qui présente dans l'air pour créer l'acide sulfurique causant la pollution de l'environnement. Le reste est divisé en deux parties, l'une est restée dans le système d'échappement. Quand la température diminue, elle est transformée en acide sulfurique corrodant le système d'échappement. L'une traverse le segment vers le carter. Grâce à la présence de la vapeur d'eau, elle est transformée en acide sulfurique qui corrode des organes du moteur. [22]

II.5.3) Les impacts sur le stockage: Au cours du stockage du pétrole et des produits pétroliers, les composés de soufre provoquent la corrosion de l'équipement et créent des odeurs. [24]

II.6) Les impacts de dioxyde de soufre :

La Commission Européenne et l'Agence de Protection de l'Environnement (EPA) imposent aux industries pétrolières de délivrer sur le marché des carburants (gasoil ou essence) dont les teneurs en soufre sont de plus en plus faibles, l'objectif ultime étant d'obtenir un carburant dit

"zéro soufre". Ces institutions imposent une diminution de plus en plus importante des teneurs en soufre qui depuis l'année 2009 sont fixées à moins de 10 ppm. [22]

II.6.1) Les effets sur la santé: Le dioxyde de soufre est un gaz irritant, notamment pour l'appareil respiratoire. Les fortes pointes de pollution peuvent déclencher une gêne respiratoire chez les personnes sensibles (asthmatiques, jeunes enfants...). Les efforts physiques intenses accroissent les effets du dioxyde de soufre. Aux concentrations habituellement observés dans l'environnement, une très grande proportion du dioxyde de soufre inhalé est arrêtée par les sécrétions muqueuses du nez et des voies respiratoires supérieures. Le dioxyde de soufre qui atteint le poumon profond passe dans la circulation sanguine puis éliminé par voie urinaire. Des études épidémiologiques ont montré qu'une hausse des taux de dioxyde de soufre s'accompagnait notamment d'une augmentation du nombre de décès pour cause cardio-vasculaire. [26]

II.6.2) Les effets sur l'environnement : Dans l'atmosphère, le dioxyde de soufre se transforme principalement en acide sulfurique qui se dépose au sol et sur la végétation. Cet acide contribue en association avec d'autres polluants à l'acidification et à l'appauvrissement des milieux naturels. Il participe aussi à la détérioration des matériaux utilisés dans la construction des bâtiments (pierre, métaux). [22]

II.7) Réglementation de la teneur en soufre :

La réduction de la consommation des carburants associée à celle des émissions de gaz à effet de serre est devenue une des préoccupations majeures des gouvernements et de l'industrie automobile et pétrolière, compte tenu principalement des enjeux liés au réchauffement climatique et à la qualité de l'air.

Pour limiter les effets néfastes à l'environnement et la santé humaine causés par des composés soufrés, aujourd'hui la norme de teneur en soufre dans le diesel de plus en plus exigeant. Actuellement, la teneur maximale en soufre dans le diesel au Japon, à l'Union Européenne est de 10 ppm, ce numéro est de 15 ppm aux États-Unis et au Canada pour les véhicules routiers. Depuis des décennies, les industries et les décideurs à l'échelle planétaire ont mis l'accent sur la réduction des limites de la teneur en soufre dans les carburants, mais ces limites présentent toujours des variations. De manière générale, la tendance de la majorité des pays du monde s'oriente vers une réduction de la teneur en soufre.

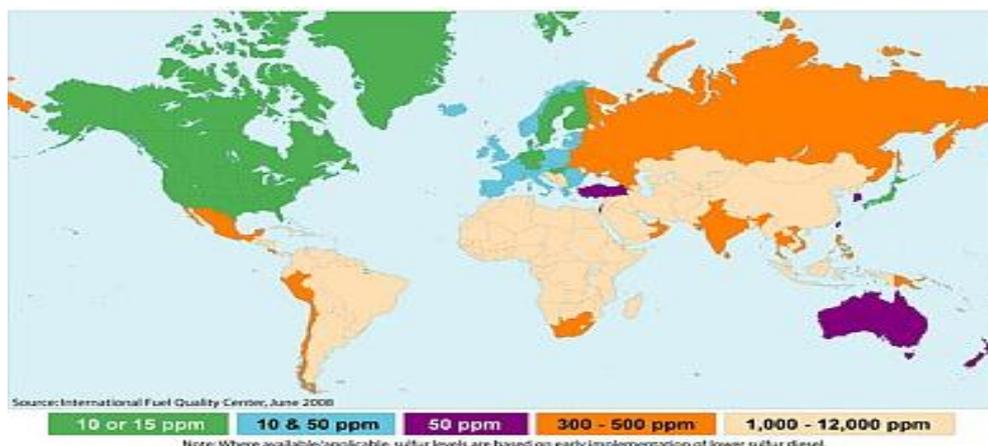


Figure II.4 : Les limites de teneur en soufre dans le diesel.

Tous les pays de l'union européenne font partie du top 50 d'un classement IFQC en 2009, qui s'attend à ce que le carburant diesel de 10 ppm. De nombreux pays de l'Asie figurent près du sommet du classement, dont la Corée du Sud (35e) et Hong Kong (36e), tout juste après le Canada (33e) et les États-Unis (34e) et la Chine (65e). L'écart de la teneur en soufre variait considérablement entre les premiers et les derniers pays du classement ; les pays qui figurent en bas du classement permettant une teneur en soufre allant jusqu'à 5000 ppm dans leur carburant diesel. Au cours des prochaines années, les industries pétrolière et automobile devront faire face à un énorme défi. Elles sont ainsi toutes les deux concernées par la mise en œuvre de technologies innovantes plus propres et économiques.

Pour réduire la consommation des voitures d'une part, les constructeurs tablent surtout sur la technologie de l'injection directe de carburant et les systèmes de post-traitement des polluants (pièges à oxydes d'azote) qui ont une plus grande efficacité avec des teneurs en soufre réduites, tant que pour les moteurs à essence que diesel. D'autre part, les raffineurs des énergies fossiles doivent assurer la bonne qualité du carburant et satisfaire le marché à la fois. [27]

II.8) La Production et la Consommation algérienne du carburant diesel.

La consommation nationale de gasoil a connu ces dernières années une forte augmentation atteignant des pics très élevés, avoisinant les 9% durant la période 2000-2006, elle atteint actuellement des seuils dépassant largement les capacités de production nationale. Cette hausse pose incontestablement la question du déséquilibre entre l'offre, compte tenu des volumes à mobiliser, et de la structure de la demande qui sera difficile à satisfaire. L'ensemble des productions porte les capacités nationales de raffinage à 22,2 millions de tonnes. La

production moyenne du gasoil a été de l'ordre de 6,1 millions de tonnes, soit 28% de la production totale. La demande nationale en gasoil est passée de 3,6 MT en 2000 à 6,1MT en 2006 (70%) soit un taux de croissance annuel moyen de plus de 9% [28]

Tableau II.3 : Evolution de production de gazole de 2009 à 2012.

Raffineries	Production de gazole a moyen terme tonnes/tonnes	
	2009-2011	2012
RAK	4 715 000	5 575 000
Raffineries condensat		
RA1Z	1 030 000	1 500 000
RA1G	693 000	1 600 000
RHM 1et 2	380 000	456 000
RAFF.ADRAR	240 000	240 000
Totale	7 058 000	9 371 000

A partir de 2012, on enregistra une augmentation de près de la production nationale en gasoil et qui sera aux spécifications européennes (sauf pour Adrar). A la raffinerie d'Alger en plus de l'augmentation de la capacité du topping il aura la conversion des fioles par hydrocraquage pour la production de gasoil. [29]

II.9) Transport routier et pollution en Algérie :

En Algérie un tiers de la consommation énergétique finale va vers le secteur des transports. Le transport routier en particulier, se caractérise par une dépendance importante vis-à-vis des produits pétroliers (essences et gasoil) et représente ainsi une des principales sources de pollution atmosphérique dans les grandes agglomérations urbaines du nord du pays (Alger, Oran, Constantine et Annaba).

En effet, en constante évolution depuis 1985 (5 % de croissance annuelle), le parc automobile algérien compte plus de 2.8 millions de véhicules tous genres confondus, se caractérisant par une certaine vétusté (60 % du parc a plus de 14 ans d'âge).

Concernant la consommation de carburant, l'essence reste la principale source d'énergie pour plus de 75 % des véhicules de ce parc et en particulier pour 92,5% des véhicules de tourisme Figure III.3. [28]

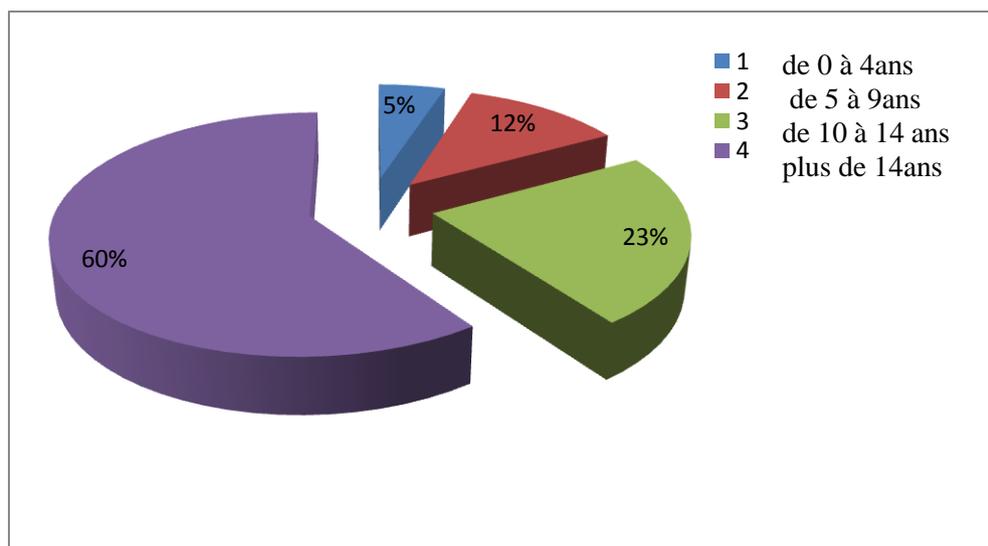


Figure III.3 : répartition du parc automobile algérien selon les tranches d'âge du véhicule arrêtée au 31/12/98

CHAPITRE III : PROCÉDES DE LA DESULFURATION DU DIESEL.

III.1) Introduction :

Des nouvelles préoccupations environnementales nécessitant des exigences d'abaissement de la teneur en soufre dans les hydrocarbures de base des distillats des fuels, pour ce là, la désulfuration des carburants dérivés du pétrole occupe une part importante des procédés de raffinage. Les composés contenant des sulfures, non seulement provoquent un effet adverse sur la qualité des produits de pétrole, mais aussi sont convertis en SO_x durant la combustion, une majeure source des pluies acides et la pollution de l'air.

De nos jours, des régulations très strictes pour les carburants à ultra basse teneur en soufre ont été imposées sur les raffineries de pétrole à travers le monde afin de réduire le contenu de sulfure aux très basses limites à environ 10 à 20 ppm. [30]

Dans ce chapitre, on présentera les différents procédés de désulfuration d'un carburant diesel.

III.2) Les avantages des carburants désulfurés pour l'environnement : Les carburants désulfurés constituent des conditions importantes pour une réduction supplémentaire des émissions des véhicules à moteur (oxydes d'azote NO_x, hydrocarbures (HC), particules (PM₁₀), Oxyde de soufre (SO_x)) de 13 à 20% et améliore l'efficacité du catalyseur.

Grâce au diesel désulfuré, les moteurs diesel peuvent être équipés des filtres à particules moderne efficaces et économiques, ces filtres sont capables à réduire de plus de 95% les émissions des particules de suie, qui sont cancérogènes. [22]

III.3) Classification et caractérisation des procédés de désulfuration du diesel :

Les procédés de désulfuration des carburants de transport de type diesel peuvent être classés en deux grandes familles :

III.3.1) Les procédés d'hydrodésulfuration (HDS):

Ce sont des procédés qui fonctionnent en utilisant le gaz d'hydrogène et des catalyseurs très actifs. Parmi ces procédés, nous pouvons citer : le Procédé d'hydrodésulfuration conventionnelle (HDS) [6], et L'hydrodésulfuration avancée. [15]

Tableau III.1 : Conditions opératoires typiques du procédé d'HDS industriel. [5]

Gasoil	Pression (MPa)	Vitesse spatiale du liquide/heure (h-1)	Température (°C)
Avant 2002	3,45 – 8,27	2 – 4,0	315 – 400
En 2002	3,45 – 10,30	0,5 – 2,0	315 – 400

III.3.1.3 Mécanismes, cinétique et réactivité en hydrotraitement:

La réactivité des composés organo-sulfurés varie largement selon leur structure et leur position d'atome du soufre. Les facteurs affectant la réactivité des molécules organiques (aromaticité, liaisons C-S ou C-N, ...) ont été étudiés pour le procédé HDS.

La figure III.1 a montré l'existence du dibenzothiophène et ses dérivés après HDS. [30]

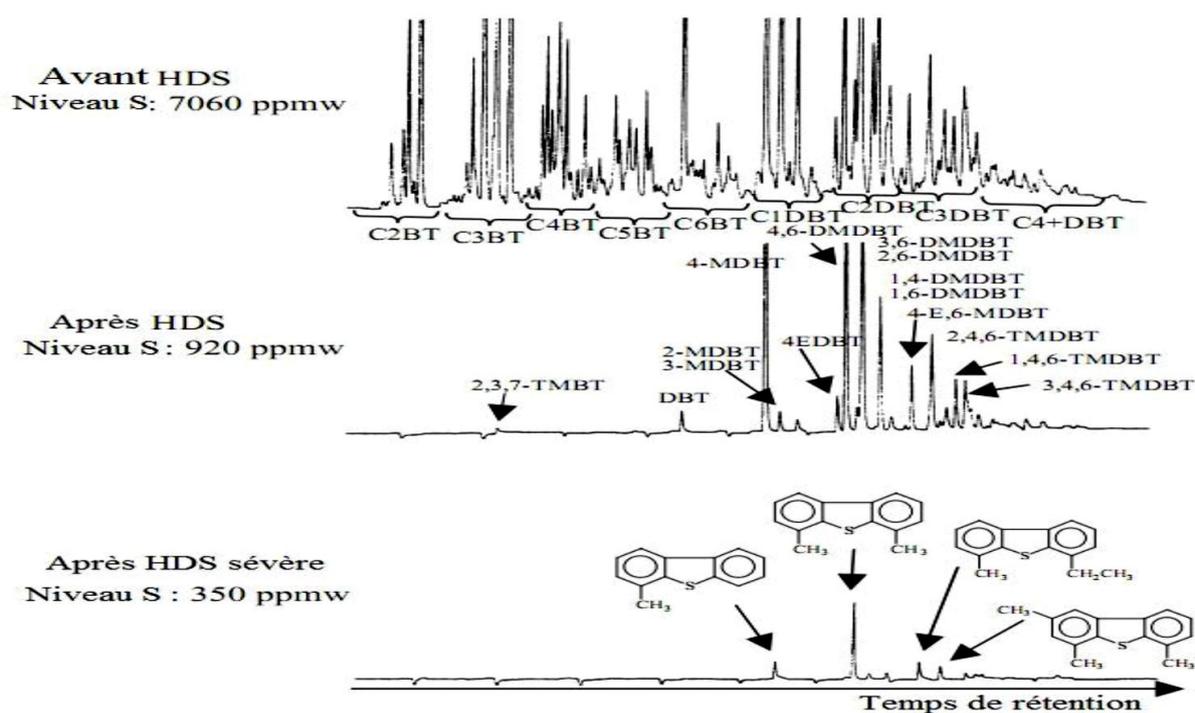
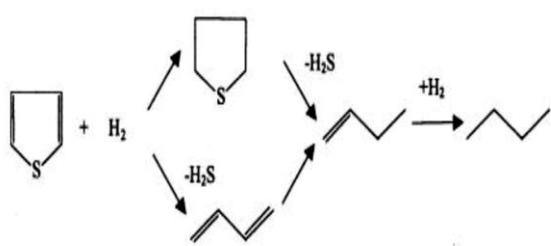
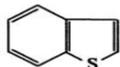
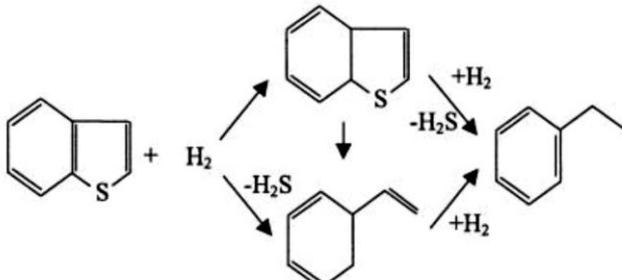
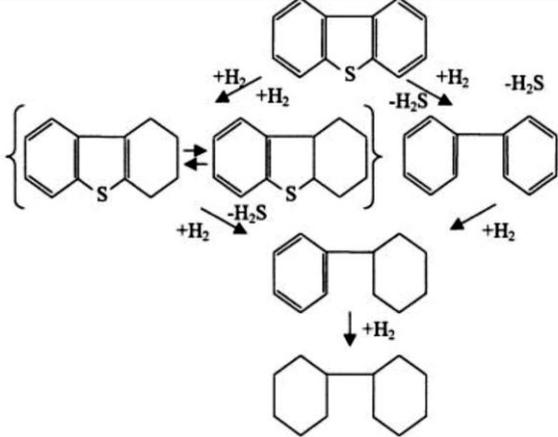


Figure III.1 : GC-FPD Chromatogrammes montrant réactivités des divers composés de soufre dans le gazole dans HDS

Dans ce processus, sous les conditions haute température (300-340°C) et pression (20-100 atm de H₂), les composés sulfurés sont convertis en H₂S et les hydrocarbures correspondant Figure III.1 sur les catalyseurs CoMo/Al₂O₃ ou NiMo/Al₂O₃. De nombreuses études ont été réalisées sur des molécules modèles telles que le dibenzothiophène (DBT) et le 4,6-diméthyl dibenzothiophène (4-6DMDBT) pour établir les schémas réactionnels et comprendre les mécanismes impliqués en HDS des gasoils. Ainsi, il a été montré que ces molécules se transforment selon deux voies :

- une voie dite « hydrogénant », notée « HYD », faisant intervenir des étapes d'hydrogénation d'un des deux cycles aromatiques suivie d'une rupture des liaisons C-S selon un mécanisme de type E2.
- une voie de désulfuration directe, notée « DSD », conduisant au composé désulfuré par rupture directe des liaisons C-S selon un mécanisme d'élimination E2. [31]

Tableau III.2 : Typiques des composés organo-sulfurés et leur parcours d'hydrotraitement

Types de composé organique de soufre	Structure chimique	Mécanisme de réaction d'hydrotraitement
Mercaptans	R-S-H	$R-S-H + H_2 \longrightarrow R-H + H_2S$
Sulfures	R ¹ -S-R ²	$R^1-S-R^2 + H_2 \longrightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Disulfures	R ¹ -S-S-R ²	$R^1-S-S-R^2 + H_2 \longrightarrow R^1-H + R^2-H + 2H_2S$
Thiophène		
Benzothiophènes		
Dibenzothiophènes		

III.3.2) Les procédés alternatifs à l'hydrodésulfuration:

Dans cette catégorie des procédés, le fonctionnement se fait aux basses températures et pression atmosphérique sans consommation de gaz d'hydrogène, parmi ces procédés nous pouvons citer :

- La désulfuration biologique (BDS). [17]
- La désulfuration par adsorption. [32]
- La désulfuration extractive. [32]
- la désulfuration par précipitation.[32]
- la désulfuration par alkylation. [17]
- La désulfuration oxydative (ODS). [33]

III.3.2.1) La désulfuration oxydative (ODS) :

La désulfuration par l'oxydation sélective est généralement constitué de deux étapes principales : l'oxydation des composés soufrés et après purification. Un des principaux avantages du procédé de désulfuration oxydative est certains composés du soufre, qui sont parmi les plus résistants à HDS en raison de leur encombrement stérique, montrent une forte réactivité à l'oxydation. L'oxydation sélective peut être suivie d'une distillation ou une extraction ou adsorption. [34]

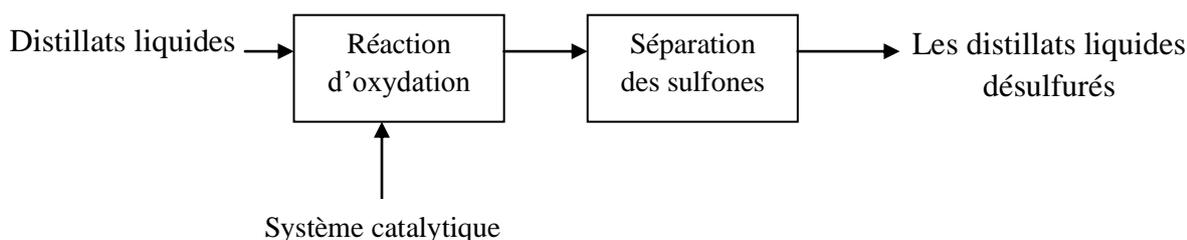


Figure III.2 : schéma globale d'une désulfuration oxydative.

La désulfuration par oxydation a été étudiée dès le début des années 1960. Durant la dernière décennie, Beaucoup d'intérêt été montre a l'application de l'ODS à la désulfuration des carburants de transport à cause des restrictions environnementales sévères qui ont limité la teneur en soufre dans le diesel. [33]

Cinq procédés de désulfuration profonde par l'ODS ont atteint l'étape de commercialisation :

- le procédé de désulfuration oxydative (ASR-2 par Unipure);

- le procédé de désulfuration oxydative utilisant de l'oxydant H_2O_2 sous la radiation ultrasonique (SulphCo).
- le procédé de désulfuration par oxydation chimique utilisant l'acide peroxy acétique (Petro star) [17].
- le procédé Lyondell chemicals,
- le procédé Enichem/UOP, [35].

III.3.2.2) Caractérisation du procédé ODS :

La désulfuration ou l'élimination des molécules organo-soufrées réfractaires contenues dans les carburants de transport, telles que le DBT et 4,6-DMDBT a toujours été le but ou le sujet de préoccupation des chercheurs du domaine de traitement des hydrocarbures. Par conséquent, des progrès ont été fournis afin de répondre aux exigences des normes américo-européennes et des besoins de l'industrie pétrochimique. Des procédés catalytiques, utilisant des oxydants sont apparus afin de réduire les teneurs en soufre sans toucher aux performances et les caractéristiques des carburants. La désulfuration oxydative (ODS) est le procédé qui a reçu une grande attention par rapport à la désulfuration avancée (HDS) des distillats moyens pour deux principaux avantages ; le premier est le fonctionnement en phase liquide sous des conditions à très basse température ($\leq 80^\circ C$) et pression atmosphérique et sans consommation de gaz d'hydrogène, le second est que les composés organo-soufrés les plus réfractaires (DBT et ses dérivés alkylés) ont montré une haute réactivité à l'oxydation [34].

III.4) Les agents oxydants :

Plusieurs systèmes ont été étudiés, on peut citer :

- Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et ses composés d'addition tels que le percarbonate de sodium. $2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$. [33]
- Les oxoanions de métaux de transition à état d'oxydation élevé tels que l'ion permanganate MnO_4^- ou l'ion dichromate Cr_2O_7 et le trioxyde de chrome CrO_3 . [34]
- Les cations métalliques tels que l'ion cérium Ce^{4+} . [35]
- Les cations de métaux noble tels que les ions argent Ag^+ et cuivre Cu^{2+} [32]
- Les anions d'oxo-acides halogénés tels que l'ion bromate BrO_3^- et l'ion hypochlorite ClO^- . [35]

- Les corps simple tels que l'oxygène O_2 ; et l'ozone O_3 ; et le cyclo octa soufre S_8 ou encore les halogènes (F_2 ; Cl_2 ; I_2). [36]
- Les acides soufrés tels que l'acide sulfurique H_2SO_4 ; l'acide peroxydisulfurique $H_2S_2O_8$. [17]
- Les acides azotés comme l'acide nitrique HNO_3 et les nitrates NO_3^- [33]
- Divers composés tels que le protoxyde d'azote N_2O ; le perborate de sodium $NaBO_3$; l'oxyde d'argent Ag_2O ; le tétra-oxyde d'osmium OsO_4 . [34]

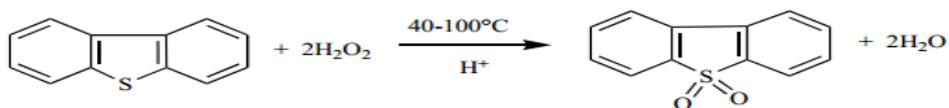
III.5.1) Les systèmes oxydatives basés sur H_2O_2 :

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 en solution aqueuse, plus communément appelé eau oxygénée, s'avère être également un agent oxydant performant, l'eau oxygénée présente les intérêts d'être non toxique, disponible (forte production annuelle de $2,2 \cdot 10^6$ tonnes dans le monde), peu coûteuse ($< 0,7$ US dollar/kg pour 100% H_2O_2), de posséder une « efficacité atomique » de 47% et de ne générer en théorie que de l'eau comme co-produit.

Beaucoup d'agents oxydants ont été utilisés dans le procédé de ODS ; mais le H_2O_2 reste le plus important. [17]. Plusieurs systèmes ont été étudiés tels que :

- Le système oxydatif H_2O_2 /acides organiques [37].
- Le système oxydatif H_2O_2 /polyoxometalates (POMs) [38].
- Le système oxydatif H_2O_2 /liquides ioniques [39].
- Le système oxydatif H_2O_2 /liquides ioniques/catalyseurs [40]
- Le système H_2O_2 /catalyseurs [41].

Les molécules réfractaires aux procédés HDS comme les alkyldibenzothiophènes présentent une réactivité très forte à l'oxydation selon la réaction suivante :



Ce réactif d'oxydation est en général associé à des catalyseurs ou co-oxydants, homogènes ou hétérogènes, avec des métaux de transition à valence élevée essentiellement à base de molybdène, de tungstène, de rhénium, de vanadium...etc.

Tableau III.3 : Résumé des travaux réalisés sur la désulfuration oxydative sur les charges réelles et modèles. [17]

Système oxydant-catalyseur	La charge réelle/modèle+ [t _{totale}] (ppm, mg/l)	Taux de désulfuration	
H₂O₂ (30%). WO/ZnO₂	1000 ppm (Th, BT, /n-Octane)	80%	[4]
H₂O₂ (30%).chrome dispose sur sulfate de zirconium	1000mg /l (DBT/iso-octane)	79.26%	[47]
H₂O₂ (30%).silicate de Titane (TS)x.	2780ppm BT/iso-octane.	89.9	[48]
H₂O₂ (30%).acide acétique C₅H₉NO.x SnCl₂.	Gazole réelle 492ppm DBT 500ppm.	87.6	[50]
H₂O₂ (30%).MoO₃.	150ppm Th, BT, DBT, 4.6DMDBT/n-octane.	94.8	[51]
H₂O₂ (30%)/ acide acétique	Gazole réel (1936.48ppm)	95	[52]
H₂O₂ (30%)/ acide formique	(Th+BT/n-octane)	98.36	[53]
H₂O₂ (30%) + agent amphiliques	Gazole modèle 100-500 ppm de DBT/n-décane). Gazole réel (325ppm en DBT).	55	[55]
H₂O₂ (30%) + Ag.HPW/SiO₂	Charge réel 1 800 ppm Charge modèle 800ppm de DBT/éther de pétrole, benzène et octane	97	[56]
H₂O₂ (30%) +Q₄W₁₀O₂₂	Gazole modèle 1000ppm en DBT.500ppm de en 6.4-DMDBT Gazole réelle 1078 ppm et BT. DBT en 4.6-DMDBT	87.3	[57]
H₂O₂ (30%) + N-methyl-pyrrolidonium phosphate (Hmp) H₂PO₄	gazole modèle 500ppm de DBT/n-octane) gazole réel.	99.6BT 99.4 4.6-DMDBT et 99.6 DBT 93.5 [57]	[58]
H₂O₂ 30%- acide acétique	Kérosène réel 0.16% en soufre total).	100	[59]

III.6) La désulfuration par les liquides ioniques :

Dans ce type de procédé, les liquides ioniques utilisés sont des sels organiques à l'état liquide à températures inférieures à 100°C. Ces liquides ioniques sont prévus pour remplacer les solvants organiques, pour leur pression de vapeur non mesurée qui est inférieure à leur température de décomposition, et qui peuvent être désigné à avoir des différentes propriétés en dépendance de leur structure.

Ce procédé est basé sur les théories d'extraction et considéré comme un procédé doux.

Les ions liquides les plus utilisés sont : [BMIM][PF₆], [EMIM][BF₄], [BMIM][MeSO₄], [BMIM][AlCl₄], [BMIM][OcSO₄], ont montré un partage sélectif élevé des molécules de contenu-sulfurés hétérocycliques tels que la DBT, à méthyle DBT et les di-à méthyles DBTs. [42]

Le mécanisme réactionnel en milieu liquide a été proposé comme suit :

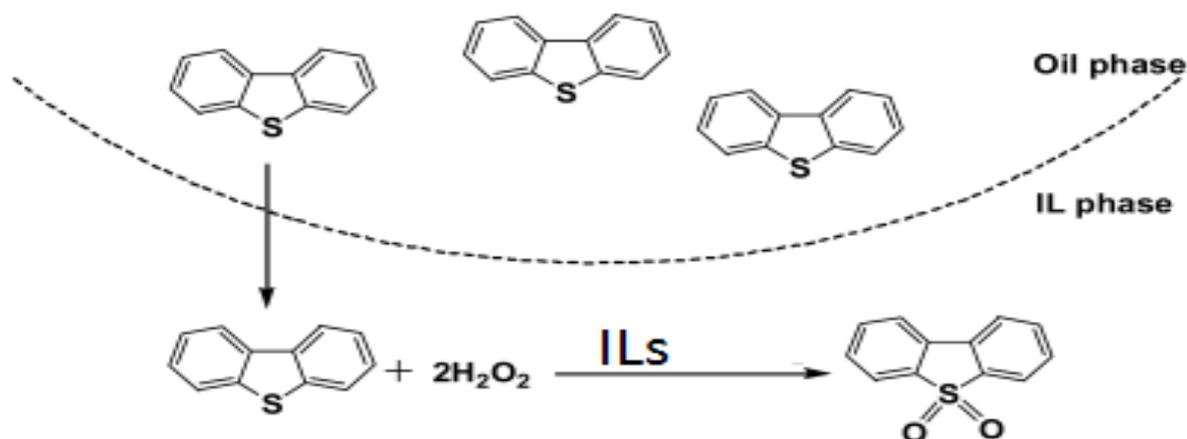


Figure III.3 : l'oxydésulfuration catalytique en présence des ILs et H_2O_2 . [43]

Tableau III.4 : certains travaux réalisés pour l'ODS de diesel et des charges modèle. [44]

Référence	IL/catalyseur/agent oxydant	Condition de désulfuration	Remarque
Zhu et al 2008	[BMIM]BF ₄ , [OMIM]BF ₄ , [BMIM]PF ₆ , [OMIM]PF ₆ [BMIM]TA et, [OMIM]TA Dope avec catalyseur (comme Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O ;H ₂ MoO ₄ ; (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O ;H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ .13H ₂ O ;(NH ₄) ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ .7H ₂ O/H ₂ O ₂ et Na ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ .7H ₂ O / H ₂ O ₂	La charge modèle : DBT ; BT et 4,6DMDBT dans le n-octane contenant respectivement 1000; 1000; 500ppm. H ₂ O ₂ 30% [n(H ₂ O ₂)/n(DBT)=4] ; 1ml de LI et catalyseur [n(S)/n(Mo)=20] ;T=70°C temps = 3h ; La phase supérieur a été retirée et analysée par GC-FID	Taux de désulfuration [BMIM]BF ₄ = 99%
Xu et al 2009	[BMIM]BF ₄ /V ₂ O ₅ ; H ₂ O ₂ 30%	Condition expérimentale Charge Modèle =5ml ; LI=1ml ; [n(H ₂ O ₂)/n(DBT)=6] ; T=30°C ; t = 4h	Dans les conditions expérimentales décrites 98,7% de l'extraction du soufre a été obtenue pour le diesel. [BMIM]BF ₄ peut être régénérer sept fois
Li et al 2009	[BMIM]BF ₄ [BMIM]PF ₆ [OMIM]BF ₄ et [OMIM]PF ₆ [H3PW12O40 14H2O /H2O2	5 ml de charge modèle 0,045 ml H2O2 30% [n(HO)/n(DBT) = 3] ; 1ml de LI et catalyseur [n(DBT)/n(HPW) = 100] ; 30°C pendant 1h	Le taux de désulfuration atteint 96%.
Kuhimann et al 2009	Plusieurs tests de LI à base de phosphate d'imidazolium ont été testés. La phase LI a été évaluée par (SILP)	Extraction par IL	La teneur en soufre à été réduite de 500 à 200 ppm à 1 ^{er} étage et à 7 ^{eme} étage a atteint 10ppm.
Seeberger et jess 2010	[EMIM]DEP/n-dodecane Contenant de la dibenzothiophène sulfone et du diesel pré-endurcis et complètement oxydé	Extraction par IL	Le taux atteint 95.31%

III.6.1) La désulfuration en présence des liquides ioniques de Bronsted type de pyridinium :

Divers travaux de recherches ont traité le procédé d'oxydésulfuration des charges modèles et réelles. Le procédé de la désulfuration oxydative et extractive semble une alternative prometteuse technologie aux procédés conventionnels d'HDS. Le procédé de la désulfuration oxydative peut être effectuée en présence ou sans catalyseur et dans certains cas le liquide ionique joue le rôle d'un catalyseur et un solvant au même temps.

C. Zhang et al ont synthétisé des liquides ioniques acides de Bronsted $[\text{CH}_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$ et $[(\text{CH}_2)_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$ (figure III.4), La force d'acidité a été de l'ordre de H_2SO_4 (98%) > $[\text{CH}_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$ > $[(\text{CH}_2)_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$. Ils ont été utilisés comme extracteurs et catalyseurs dans l'ODS des charges modèles constituée de DBT, BT ou 4,6-DMDBT dans le n-octane, respectivement, pour former des solutions avec un contenu en soufre de 1000 ppm. le $[\text{CH}_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$ montre une activité meilleure durant le processus de DBT par une combinaison de l'extraction et l'oxydation . [45]

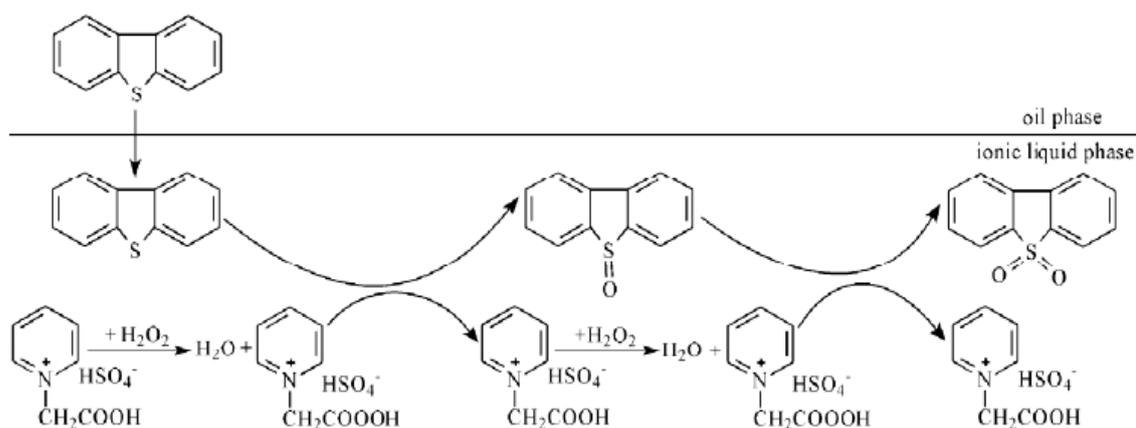


Figure III. 4: l'oxydésulfuration extractive en utilisant $[\text{CH}_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$. [46]

Le taux de désulfuration atteint 99,9% sous les conditions de $V_{\text{charge}} = 20 \text{ ml}$, $V_{\text{LI}} = 1,2 \text{ ml}$, $T = 30^\circ\text{C}$ et le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S} = 6$. Sous les mêmes conditions l'élimination de BT et de 4,6-DMDBT était de 82,5% et 89% respectivement. Le LI peut être recyclé 9 fois sans diminution significative de l'activité catalytique. [44]

III.7) Technologies de la désulfuration:

III.7.1) La désulfuration oxydative par radiations ultrasoniques :

L'ODS par ultrason est une nouvelle technologie de désulfuration. Son mécanisme est peut être conclu comme suit: les oxydants et les matières premières sont mélangées avec des agents tensioactifs dans un réacteur pour former un mélange de la phase aqueuse et le milieu organique. Le rôle des ultrasons est de faciliter la mixture de la phase aqueuse et la phase organique. De plus, les ultrasons augmentent la température et la pression de mélange dans un court laps de temps. [47]

III.7.2) La désulfuration photocatalytique :

La méthode de photo-oxydation a montré haute sélectivité pour extraire les composés de soufre. Les hydrocarbures contenant du soufre en suspension dans un solvant aqueux solubles et irradié par les rayons UV ou lumière visible, résultant de l'oxydation des composés soufrés. Les composés polaires formés sont rejetés par la phase hydrocarbure non polaire et sont concentrés dans le solvant. Par conséquent, le solvant et les phases d'hydrocarbures sont séparés. L'acétonitrile a été un bon candidat solvant car il peut fournir la solubilité relativement élevée des initiaux et des composés de soufre oxydés. En outre, la vitesse de réaction photochimique pourrait être renforcée par un photo-sensibilisateur. La combinaison de solvant et de photo-sensibilisateur doit être optimisée pour augmenter la vitesse de la photo-transformation des composés organo-sulfurés, rendant le processus techniquement et économiquement réalisables. [48]

III.7.3) La désulfuration oxydative assisté par radiations microondes :

Puisque les composés soufrés et même d'autres molécules hétéroatomes présentent dans le pétrole sont des composés polaires qui peuvent absorber l'énergie microonde, plusieurs recherches montrent leurs attraction sur des catalyseurs sous radiations microondes pour l'élimination de soufre à partir du pétrole et de ces fractions.

Les composés soufrés, les agents oxydants et les catalyseurs sont des composés polaires et cette polarité sera renforcée au cours de la réaction. En raison de la vibration et la friction de ces molécules dans le domaine des microondes, le squelette moléculaire sera en état énergétique excité et devient réactif.

En plus le chauffage sélectif par microonde des produits polaires implique la présence d'une température élevée en présence de ses derniers. Toutefois, la densité énergétique des molécules polaires à l'intérieur d'un four microonde est suffisante pour ramener la température à des valeurs très élevées et provoquer des réactions chimiques. D'une façon générale, les molécules les plus polaires sont les plus influencés dans le domaine microonde. Après oxydation la polarité des produits soufrés est améliorée ce qui facilite leur élimination du carburant soit par adsorption ou par extraction. [49]

CHAPITRE IV : PROTOCOLE EXPERIMENTALE ET METHODES ANALYTIQUES

IV.1) Introduction :

Dans ce chapitre sont présentés les différents modes opératoires misent en œuvre pour la préparation des liquides ioniques et la désulfuration du diesel . Les techniques expérimentales (caractérisations physico-chimiques et analytiques) sont également reportées

IV.2) Problématiques :

Suite au protocole de Kyoto, en 1997, et afin de lutter contre le réchauffement climatique et la pollution atmosphérique, l'Union Européenne a pris des engagements pour réduire ses émissions de gaz à effet de serre de 5.2% sur la période 2008-2012 (par rapport au niveau de 1990). Le Tableau V.1 présente l'évolution des concentrations en soufre dans le diesel et l'essence autorisées par l'UE [1].

Tableau IV. 1 : Évolution des normes européennes sur la teneur (en ppm poids) de soufre dans l'essence et le diesel [1]

Année	2000	2005	2009
Diesel	350	50	10
Essence	150	50	10

Le soufre engagé dans les molécules d'hydrocarbures est également un poison pour les systèmes catalytiques de raffinage (reformage, isomérisation) et pour les catalyseurs de dépollution automobile [4].

La problématique qui se pose : Comment peut-on réduire de façon significative les émissions sulfureuses générées par le trafic routier ? Pour répondre à cette problématique ce travail propose d'étudier le procédé de l'oxydésulfuration d'un diesel.

La partie expérimentale examine successivement :

- Les propriétés physico-chimiques et la composition chimique du gasoil Algérien analysée par IFTIR et GC/MS.
- La distillation fractionnée du gazole.

- La séparation des composés aromatique et soufré du gasoil par une extraction liquide/liquide au solvant polaire (DMSO).
- Préparation des liquides ioniques à base de la pyridine et de la picoline.
- L'oxydation des composés aromatiques extraits, diesel fractionné, et gazole commercial à l'intervention de H_2O_2 , H_2SO_4 et HNO_3 en présence des liquides ioniques.

IV.3) La présentation du lieu de stage :

Notre stage à été effectué au CRD (centre de recherche et développement de Sonatrach) division Boumerdes au département « environnement »)

La division technologie et développement assure la réalisation des études, synthèse, prestation d'analyse expérimentation et travaux de recherche se rapportant notamment aux besoins d'exploration, de production, de transport, et de valorisation des hydrocarbures. Tout comme elle se donne pour mission d'introduire et de développer des nouvelles techniques, méthodes d'analyse et interprétations, elle s'attelle également à promouvoir et à développé l'expertise sur les problématiques précisés en collaboration avec les institutions scientifiques nationales et internationale.

Pour ce faire la technologie et développement s'est inscrit dans une démarche d'accréditations selon le référentiel 17025, norme sur le principe de management et de fiabilité des résultats pour donner aux essaie réalisée label qualité.

Dans cette optique La division technologie et développement, s'est investie, après agrément des autorités publiques dans le domaine de l'environnement par la réalisation d'études d'impacte.

Diapositives scientifiques et ressource humaine :

- Un personnel scientifique de haut niveau compose de 190 ingénieurs dont 39 post-gradués
- Des équipent de point répartis sur une trentaine de laboratoires.
- Des capacités d'encadrement a haut niveau.

Outres les structures de soutien et d'appui, la division technologies et développement est substantiellement organisé en cinq structures opérationnelles

- **Géologie** : département sédimentologie, département géochimie, département stratigraphie.
- **Gisement** : département de caractérisation des réservoirs, département études thermodynamiques, département caractérisation des produits pétroliers stabilisés.
- **Assistant aux unités industriel** : département environnement, département traitement et contrôle des fluides, département corrosion.
- **Recherche.**
- **laboratoire et cartothèque centrale** : département analyse, département roches réservoirs, département cartothèque centrale, département administration générale.

IV.4) Démarche globale de l'étude :

La démarche de développement suivie pour réaliser ce travail est illustrée sur la Figure IV.1 :

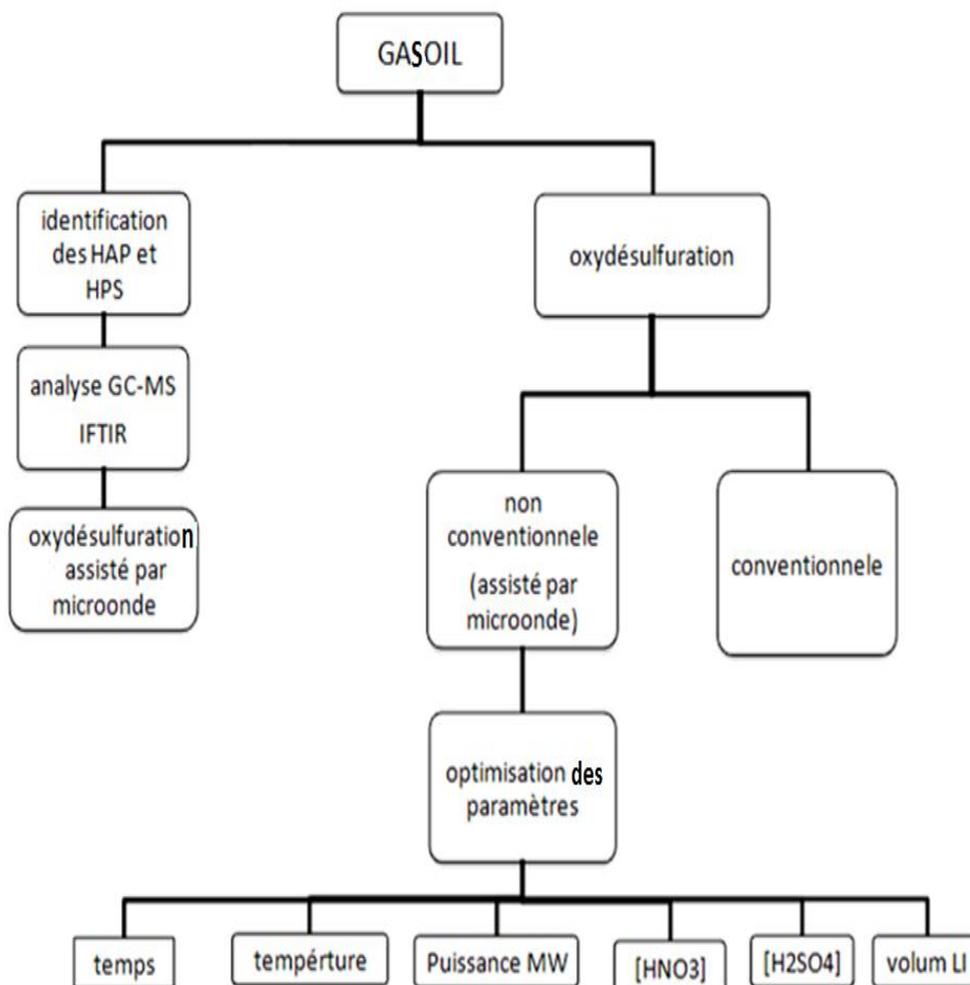


Figure IV.1 : démarche globale de désulfuration.

IV.5) Etude expérimentale :**IV.5.1) Réactifs :**

- Diesel commercial
- DMSO
- Pyridine
- Picoline
- H₂SO₄
- H₂O₂
- HNO₃
- Méthanol
- Heptane
- Eau distillé
- Dichloro-méthane

IV.5.2) Matériels :

- Agitateur mécanique.
- Microonde (SAVERINE).
- Ballon
- Cristalliseur
- Dispositif de détermination de la couleur (COLORIMETRE - ASTM COLORE SCALE)
- Densimètre (DMA 48).
- Point d'clair : (NPM-450 NORMALAB)
- Dispositif de point d'écoulement (un bain LINETRONIC TECHNOLOGIES à programme Lintech)
- Dispositif de la viscosité (VISCOMETR HVU 490)
- Dispositif de la détermination de la teneur en cendre (four a moufle à 1000°C NORMALAB)
- Dispositif de la détermination de la teneur en eau (ballon en verre ; tube de resette ; chauffage ballon et réactif xylène).
- Dispositif de détermination de la teneur en soufre (Spectromètre a RX HORIBA)
- Dispositif distillation automatique (NDI450) ASTM 86.

IV.6) Les Protocoles opératoires :

IV.6.1) Extraction des composés aromatiques présents dans le diesel par solvants polaires :

Dans un bécher on mélange 200 ml de diesel et 100 ml de DMSO (Diméthylsulfoxyde), et on agite sur fortement pendant 1h, puis on décante le mélange après 3 h de repos, et récupères la phase inferieure, et on ajoute 120 ml de l'eau distillée sous agitation pendant 1 heure et on laisse au repos au moins 24h, cet extrait est analysé par GC-MS et IFTR en ajoutant 5mL de l'heptane.



100ml de DMSO +200ml de diesel → 1 h d'agitation

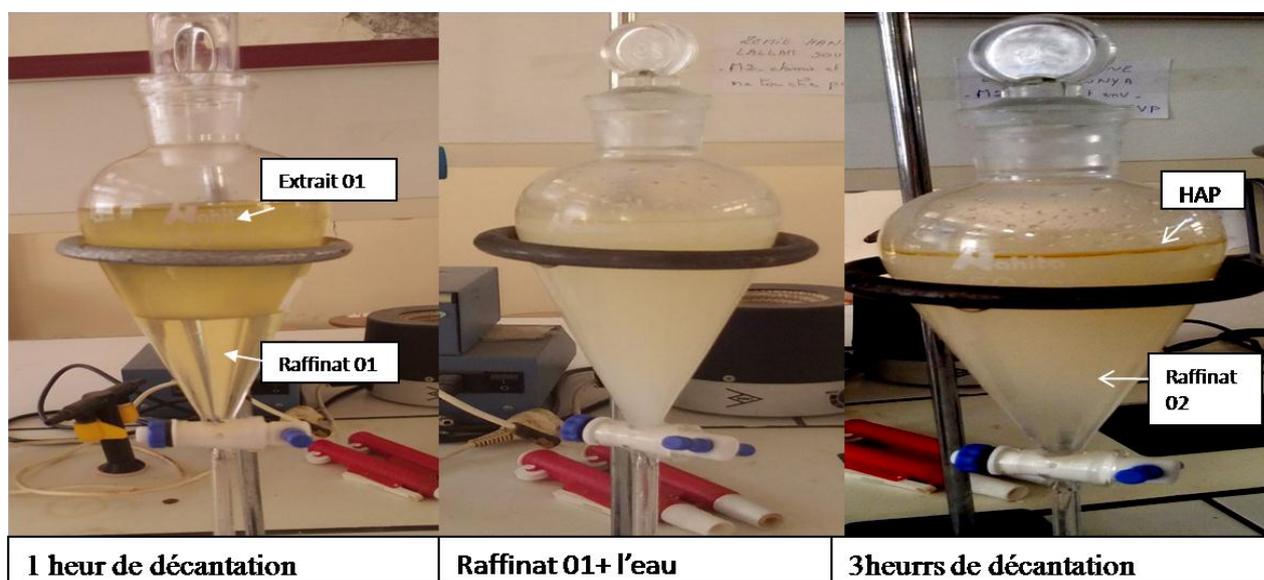


Figure IV.2: Les différentes étapes d'extraction des HAP à partir de diesel pur.

IV.6.2) La préparation du liquide ionique :

La synthèse des liquides ioniques (pyridinium et méthylpyridinium) se passe en deux étapes. [50]

✓ Étape d'alkylation

Synthèse de l'intermédiaire Chlorures de pyridinium et alkyl-pyridinium (3-picoline)

On Mélange 1 mol d'acide chloro-acétique et 1,2 mol de pyridine (3-picoline) dans un bécher de 100ml sous agitation pendant 10mn. Ensuite, la solution est introduite sous agitation dans une micro-onde domestique adapté dont la puissance est de 120W pendant 3 min jusqu'à la formation d'un liquide visqueux de couleur blanche. Pius on Filtre sous vide le précipité blanc et on lave trois fois avec le Dichlorométhane. Le précipité obtenu est séché puis conservé dans un dessiccateur pendant au moins 24h.

✓ Etape de protonation :

On introduit une quantité équimolaire de l'intermédiaire de pyridine ou la 3-picoline obtenu et l'acide sulfurique à 98% dans un bécher de 100 ml sous les mêmes irradiations microonde précédentes jusqu'à la formation d'un liquide visqueux de couleur jaune pâle pour isomères. Les vapeurs de l'acide HCl formées au cours de la réaction sont absorbées par une solution d'hydroxyde de sodium.

La figure IV.5 présente la synthèse du IL.



Figure IV.3 : synthèse des IIs sous radiation microonde.

IV.6.2.1) Calcul de l'acidité des deux liquides ioniques :

La méthode universelle et la plus utilisée pour mesurer l'acidité dans le cas IL est appelée Fonction d'acidité d'Hammett. Pour ce faire, on a choisi la spectroscopie UV-visible. La fonction d'Hammett est définie par la relation :

$$H_0 = pK_a(I) + \log \left(\frac{[I]}{[IH^+]}\right)$$

Pour évaluer l'acidité des liquides ioniques synthétisés par cette méthode, l'acide sulfurique à 98% est utilisé comme référence. L'indicateur coloré méthyle-rouge est choisi comme indicateur d'Hammett.

- **Préparation des échantillons**

Premièrement, les échantillons (LI1, LI2 et H₂SO₄) sont préparés comme suit :

- Trois solutions de concentration 16 mmol/L des deux liquides ioniques et une solution de l'acide sulfurique dans le méthanol.
- Une solution d'indicateur coloré méthyle-orange de concentration 150 mg/L dans le méthanol.

Deuxièmement, on prélève à l'aide d'une micropipette, 0,1 mL de chaque solution (LI₁, LI₂ et H₂SO₄) préparée dans le méthanol précédemment et la mélange avec 0,75 mL de la solution d'indicateur coloré. La solution obtenue est diluée jusqu'à 10 mL.

La comparaison de l'acidité des différents échantillons est faite par la spectroscopie UV-visible.

IV.6.2.2) La mesure de viscosité des liquides ioniques :

Sur un viscosimètre manuel on a plongé liquides ioniques synthétisé dans des tubes capillaires à température ambiante, puis on a déterminé les temps de passage des liquides dans les capillaires en utilisant un chronomètre manuel.



Figure IV.4: Viscosimètre manuelle (modèle HVU 40).

Lorsque les paramètres temps, constante capillaires sont déterminés on calcule la viscosité des IL en utilisant la relation :

$$\text{vis} = [(t_1 * k_1) + (t_2 * k_2)] / 2$$

Avec : t_1 et t_2 sont les temps de passage des liquide dans les tubes capillaire utilisés.

k_1 et k_2 sont les constantes des tubes capillaires respectivement.

IV.6.3) Appareillage et Protocole opératoire de l'oxydésulfuration conventionnelle :

Dans un ballon muni d'un montage à reflux sur agitation, on introduit 20 ml de gazole commercial, 1.5 ml du liquide ionique (pyridine ou 3- picoline) ; 1 ml d'oxydant 0.1N (H_2SO_4 , HNO_3 , H_2O_2) pendant 2 heures à 80°C, puis on décante après 3 heures du repos, puis on sépare les deux phases apparues.

Le diesel désulfuré est lavé trois fois avec H_2O distillée et séché par l'introduction de petite quantité du $MgSO_4$.

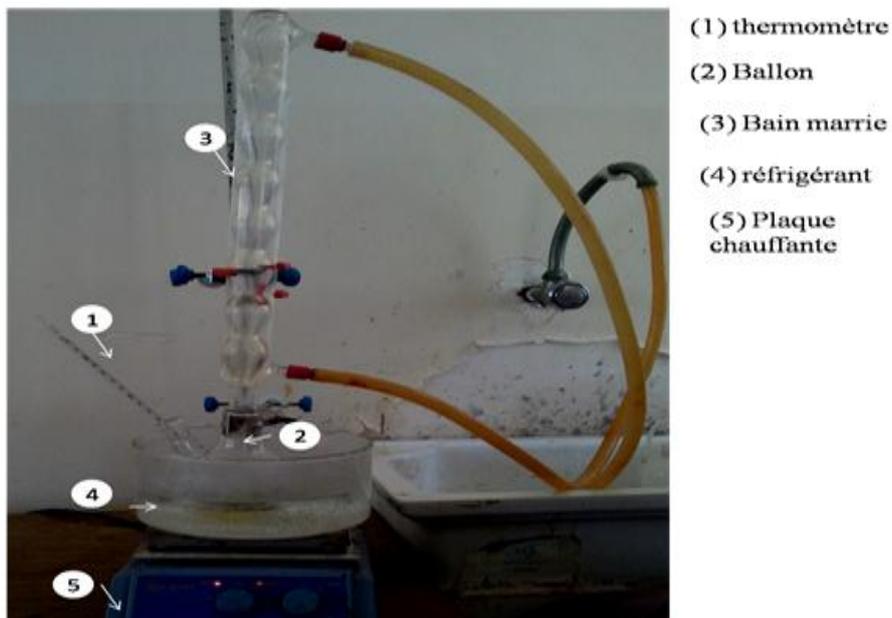


Figure IV.5 : L'oxydation conventionnelle du diesel pur.

IV.6.4) Appareillage et protocole de l'oxydésulfuration assistée par microonde :

Le système réactionnel de l'oxydésulfuration assisté par microonde comprend un four microonde (figure IV.8), un réacteur en verre cylindrique de capacité de 250 mL et un agitateur mécanique en verre introduit à travers le col du réacteur. La puissance maximale du four microonde (Whirlpool, Modèle : fonctionnant à 2450 MHz) est de 900W variable avec un pas de 120 W. Le four microonde dispose d'un régulateur du temps d'un pas 1 min. Les dimensions intérieures de sa cavité interne sont 220 mm (H)x 354 mm (L) x 358 mm (P).

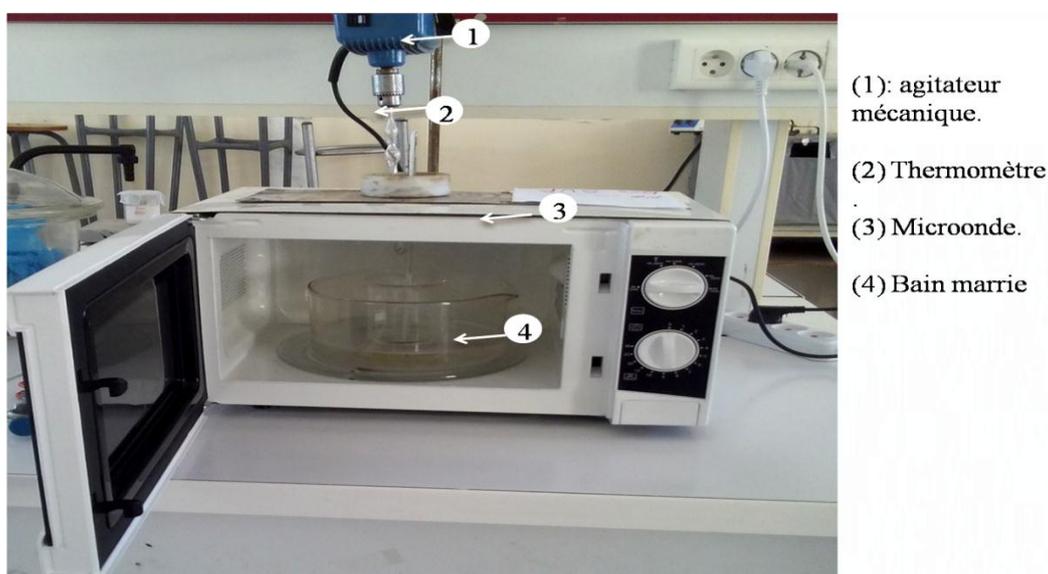


Figure IV.6 : montage utilisé pour l'oxydésulfuration assiste par microonde

Au premier lieu, on introduit dans un réacteur : le gasoil, IL et les oxydants (H_2O_2 , H_2SO_4 ou HNO_3). Le mélange est irradié par microonde pendant 10 min. L'irradiation est effectuée sous agitation mécanique continuellement pendant le temps d'irradiation. Les conditions opératoires sont :

- Rapport volumique Gasoil/IL = 20/1.5
- Puissance d'irradiation microonde : 120 W.
- Rapport volumique Gasoil/Oxydant : 20/1
- Temps d'irradiation total: 10 min

Il faut signaler que pour chaque puissance, on ne peut pas dépasser un temps d'irradiation bien défini afin d'éviter l'ébullition des réactifs.

Après réaction, deux phases immiscibles se forment dans le réacteur, le gasoil désulfuré obtenu est ensuite traité comme suit :

➤ **La séparation des phases :**

A la fin de la réaction, le contenu du ballon sera versé dans une ampoule à décantation et laissé au repos pour quelques heures. Durant ce temps-là le système catalytique (IL/Oxydant) qui est immiscible avec le gasoil désulfuré se dépose au fond de l'ampoule.

IV.6.5) Régénération des catalyseurs :

Le recyclage des systèmes catalyseurs extracteurs [$CH_2COOHPy$] [HSO_4] et [$CH_2COOHPic$] [HSO_4] utilisés pour la désulfuration du carburant diesel se fait selon deux étapes :

La première étape est l'extraction des composés soufrés en utilisant du tétrachlorure de carbone.

La deuxième est l'élimination de l'excès des oxydants par rota-vapeur

Enfin le IL est régénéré par ro-extraction par tétrachlorométhane.

IV.6.6) Méthodes de caractérisation et d'identification :

IV.6.6.1) La couleur :

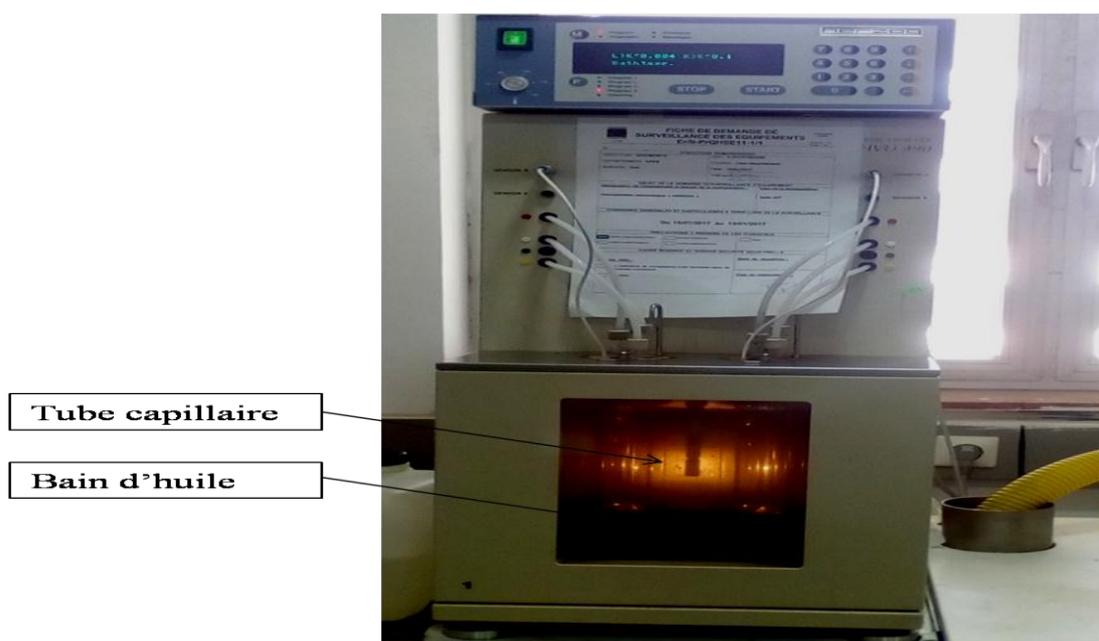
Dans un tube à essai, on remplit notre échantillon de diesel et on l'injecte dans le colorimètre où il ya un autre tube remplis d'eau. Sur un disque de référence numéroté de 0 à 8 on joue sur les potentiels des couleurs jusqu'à l'obtention des couleurs comparables. La méthode d'analyse utilisée est : ASTM-D-1500.



Figure IV.7 : Colorimètre - ASTM colore scale.

IV.6.6.2) La viscosité :

Pour mesuré la viscosité de gazole on a utilisé un viscosimètre automatiques de marques (VISCOMETR HVU 490) , norme ASTM D-2270 ISO 3104. Le test a été effectuée a $100^{\circ}\text{F} = 37.9^{\circ}\text{C}$, le choix du capillaire dépend de la viscosité minimale et maximale de l'échantillon qui a été compris entre 0.71192 et 3.5596 cSt .Le mode de tube utilise dépend du degré de couleur d'échantillon, near pour les échantillons clairs et NTC pour les échantillons sombres ou de couleur foncé.



Tube capillaire

Bain d'huile

Figure IV.8 : VISCOMETR de modèle HVU 490

On injecte notre échantillon diesel dans un tube capillaire near et on le plongé dans le bain d'huile de silicone puis on mesure le temps de passage de l'échantillon entre les deux électrodes.

Viscosité = le temps de passage * la constante du capillaire

IV.6.6.3) La densité :

La diapositive utilise pour le test de densité est un densimètre oscillatoire ou de cellule U (marque DMA 48), la norme correspondante est ASTM D-1500 IOS-2049. Avant de commence le test, il faut d'abord vérifier les conditions de stabilisation d'appareille, $d_{\text{air}} = 0.0012\text{g/cm}^3$, $T = 20^\circ\text{C}$. Si ces conditions sont satisfaites on injecte notre échantillon diesel à l'aide d'une seringue de tel sort on évite la formation des boules d'aire, quelques seconde après l'appareil affichent la valeur de densité sur un petit écran.



Figure IV.9: Densimètre (DMA 48).

IV.6.6.4) point d'éclaire :

La diapositive utilisé est un chauffage (marque NPM-450 NORMALAB, selon la norme NA 2658). Le procédé consiste a augment la température par 2 ou 3 °C et réalise des essai d'excitation par un éclair de feu sur notre échantillon diesel au présence d'un éthane sel jusqu'à l'atteint de point d'inflammation d'échantillon.

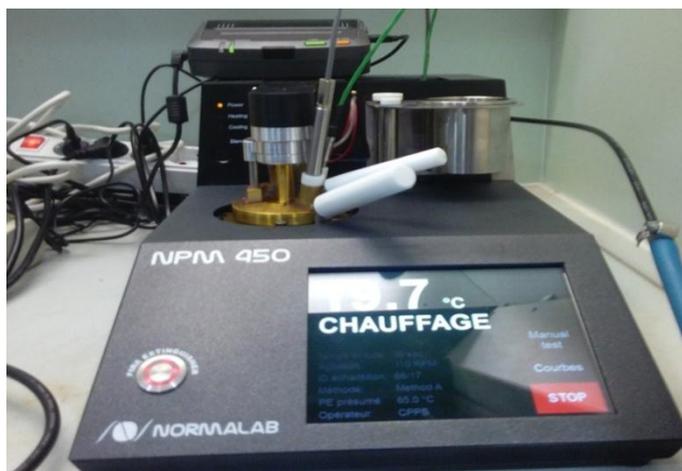


Figure IV.10: détermination de point d'éclair (NPM-450 NORMALAB)

IV.6.6.5) point d'écoulement :

Le test effectué sur un appareil (marques LINETRONIC TECHNOLOGIES, Selon la norme NA 2660). Le procédé consiste à injecté l'échantillon dans l'appareil et abaisse la température par 2 ou 3 °C puis réalise des tests d'écoulement par une inclinaison de tube qui porte l'échantillon par 45°.



Figure IV.11 : Détermination de point d'écoulement « LINETRONIC TECHNOLOGIES à programme Lintech ».

IV.6.6.6) Le point de congélation :

Par la suite de la détermination de point d'écoulement on détermine le point de congélation qui est égale au point d'écoulement - 3°C, selon la norme NA 2658.

IV.6.6.7) Distillation ASTM 86 :

Le test effectué sur un appareil de distillation automatiques (marque (NDI450) ASTM 86). Le procédé consiste à évaporer 100ml de diesel et le récupérer par refroidissement, au cours de ce procédé on détermine le point initial PE qui correspond à la récupération de première goutte d'échantillon, et les points 65% et 95% qui correspondent à la récupération de 65% et 95% respectivement de volume évaporé. Le point 95% appelé le PF point finale. L'appareil est couplé à un logiciel qui trace la courbe de distillation, la température en fonction de volume $T=f(\text{vol})$.



Figure IV.12 : Dispositif de distillation automatique ASTM D86 avec logiciel ADU5.

IV.6.6.8) Teneur en eau :

La dispositif utilise est un montage expérimental composé d'un ballon en verre ; tube de resette ; chauffé ballon, le procédé consiste à chauffer l'échantillon 100ml de diesel mélangé avec 100ml de xylène est laissé à l'ébullition pendant 3h, puis on refroidi le mélange par l'air et on remarque la séparation des deux phases de mélange diésel xylène au dissous de l'eau, le volume d'eau séparé et on détermine leur pourcentage de volume. Selon la norme NA 421.

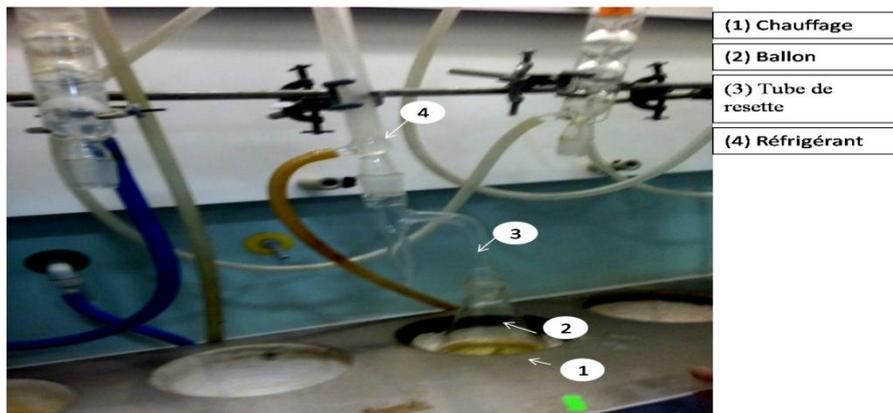


Figure IV.13 : Montage expérimental pour la détermination de la teneur en eau.

IV.6.6.9) La teneur en cendre :

Le test est réalisé dans un four à moufle à 1000°C (marque NORMALAB). Le procédé consiste à évaporer 100ml de diesel à 500 jusqu'à 750 C° et à déterminer la masse des métaux et des poussières contenu dans l'échantillon puis on calcule le pourcentage massiques de cet résidu.

L'ingestion d'échantillon nécessite une vérification des conditions initiales qui sont :

Le choix de programme : programme des cendres.

Débit d'air : < 2.5mm.

Débit d'azote : < 113mm= 60ml/min.

La masse d'échantillon prélevé : 49.9131g.



Figure IV.14 : four à moufle à 1000°C de modèle NORMALAB.

IV.6.6.10) La teneur en soufre :

Le test est réalisé sur un Spectromètre a RX (marque HORIBA norme ASTM D-4294 ISO-8754), le procédé consiste a excité les atomes de soufre contentent dans l'échantillon par un fiscaux de rayon X, qui émit un rayon caractéristique, l'appareil ensuite traite automatiquement la raie approprié et donné le résultat en imprimant la valeur de la teneur en soufre.

Pour attendre la mesure de cette grandeur il faut passe par deux étapes essentielles :

- 1) Préparation de la boîte d'échantillon. (On remplit la boit par l'échantillon diesel et on l'encasté par un papier fumé puis on l'injecte dans l'appareille.)
- 2) Le choix de courbe d'étalonnage. On distingue trois courbes d'étalonnage différencié par un intervalle de concentration de soufre :
 - Niveau 01 : de 0 à 0.3%.
 - Niveau 02 : de 0.3 à 1%.
 - Niveau 03 : de 1% à 5%.

Les conditions opératoires sont : 23.7°C (température ambiante) et 35% d'humidité.



Figure IV.15 : Spectromètre à RX (HORIBA) sulfure in-oil analyseur



Figure IV.16: la boîte utilisée dans le spectromètre analyseur de soufre.

IV.6.6.11) L'indice de réfraction :

Après la mesure de l'indice de réfraction à température ambiante ,on fait la conversion à 20°C à l'aide de la relation suivant : $I_{R(T=20)} = I_{R(T)} + 0.00045 (T-20)$.



Figure IV.17 : réfractomètre de modèle OPTICA.

IV.6.7) Distillation Fractionnée TBP :

Sur un montage de distillation sous vide (True Bowling Point) on réalise une distillation de 1.6 litre de diesel commerciale, les fractions obtenues selon des intervalles des températures varié d'un pat de 20°C, qui ont subis par la suite une mesure de leur teneur en soufre.

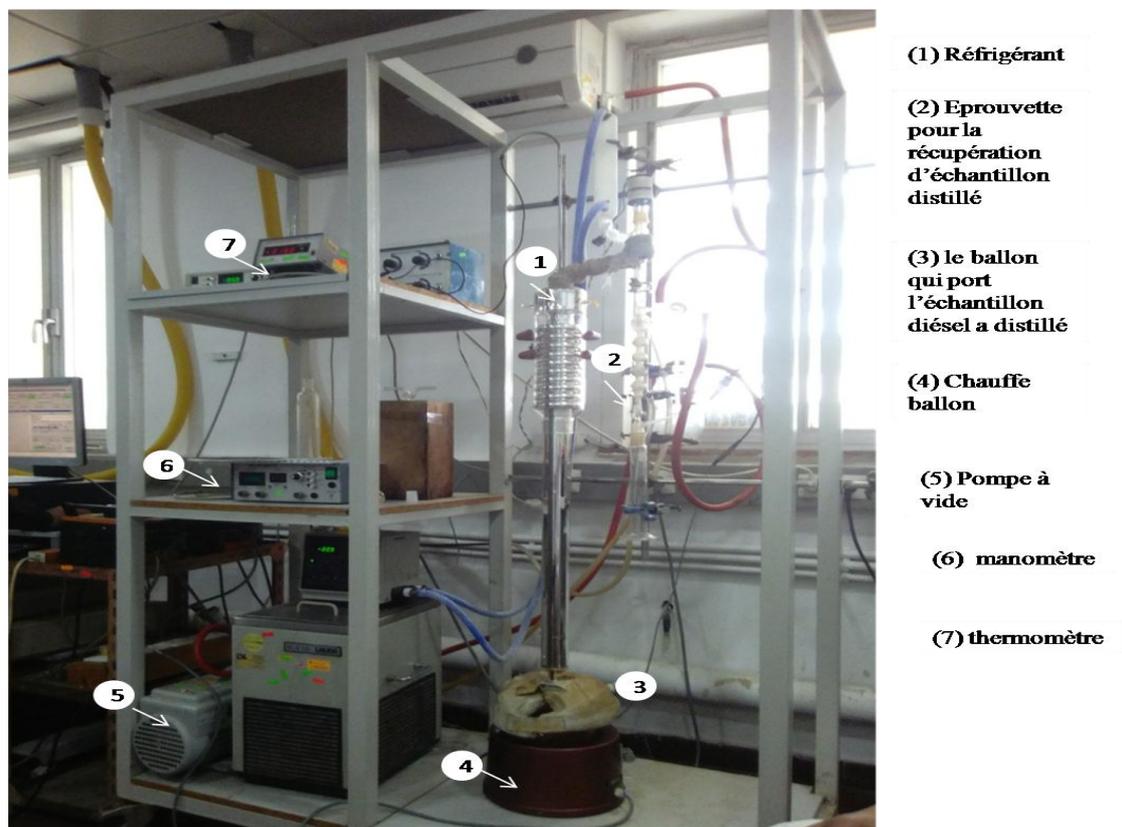


Figure IV.18 : Montage de distillation TBP

IV.7) Méthode d'analyse :

IV.7.1) Infrarouge :

La 1^{er} étape pour appliquer une analyse IFTR est la préparation des pastis KBr qui sont des pastis à très faible épaisseur, à l'aide d'une Pastieuse qui presse la poudre KBr sous pression compris entre 1000 a 10000 barre. Une ou deux gouttes d'échantillon est dispose et bien étalées sur la surface centrale du KBr, qui va mis ensuite entre deux fenêtres transparentes qui laisse passer le faisceau IR traverse la surface de pastis ; les résultats apparaissent sur un outil informatique sous forme des pics à différentes longueurs d'onde.



Figure IV.19 : Spectromètre IFTR de model JASCO IFTR-4100.



Figure IV.20 : Pastieuse utilisé pour la construction des pastie de KBr pour l'analyse IFTIR.

IV.7.2) CG-MS : Chromatographie en phase gazeuse et Spectrométrie de masse.

Une unité GC-MS est composée de deux blocs principaux: un chromatographe en phase gazeuse et un spectromètre de masse. Le chromatographe en phase gazeuse utilise une colonne capillaire qui dépend des dimensions de la colonne (longueur, diamètre, épaisseur du film) ainsi que des propriétés de la phase (par exemple 5 % polyphényl siloxane). La différence des propriétés chimiques entre les différentes molécules dans un échantillon les sépare quand celui-ci se déplace le long de la colonne. Les molécules prennent différents temps (appelé temps de rétention) pour sortir (éluer) du chromatographe en phase gazeuse, ce

qui permet au spectromètre de masse en aval de capturer, ioniser, accélérer, dévier et de détecter les molécules ionisées séparément. Le spectromètre de masse brise pour cela chaque molécule en fragments ionisés et détecte ces fragments en fonction de leur rapport masse sur charge. Ces deux composantes utilisées ensemble, permettent l'identification d'une substance à un degré beaucoup plus fin que chaque unité utilisée séparément.

Principe de base :

Introduction de l'échantillon :

Dans un premier temps, cette technique démarre comme une chromatographie en phase gazeuse normale. Un échantillon (sous forme de liquide volatil), est introduit en tête de la colonne dans l'injecteur par une micro seringue. La colonne, balayée en continu par un gaz porteur, va entraîner les différentes composantes de l'échantillon et ainsi les amener à se détacher les unes des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. Une fois séparées, ces différentes composantes sont détectées en sortie de colonne par un détecteur, le spectromètre de masse. Les composantes sont alors introduites directement dans ce dernier qui est relié au chromatographe.

- **Ionisation :**

Une fois à l'intérieur de l'appareil, une source ionise et vaporise les différentes molécules. La source la plus utilisée est l'ionisation électronique (EI)⁶. Pour ce type d'ionisation, la source est un réseau électrique à deux entrées et sorties permettant le transfert d'énergie. Un courant s'écoule au travers de la source ce qui induit perpendiculairement un courant électronique entre un filament chaud (la cathode) et une anode. Les molécules sont alors bombardées par des électrons libres émis par ce filament. L'interaction des électrons et de ces molécules neutres génère des ions moléculaires chargés positivement. Les molécules qui ne sont pas ionisées sont éloignées de la source par le vide poussé. Les ions moléculaires produits dans la source sont maintenant accélérés et focalisés.

- **Séparation des ions :**

Il s'agit maintenant de l'étape de séparation des ions qui se fait dans l'analyseur de masse à quadripôle. Sous l'effet d'un champ magnétique, les ions vont osciller le long de l'axe des z du filtre quadripolaire à une tension continue (U) et une tension alternative (V) réglées par l'appareil afin que seuls les ions de rapport masse sur charge (m/z) choisis puissent traverser le filtre quadripolaire et se rendre jusqu'au détecteur⁶.

- **La détection des ions :**

La dernière étape est la détection des ions. À ce moment-là, les ions sont récoltés sur un multiplicateur d'électrons. D'une part, le détecteur convertit les ions en signal électrique (plus il y a d'ions, plus le courant est important). D'autre part, le détecteur amplifie le signal obtenu ce qui permet le traitement informatique, c'est-à-dire l'obtention de spectre.



Figure IV.21 : le Chromatographe en phase gazeuse couple a un spectromètre de masse GC-MS. De modèle TURBO-MASSE.

IV.7.3) UV-visibe :

Principe :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes

de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité



Figure IV.22 : Spectromètre UV-visible de modèle thermo – évolution 201.

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1) Propriétés physico-chimiques de diesel Algérien utilisé :

Dans cette partie du travail, on détermine les caractéristiques physicochimiques du diesel commercial. Les analyses de la qualité du gazole ont été mesurées selon les normes internationales ASTM au sein de Laboratoire du Raffinage, Département Production, CRD-SONATRACH. Le tableau V.1 montre les résultats des analyses après les tests de reproductibilité.

Tableau V.1 : les caractéristiques physico chimique de diesel.

Caractéristiques	Unités	Normes Utilisées	Résultats	Norme Algérienne NA 8110 – 1992
Masse volumique à 20 °C	g/cm ³	ASTM D4052-11 ISO12185-96	0,8226	-
Masse volumique à 15 °C	g/cm ³	Tables ASTM D1250-80	0,8261	0,8100 – 0 ,8600
Point d'éclair	°C	ASTM D56	70	min 55
Point d'écoulement	°C	ASTM D97-11	-15	-12 Max
Point de congélation	°C	NF T60-105	-18	
Teneur en soufre par R.X	% poids	ASTM D4294-10 ISO 8754-03	0,047	max 0,25
Teneur en cendres	% poids	ASTM D482-13 ISO 6245-01	nulle	TND
Teneur en eau	% Vol	ASTM D95-05 ISO 3733-99	nulle	TND
Viscosité cinématiques à 37.8°C	cSt	ASTM D445-06 ISO 3104-94	3,139	Viscosité à 37,8 °C, max 3.5
Couleur ASTM	-	ASTM D1500-04 ISO 2049-96	L0, 5	2.5 Max
Indice de cétane calculé	-	ISO 4264-07	55,6	min 48

Les propriétés du gasoil mesurées sont conforme aux spécifications exigées par la norme Algérienne **NA 8110-1992** .

V.2) Identification des composés aromatiques et soufrés dans le gasoil Algérien :

- Chromatographe GC-MS du diesel pur :

Le profil général du diesel par GC/MS relève, une structure paraffinique dominante de C9-C25.

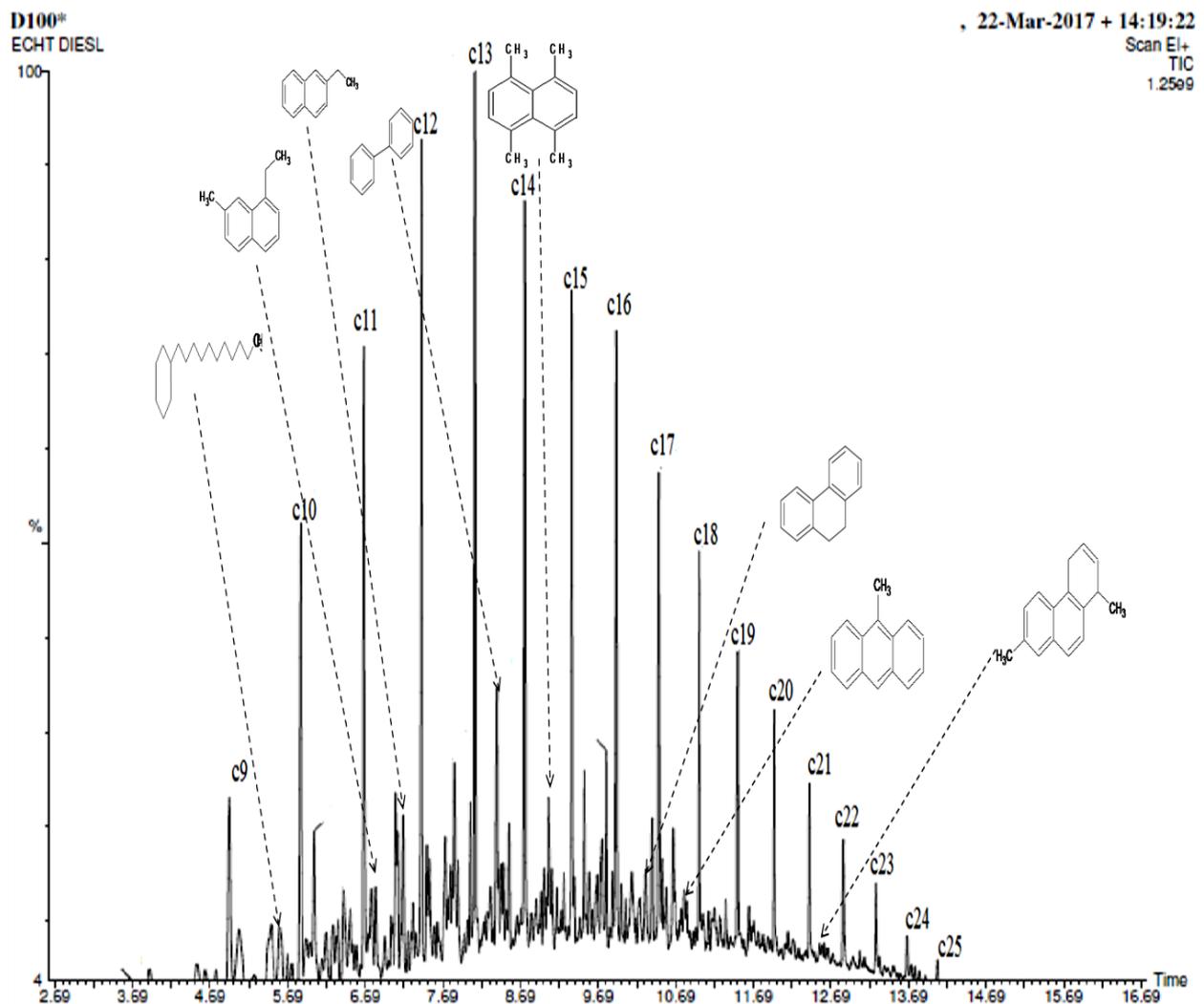


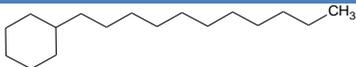
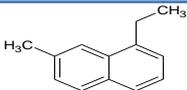
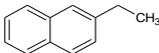
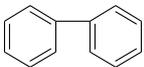
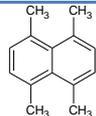
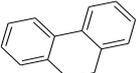
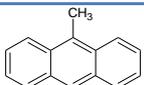
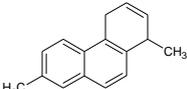
Figure V.1 : spectre GC-MS du diesel pur.

Tableau V.2 : Les paraffines présentes dans le diesel pur.

Alcane	Temps de rétention (min)
C9	4,95
C10	5,86
C11	6,68
C12	7,42
C13	8,11
C14	8,75
C15	9,36
C16	9,93
C17	10,48
C18	10,99
C19	11,49
C20	11,96
C21	12,42
C22	12,85
C23	13,27
C24	13,67
C25	14,09

Le profil général du diesel par GC/MS relève quelques composés aromatiques présentés dans le tableau V.3

Tableau V.3: Les composés aromatiques présents dans le diesel pur.

Composés aromatique	Temps de rétention
	5,69
	6,71
	7
	8,20
	9
	9,80
	10,69
	12,50

- **Extraction de diesel par DMSO :**

L'extraction a été réalisée selon le protocole opératoire cité dans le chapitre précédent. L'extrait a été analysé par IFTR et GC-MS (Figure V.2).

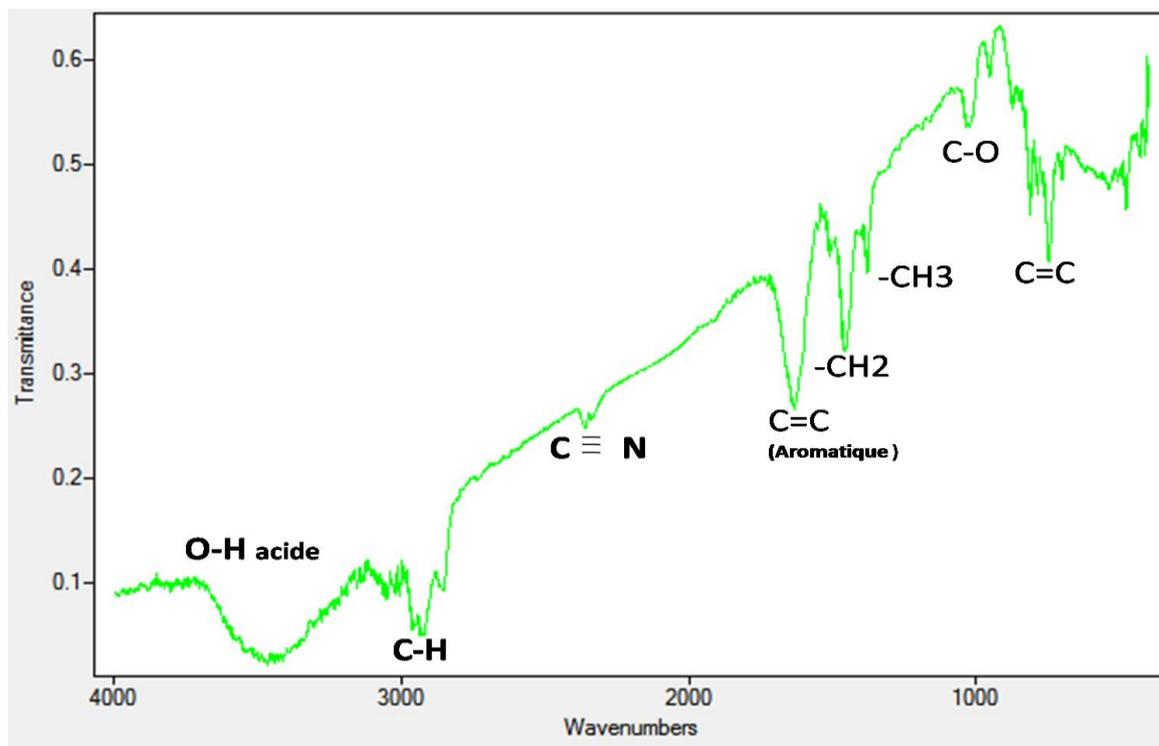


Figure V.2 : Spectre d'IFTR d'extrait DMSO

On remarque sur la figure V.2 la présence d'une bande large et intense entre 3118 et 3682 cm^{-1} dû à l'élongation OH acide carboxylique.

La bande 2930 cm^{-1} dû a l'élongation C-H des alcanes , et la bande 2352 cm^{-1} est attribuée aux groupements -CN.

La bande 1627 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=C aromatique.

Les deux bandes 1375 et 1450 cm^{-1} sont attribue au groupement CH₃ et CH₂ respectivement.

La bande 1050 cm^{-1} est due a l'élongation C-O.

On a enregistré également les bandes de vibration spécifiques en noyaux aromatiques vers les bandes 804 et 743 cm^{-1} .

• GC-MS d'extrait aromatique par DMSO

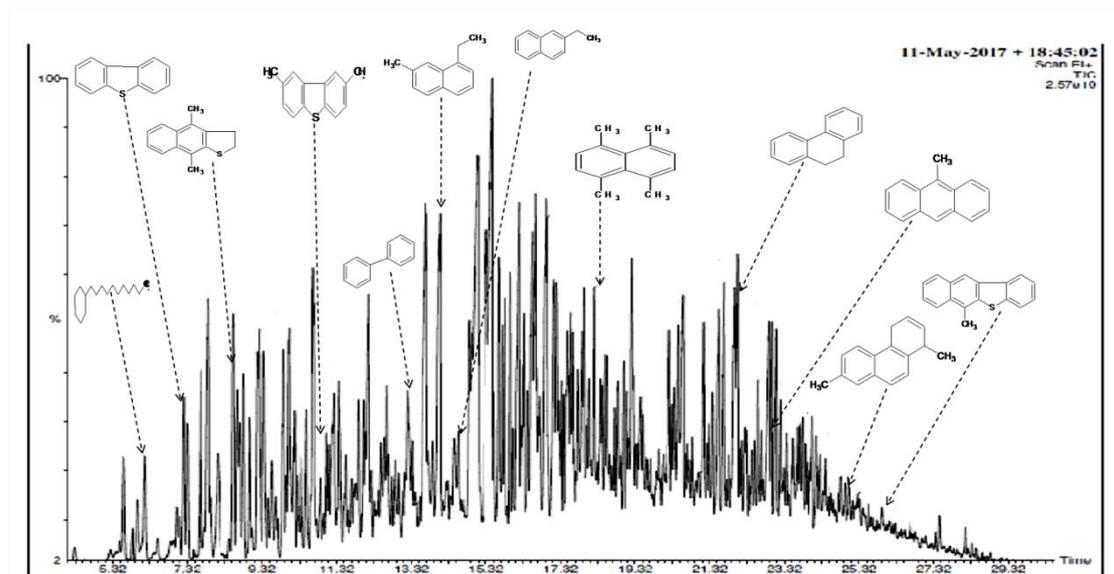


Figure V.3 : Spectre GC-MS d'extrait aromatique par DMSO.

Tableau V.4 : Les composés aromatique présents dans l'extrait du diesel.

Composés aromatique	Temps de rétention
	6,32
	7,32
	8,40
	10,80
	13,32
	14,08
	14,30
	17,85
	21,60
	23,32
	24,98
	25,90

L'analyse GCMS relève l'existence des composés aromatiques polycycliques tels que : BTX (benzène toluène xylène) et leurs dérivés, naphthalènes, anthracènes...etc. ainsi que des composés soufrés tels que : benzothiophènes, dibenzothiophènes et ces dérivés.

V.3) La synthèse des liquides ioniques :

V.3.1) Les caractéristiques de liquide ionique :

Le tableau suivant présente la viscosité et la densité des LIs synthétisées.

Tableau V.5: les densités et viscosités des LI à base de picoline et pyridine.

Liquide ionique	Liquide ionique à de la Picoline	Liquide ionique à de la Pyridine
Densité	1,513	1,527
Viscosité cSt	126,36	77,31

3.2) Les étapes de synthèse des liquides ioniques :

La synthèse des liquides ioniques se passe en deux étapes.

- **Étape d'alkylation :**

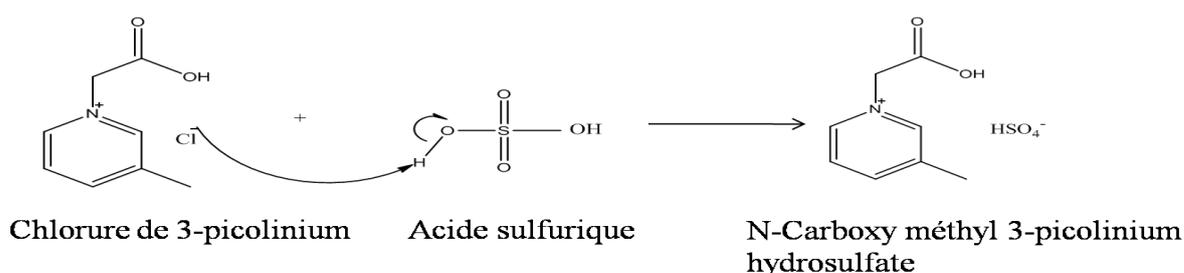
Réaction de l'intermédiaire de LI₁



Réaction de l'intermédiaire de LI₂



- **Étape de protonation :**

Réaction de LI₁**Réaction de LI₂ :****V3.3) Détermination de l'acidité des deux liquides ioniques par spectroscopie UV-vis :**

La détermination de niveau d'acidité par la méthode de Hammett utilise la spectrophotométrie avec un indicateur basique ayant différents spectres d'absorption pour la forme protonée et non protonée comme le méthyle rouge.

La figure suivante représente les spectres UV-Vis des liquides ioniques synthétisés

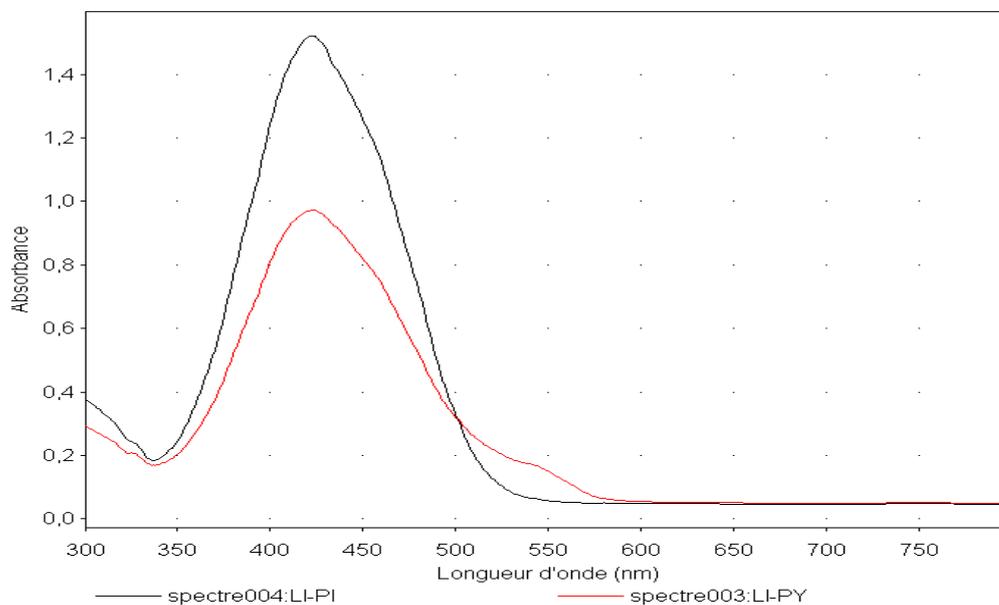


Figure V.4 : spectre UV-vis des liquides ioniques

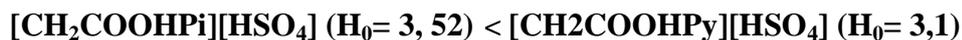
Le calcul de la fonction d'Hammett se fait selon l'équation donnée dans le chapitre précédent, Le tableau V.3 regroupe les résultats obtenus.

Tableau. V.6 : Calcule et comparaison des fonctions de Hammett des liquides ioniques dans le méthanol.

Liquides ioniques	Abs	[I] %	[IH ⁺] %	H ₀
Blanc (MO)	2,290	100	0	-
[CH ₂ COOHPy][HSO ₄]	0,8872	38,74	61,26	3,1
[CH ₂ COOHPic][HSO ₄]	1,4345	62,64	37,36	3,52

Pka de méthyle rouge : (3,39).

D'après le spectre d'adsorption UV, les bandes d'adsorption maximales sont 0.8872 et 1.4345 pour N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate et N-carboxyméthyl 3-picolinium hydrosulfate respectivement. D'après le calcul de la fonction Hammett, on peut classer l'acidité selon l'ordre suivant :



- **Specters IFTR des liquids ioniques:**

Les spectres de vibration IFTR des liquides ioniques sont illustrés dans la figure V.5.

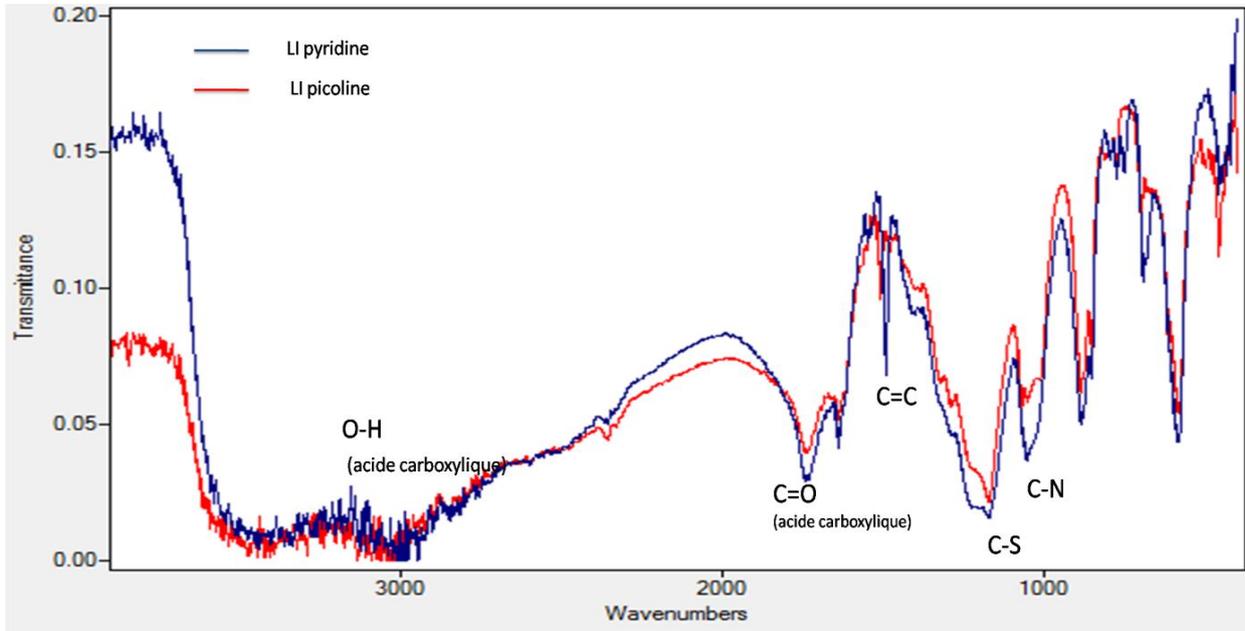


Figure V.5 : les spectres d'IFTR des Lis (N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate et N-carboxyméthyl 3-picolinium hydrosulfate.)

Les deux spectres affichent une grande similarité. Ils présentent une forte intensité des bandes d'absorption situées entre 3612 et 2840 (OH de l'acide carboxylique). Ces bandes sont attribuées à l'élongation de la liaison O-H. Les fortes intensités sont dues à l'abondance de ces groupements dans le liquide ionique. Les deux spectres présentent également des absorptions à 1170,31 cm^{-1} intenses qui sont attribuées aux vibrations de déformation de la liaison $-\text{SO}$. On enregistre également les bandes de vibration spécifique au noyau aromatique vers les bandes de 881,42 cm^{-1} pour les deux liquides ioniques. Des bandes pour les vibrations CN sont également observées aux alentours 1050 cm^{-1} . La double liaison C=C pour le noyau aromatique est située à 1496,15 cm^{-1} . Les bandes caractéristiques de l'acide carboxylique (C=O) sont enregistrées vers 1741,37 cm^{-1} .

V.4) Oxydation conventionnelle

L'Oxydation conventionnelle par N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate et N-carboxyméthyl 3-picolinium hydrosulfate dont les conditions sont : Gasoil/IL= 20mL/1,5mL ; Gasoil/ H_2O_2 =20mL/1mL ; temps = 2h et température = 80°C. Le taux de désulfuration est de 55,87%.

Tableau V.7 : caractéristiques de diesel après oxydation conventionnelle par les deux IL.

	Densité	Indice de réfraction	PH	Teneur en soufre (ppm)	Taux de désulfuration (%)
Diesel désulfuré par LI 1	0,82	1,4717	7,14	198	57,87
Gasoil désulfuré par LI2	0,821	1,4717	7,09	222	52,76

V.5) L'oxydésulfuration assisté par microonde :

L'oxydésulfuration du gasoil a été réalisée selon protocole opératoire cité dans la partie précédente. Les quantités prises sont : Gasoil/IL=20mL/1.5mL, Gasoil/H₂O₂=20mL/1mL, temps d'irradiation=10min, puissance=120w.

Tableau V.8 : Les caractéristiques de diesel après oxydation assisté par micro-onde.

	Densité	Indice de réfraction	de PH	Teneur en soufre (ppm)	Taux de désulfuration (%)
Gasoil désulfuré par LI 1	0,820	1,4717	7,09	183	61,06%
Gasoil désulfuré par Pic LI 2	0,821	1,4687	7,20	195	58,51%

Un taux de désulfuration maximal est obtenu pour les conditions : Gasoil/H₂O₂=20mL/1mL, temps d'irradiation=10min, puissance=120w, Gasoil/IL=20mL/1,5mL avec LI a base de pyridine atteint 61,06%

V.5.1) Influence de la nature d'oxydant sur l'oxydésulfuration assisté par microonde :

L'oxydésulfuration du gasoil a été réalisée selon le protocole opératoire cité dans la partie précédente. Pour ce faire, les conditions prises sont : rapport volumique $V_{\text{Gasoil}}/V_{\text{IL}}=20\text{mL}/1,5\text{mL}$, temps d'irradiation=10min, puissance=120w.

Tableau V.9 : Les caractéristiques de diesel après optimisation du volume de H₂O₂.

VH ₂ O ₂ (mL)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Indice de réfraction	1,4714	1,4712	1,4714	1,4614	1,4612	1,4613	1,4612	1,4611	1,4612	1,4610	1,4614
Densité	0,82	0,80	0,81	0,80	0,81	0,81	0,81	0,82	0,80	0,81	0,80
Teneur en soufre	470	198	182	190	193	221	225	230	244	253	259
Taux de désulfuration (%)	0	57,87	61,27	59,57	58,93	52,97	52,17	51,06	48,08	46,17	44,89

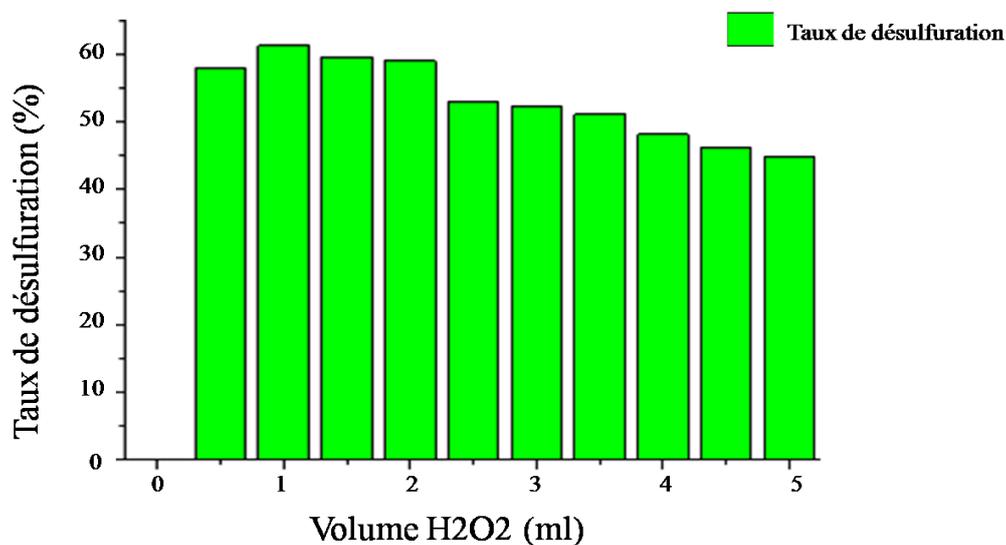


Figure V. 6 : Histogramme de l'influence de volume H₂O₂ sur le taux de désulfuration

D'après la Figure V. 6 on remarque que le taux de désulfuration augmente avec la variation du rapport volumique $V_{\text{Diesel}}/V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ de (20mL/0,5mL) jusqu'à (20mL/1mL), c-à-d. : du 57,87 au 61,27 %, mais à partir du Rapport (20mL/1mL), le taux de désulfuration diminue avec l'augmentation du rapport $V_{\text{Diesel}}/V_{\text{H}_2\text{O}_2}$. Cela peut être expliqué par l'insuffisance de la quantité de liquide ionique qui a été fixé à 1,5ml.

En comparant, l'oxydésulfuration conventionnelle et celle assistée par microonde dans les mêmes conditions : Gasoil/IL= 20mL/1,5mL, Gasoil/H₂O₂= 20mL/1mL, on a constaté que le taux de désulfuration assisté par microonde (61.06%) est majeur a celle de désulfuration conventionnelle (57.87%).

V.5.2) Optimisation des paramètres d'oxydésulfuration assistée par microonde en présence des oxydants H₂SO₄/HNO₃ en milieu liquide ioniques:

V.5.2.1) Influence de la quantité de H₂SO₄ sur l'oxydésulfuration :

L'oxydésulfuration du gasoil a été réalisée selon protocole opératoire cité dans la partie précédente. Les quantités prises sont : Gasoil/IL=20mL/1,5mL, Gasoil/HNO₃= 20mL/1mL, temps d'irradiation=10min, puissance=120w.

Tableau V.10: Influence de l'oxydant H₂SO₄ sur l'oxydésulfuration du diesel.

[H ₂ SO ₄] (mol/l)	0	0.05	0,1	0.15	0.2
Indice de réfraction	1.4568	1.4568	1.4533	1.4612	1.4612
Densité	0,81	0,81	0,80	0,80	0,80
Teneur en soufre	470	223	180	256	311
Taux de désulfuration (%)	0	52,55	61,70	45,53	33,82

V.5.2.2) Influence de la quantité d'oxydant HNO₃ sur l'oxydésulfuration :

L'oxydésulfuration du gasoil a été réalisée selon protocole opératoire cité dans la partie précédente. Les quantités prises sont : Gasoil/IL= 20mL/1,5mL, Gasoil/H₂SO₄=20mL/1mL, temps d'irradiation=10min, puissance=120w.

Tableau V.11 : Les caractéristiques de diesel après optimisation de [HNO₃].

[HNO ₃] (mol/l)	0	0.05	0,1	0.15	0.2
Indice de réfraction	1.4612	1.4612	1.4612	1.4612	1.4612

Densité	0.82	0.80	0,80	0.81	0.80
Teneur en soufre	470	328	181	247	305
Taux de désulfuration (%)	0	30.21	61.48	47.44	35.10

Les graphes suivants représentent les taux de désulfuration en fonction de la concentration de HNO_3 et H_2SO_4 .

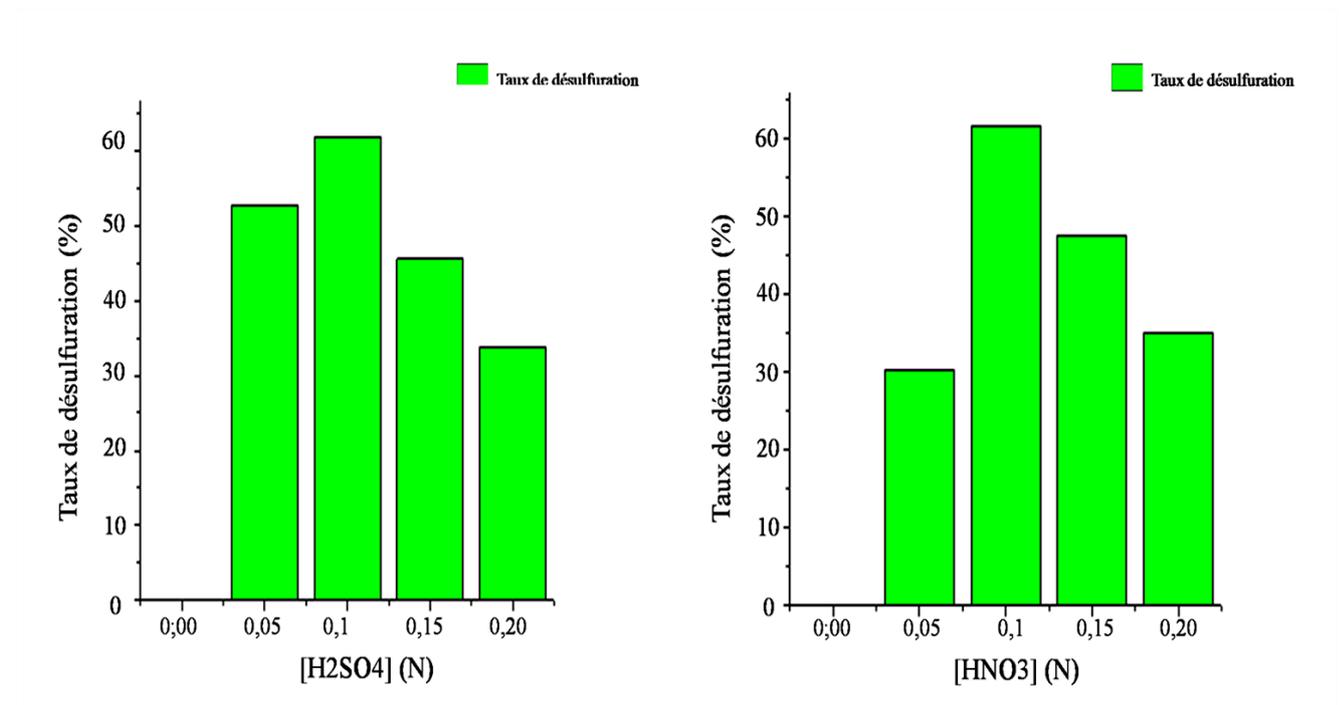


Figure V. 7 : Histogrammes de l'influence de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ et $[\text{HNO}_3]$ sur le taux de désulfuration

D'après la figure on remarque que le taux de désulfuration augmente avec l'augmentation des concentrations d'acide sulfurique et d'acide nitrique, c.-à-d : du 52,55% au 61,70 % (pour H_2SO_4) et du 30.21% au 61.48% (pour HNO_3).

Cette augmentation de taux de désulfuration peut être dû à l'augmentation de la quantité des protons qui générée par la décomposition de l'acide sulfurique ($2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$) ou l'acide nitrique ($\text{H}^+ + \text{NO}_3^-$), cette dernière multiplie les voies de formation des sulfoxydes et des sulfones.

Mais à partir du la concentration de 0,1 N, le taux de désulfuration diminue avec l'augmentation des concentrations des agents oxydants, cette diminution peut être liée à la

forte présence d'ions sulfate (SO_4^{2-}) dans la composition de réaction, ce qui a augmenté la teneur en soufre dans le diesel.

V.5.2.3) L'influence de rapport $V_{\text{Gasoil}}/V_{\text{IL}}$ sur l'oxydésulfuration :

L'oxydésulfuration a été réalisée dans les conditions suivantes : $V_{\text{Gasoil}}/V_{\text{HNO}_3}=20\text{mL}/1\text{mL}$, $V_{\text{Gasoil}}/V_{\text{H}_2\text{SO}_4}=20\text{mL}/1\text{mL}$, temps d'irradiation=10min, puissance=120w.

Tableau V.12 : caractéristiques de diesel après optimisation de volume de LI.

	0	0.5	1	1.5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Densité	0.81	0.79	0.77	0.79	0.80	0.82	0.83	0.79	0.82	0.81	0.82
Indice de réfraction	1.461	1.4613	1.4714	1.3874	1.4518	1.4612	1.4299	1.44	1.44	1.4087	1.4299
Teneur en soufre (ppm)	470	301	233	174	180	263	342	389	407	426	455
Taux de désulfuration (%)	0	35.95	50.42	62.97	61.70	44.04	27.23	17.23	13.40	9.36	3.19

Le graphe suivant représente le taux de désulfuration en fonction de volume de liquide ionique

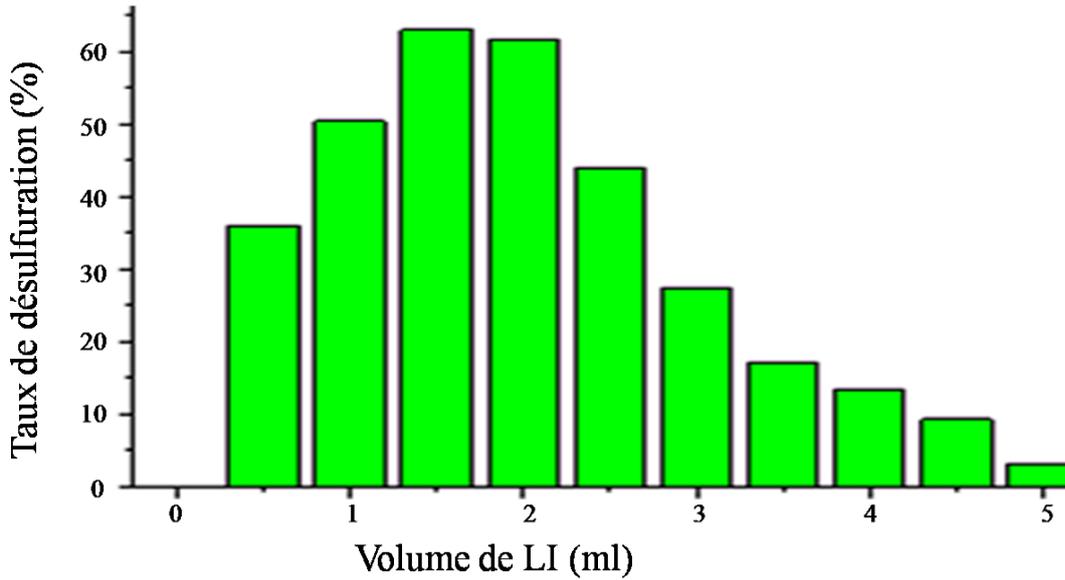


Figure V.8 : Histogrammes de l'influence de $V_{\text{Gasoil}} / V_{\text{LI}}$ sur le taux de désulfuration de diesel

D'après la figure, on remarque que le taux de la désulfuration augmente avec la variation du rapport Diesel/IL de (20mL/0,5mL) jusqu'à (20mL/1,5mL), c-à-d : du 35.95% au 62.97 %. Mais à partir du Rapport volumique (20mL/1,5mL), le taux de désulfuration diminue avec l'augmentation du rapport volumique Diesel/IL. Cela peut être expliqué par la miscibilité (viscosité et densité) du liquide ionique dans le gasoil pris dans les conditions opératoires ou par l'insuffisance de la quantité d'oxydant qui a été fixée par rapport à la quantité du liquide ionique et par la suite la réaction d'oxydation devient plus lente. L'augmentation de la teneur en soufre peut être encore expliquée par la complexité de la composition chimique du diesel : des composés soufrés et leurs dérivés (exemple : BT, DBT...etc.). Dans notre cas, le rapport volumique de Diesel/IL=20mL/1,5mL présente un meilleur taux de désulfuration.

V.5.2.4) Influence de la puissance d'irradiation microonde sur l'oxydésulfuration :

L'oxydésulfuration a été réalisée dans les conditions suivantes : Gasoil/IL= 20mL/1,5mL, Gasoil/H₂SO₄=20mL/1mL, Gasoil/HNO₃=20mL/1mL, temps d'irradiation=10min.

Tableau V.13 : caractéristiques de diesel après optimisation de la puissance.

Puissance	120	280	335	460	595	700
Indice de réfraction	1.4612	1.4612	1.4612	1.4612	1.4613	1.4613

Densité	0.77	0.78	0.76	0.77	0.76	0.79
Teneur en soufre	389	253	175	76	54	112
Taux de désulfuration (%)	17.23	47.17	62.76	83.82	88.51	76.17

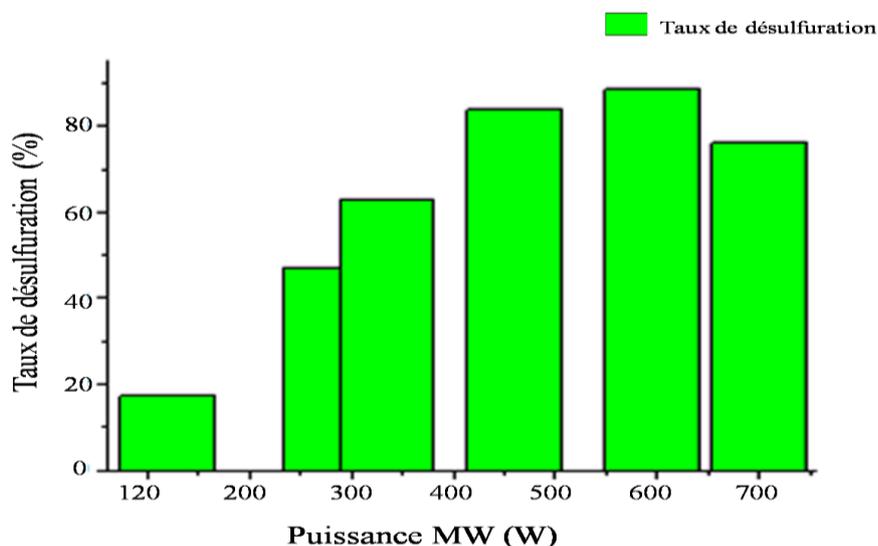


Figure V.9: Histogrammes de l'influence de puissance microonde sur le taux de désulfuration de diesel.

D'après la figure V.10, on remarque que l'efficacité de l'oxydésulfuration augmente avec l'augmentation de la puissance de 120W jusqu'à 595W. Le taux de désulfuration a atteint 88.51% pour une puissance de 595 W. On sait que la majorité des composés soufrés présents dans le diesel sont des composés réfractaires au traitement par HDS. A partir de la valeur optimisée, le taux de désulfuration décroît en fonction de la puissance, cela est dû à la transformation des composés soufrés générés de l'oxydésulfuration (sulfones) en composés soufrés insolubles dans le gasoil.

les molécules les plus polaires sont les plus influencés dans le domaine microonde .

Après oxydation la polarité des produits soufrés est améliorée ce qui facilite leur élimination du carburant soit par extraction ou adsorption.

Le chauffage aux microondes se fait par trois mécanismes: polarisation dipolaire, conduction ionique, Et la polarisation interrassiale. (Annexe B)

V.5.2.5) L'influence du temps de désulfuration sur l'oxydésulfuration :

L'oxydésulfuration a été réalisée dans les conditions suivantes : Gasoil/IL= 20mL/1,5mL, Gasoil/H₂SO₄=20mL/1mL, Gasoil/HNO₃=20mL/1mL, puissance=595W.

Tableau V.14: caractéristiques de diesel après optimisation de temps.

Temps (S)	30	60	90	120	150	180
Indice de réfraction	1.4612	1.4612	1.4611	1.4612	1.4612	1.4612
Densité	0.78	0.79	0.77	0.78	0.79	0.77
Teneur en soufre	336	162	53	174	296	400
Taux de désulfuration (%)	28.51	65.53	88.72	62.97	37.02	14.89

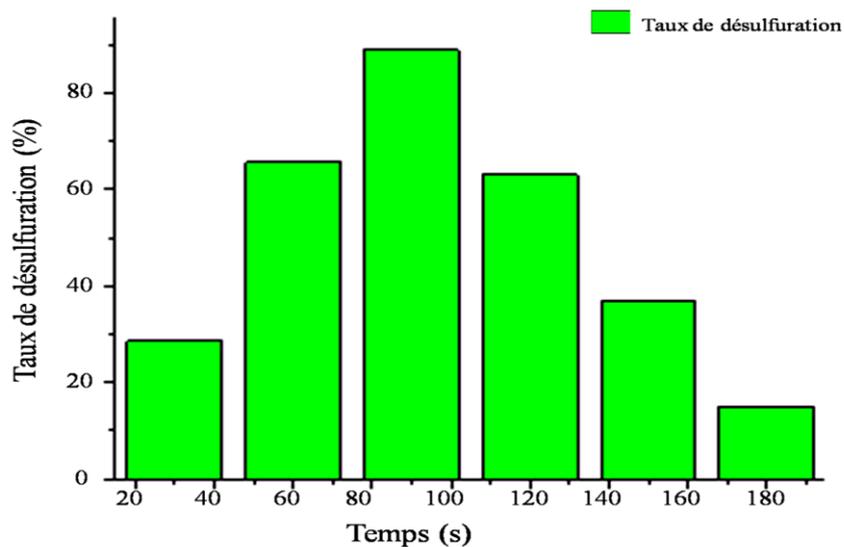


Figure V.10 : Histogrammes de l'influence de temps sur le taux de désulfuration de diesel

D'après la figure, on remarque que le taux de désulfuration augmente avec l'augmentation de temps de réaction de 28,58% à 30s jusqu'à 88,72% pour 90s, à partir de cette valeur de temps le taux de désulfuration diminue jusqu'à 14,89%, cela dû a la

transformation des composés organo-soufrés solubles en insolubles, ce qui a augmenté la teneur restante en soufre et donc réduit l'élimination du soufre.

V.5.2.6) L'influence de température sur l'oxydésulfuration :

L'oxydésulfuration a été réalisée dans les conditions suivantes : Gasoil/LI=20mL/1,5mL, Gasoil/HNO₃=20mL/1mL, Gasoil/H₂SO₄=20mL/1mL, puissance=120w

Tableau V.15: caractéristiques de diesel après optimisation de température.

Température	20	30	40	50	60	70	80
Indice de réfraction	1.4610	1.4610	1.4611	1.4611	1.4611	1.4611	1.4611
Densité	0.77	0.78	0.80	0.79	0.79	0.80	0.80
Teneur en soufre	352	324	276	237	189	103	51
Taux de désulfuration (%)	25.10	31.06	41.27	49.57	59.78	78.08	89.14

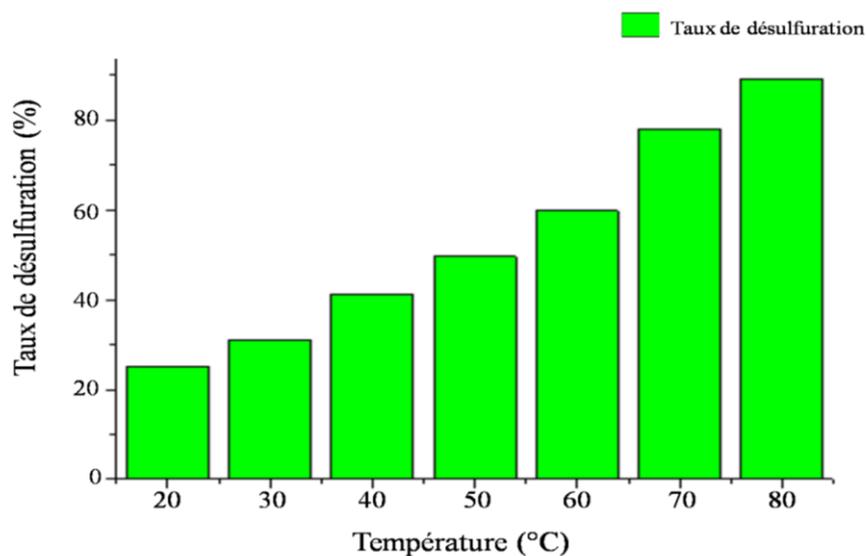


Figure V.11 : Histogrammes de l'influence de température sur le taux de désulfuration de diesel.

D'après la figure, on remarque que le taux de désulfuration augmente avec l'augmentation de la température de 25.10% (a 20°C) jusqu'à 89.14% (a 80°C), cela peut être expliqué par la cinétique de la réaction d'oxydation favorisée en milieu acide (libération des

protons). Plus la température augmente, plus le taux d'oxydation est meilleurs mais cela dépend de la quantité des réactifs initiaux, mais à une certaine température et à un temps bien défini, les réactifs sont épuisés (liquide ionique, oxydants...etc.) ce qui rend les produits insolubles dans la masse réactionnelle et la cinétique de la réaction à craquer le mélange.

Conclusion :

Les paramètres optimisés sont : volume LI =1,5 mL, $[H_2SO_4]=0.1\text{mol/L}$, $[HNO_3]=0.1\text{mol/L}$, la puissance d'irradiation de MW = 595 , le temps = 90S , la température = 80°C. Ces paramètres optimisés sont appliqués sur des fractions du gasoil et un extrait des aromatiques polycycliques et soufrés.

V. 6) L'oxydésulfuration assistée par micro-onde en utilisant les liquides ioniques N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate et N-carboxyméthyl 3-picolinium hydrosulfate.

On a effectué une distillation manuelle du diesel, les teneurs en soufre correspondantes sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V.16: les fractions de diesel obtenue après distillation TBP.

Intervalle de température °C	165-185	185-205	205-225	225-245	245-265	265-285	285-305	305-325	325-345	345-365
Volume ml	145	125	150	190	190	200	150	170	110	90
% de fraction	7.96	7.38	8.37	10.95	11.38	11.89	9.30	10.41	6.84	5.97
Teneur en soufre ppm	200	170	170	200	260	350	410	700	1100	1200

On remarque la fraction 345-365 contient plus de soufre (1200ppm).

Pour cela, on a réalisé une désulfuration oxydative des coupes pétrolières suivantes : gasoil commercial, extrait des HAP et HAPS et la fraction distillée du gasoil (345-365 °C) avec les paramètres optimisées : en présence des deux liquides ioniques N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate et N-carboxyméthyl 3-picolinium hydrosulfate.

Les tableaux suivants illustrent les résultats obtenus avant et après désulfuration.

Tableau V.17 : oxydésulfuration avec liquide ionique N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate

		Extrait	Diesel	Fraction
Teneur en soufre	Avant	2050	470	1200
	Après	110	3	80
Taux de désulfuration (%)		94.63	99.36	93.33

Tableau V. 18: oxydésulfuration avec liquide ionique N-carboxyméthyl 3-picolinium hydrosulfate

		Extrait	Diesel	Fraction
Teneur en soufre	Avant	2050	470	1200
	Après	145	11	103
Taux de désulfuration (%)		92.92	97.65	91.41

D'après les tableaux on remarque que la teneur en soufre diminue après oxydation optimisée, et le taux de désulfuration augmente jusqu'à 99.36% avec LI N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate, c-à-d que LI N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate est le meilleur extracteur (catalyseur)

- **Identification de diesel par IFTR**

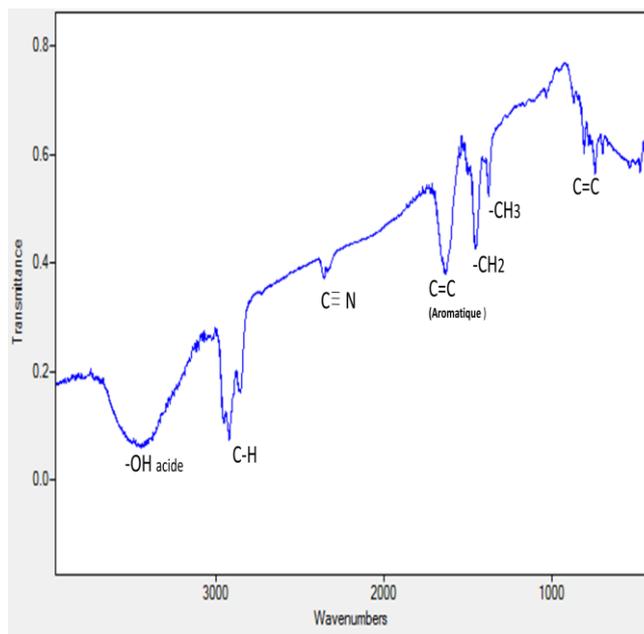


Figure V.13 : spectre IFTR de gasoil pur

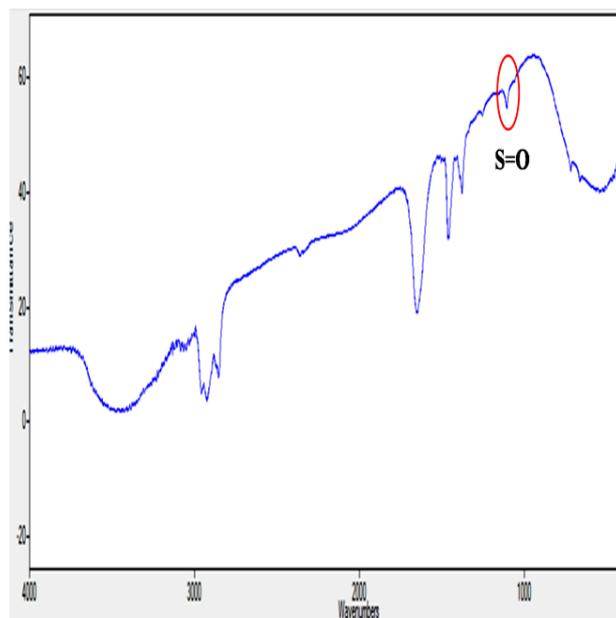


Figure V.14 : spectre IFTR de gasoil oxydé

La figure V.13 représente le spectre IFTR du gasoil pur qui montre la présence d'une bande à 3454cm^{-1} dû à l'élongation OH observé pour les phénols. La bande 2920cm^{-1} dû à l'élongation de CH des alcanes. La bande 2356cm^{-1} dû à l'élongation des nitriles -CN. La bande 1630cm^{-1} est attribué au groupement C=C des alcènes aromatiques, les deux bandes 1465cm^{-1} et 1380cm^{-1} sont attribué au groupement -CH₂ et -CH₃ respectivement. La dernière bande apparaît au 723cm^{-1} représente une déformation pour les alcènes C=C. par contre sur la figure V. Qui correspond au spectre de gasoil oxydés il apparaît clairement la présence de la bande 1120cm^{-1} de la liaison S=O qui prouve l'oxydation des molécules organo-soufré et la formation des sulfoxydes et sulfones, cela est en accord avec les données de la littérature.

Certains groupement reste après le traitement et presque avec les mêmes intensité, ce qui montre que le gasoil garde la même structure après traitement sauf le pic de 1120cm^{-1} correspondant a la liaison S=O.

V.7) La régénération des liquides ioniques :

Les liquides ioniques ont été régénérés après chaque réaction d'après le protocole opératoire cité précédemment.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau V.19 : taux de désulfuration après régénération des liquides ioniques.

Nombre de régénération	Taux de désulfuration (IL1)	Taux de désulfuration (IL2)
1	99,36	97,65
2	98,99	97,45
3	98,86	97,35
4	98,79	97,23
5	98,63	97,11
6	98,45	97,08
7	98,10	97,06

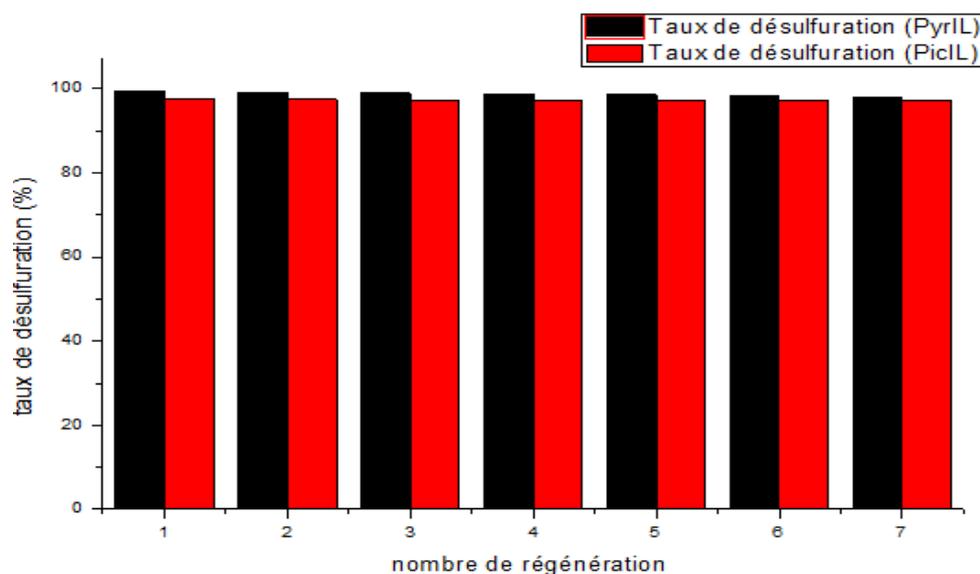


Figure V.15 : taux de désulfuration des deux LI en fonction de nombre de régénération.

D'après la figure on remarque que nos ILS gardent son activités même si après sept fois de régénération ce qui montre la rentabilité économique de procédé ODS au milieu IL.

- GC-MS de gasoil après traitement :

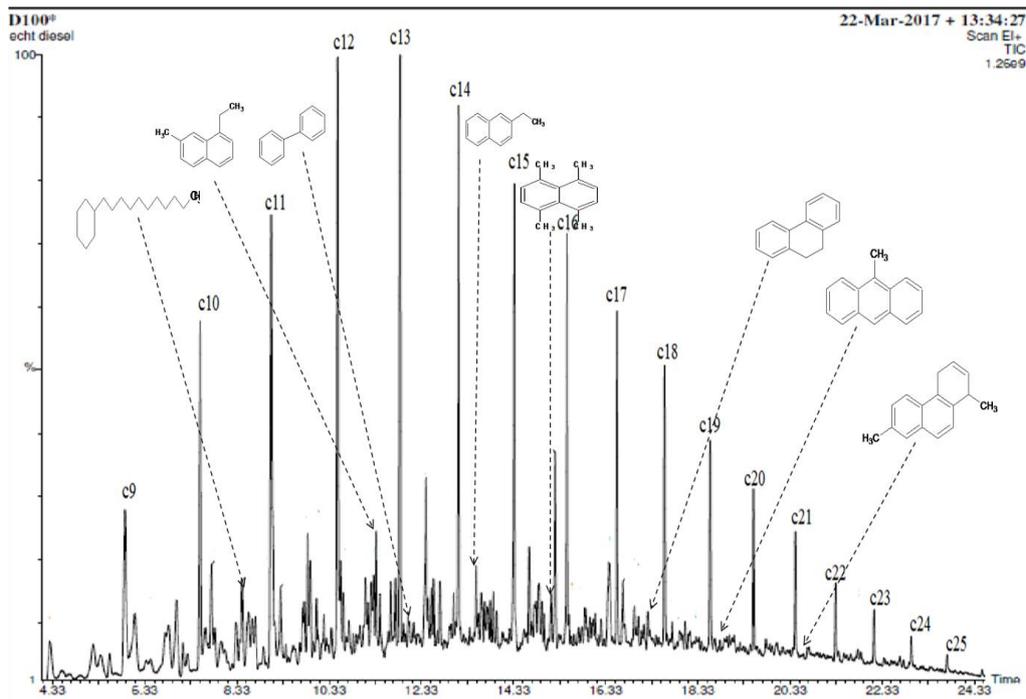
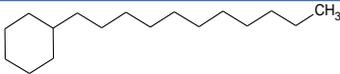
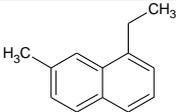
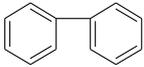
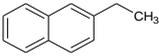
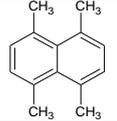
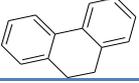
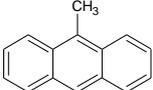
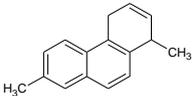


Figure V.16 : chromatographe de diesel après traitement.

Tableau V.20 : Les paraffines présent dans le diesel après traitement.

Alcane	Temps de rétention
C9	5.90
C10	7.53
C11	9.07
C12	10.52
C13	11.87
C14	13.14
C15	14.35
C16	15.49
C17	16.57
C18	17.61
C19	18.59
C20	19.54
C21	20.44
C22	21.32
C23	22.15
C24	22.96
C25	23.83

Tableau V.21 : Les aromatiques de diesel après traitement.

Composés aromatique	Temps de rétention
	8.38
	11.40
	12.30
	13.44
	15.30
	17.20
	18.90
	20.50

- **Propriétés physico-chimiques du gasoil désulfuré en présence du LI1 :**

Le tableau V.22 présente les caractéristiques physico-chimique de diesel après l'oxydésulfuration

Tableau V.22: les caractéristiques physico chimique de diesel après oxydésulfuration.

Caractéristiques	Unités	Normes Utilisées	Résultats	Norme Algérienne NA 8110 – 1992
Masse volumique à 20 °C	g/cm ³	ASTM D4052-11 ISO12185-96	0.820	-
Masse volumique à 15 °C	g/cm ³	Tables ASTM D1250-80	0.821	0.8100 - 0.8600
Point d'éclair	°C	ASTM D56	70	min 55

Point d'écoulement	°C	ASTM D97-11	-15	-12 Max
Point de congélation	°C	NF T60-105	-18	
Teneur en soufre par R.X	% poids	ASTM D4294-10 ISO 8754-03	0.0003	max 0.25
Teneur en cendres	% poids	ASTM D482-13 ISO 6245-01	Nulle	TND
Teneur en eau	% Vol	ASTM D95-05 ISO 3733-99	Nulle	TND
Viscosité cinématiques 37.8°C	à cSt	ASTM D445-06 ISO 3104-94	3.25	Viscosité à 37.8 °C, max 3.5
Couleur ASTM	-	ASTM D1500-04 ISO 2049-96	L0.5	2.5 Max
Indice de cétane calculé	-	ISO 4264-07	57	min 48

Conclusion Générale :

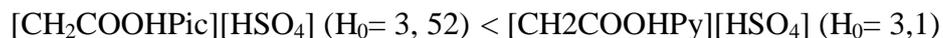
Parmi les processus technologiques permettant une réduction de la teneur en soufre, il existe le procédé d'hydrodésulfuration, ou l'hydrotraitement. Cependant, ces procédés nécessitent l'utilisation des hautes températures, des pressions élevées, un temps de contact plus important.

A cet effet, la désulfuration oxydative en phase liquide représente une alternative moins coûteuse sur les plans énergétiques et investissement.

Le procédé proposé est la désulfuration oxydative du carburant diesel en phase liquide et oxydant (H_2O_2 , H_2SO_4 , HNO_3) et en présence des liquides ioniques. Le procédé permettra non seulement de réduire la teneur en soufre, mais aussi améliore considérablement d'autres caractéristiques du carburant tels que la teneur en aromatiques et azotés.

Dans ce contexte, la désulfuration oxydative assistée par microondes d'une charge réelle (le diesel) en utilisant des catalyseurs/extracteur de type liquide ionique pyridinium, en présence des oxydants puissants (HNO_3 et H_2SO_4 et H_2O_2) a été étudié, les résultats expérimentaux ont conduit à faire les conclusions suivantes :

- La synthèse des liquides ioniques sous irradiation microonde a été réalisée avec succès (rendement : 87% pyridine, 85% picoline), leurs structures étaient confirmées par IFTR.
- La détermination de la fonction de Hammett H_0 des deux liquides ioniques a permis de les classer selon la force d'acidité comme suit :



- L'analyse GC-MS relève l'existence des composés soufrés tels que: le dibenzothiophène, le 4,6-diméthylbenzothiophène, le 3-méthyl-dibenzothiophène, le 2,8-diméthyl-dibenzothiophène, et le méthyl-benzo-naphtothiophène, et des composés

aromatiques types : indanes, les indènes, les acénaphthènes, les anthracènes et phénanthrènes

- La désulfuration oxydative du diesel en microonde en utilisant le système oxydant (LI/H₂O₂) à confirmer l'efficacité de couplage LI/H₂O₂ sous radiations microonde dont les conditions optimisés lors d'expriment avec un taux d'oxydésulfuration de 61.34% compare a celle de désulfuration conventionnel qui donne un taux de désulfuration égale à 57.87 %.
- La quantification de soufre par spectrométrie de fluorescence X montre que les réactions conduisent en utilisant le LI1 (N-carboxyméthyl pyridinium hydrosulfate) donnent de meilleurs résultats par rapport a ceux conduisent en présence le LI2 (N-carboxy 3-methyl picolinium hydrosulfate) .On déduit donc que l'acidité de liquide ionique favorise la réaction d'oxydésulfuration.
- Le procédé de régénération des LI a montré leur efficacité et la possibilité de leur utilisation sept fois sans aucune perte d'activité catalytique significative.
- Le système oxydant le plus performant d'après les résultats de la désulfuration optimisé (conditions : est le système (HNO₃, H₂SO₄ / [CH₂COOHPy][HSO₄]) avec un rendement de désulfuration de 99.34%
- L'analyse des propriétés physico-chimiques du carburant diesel a confirmé sa bonne qualité, teneur en soufre <10ppm après oxydésulfuration.

A la fin, On propose comme perspectives :

- . Etude de l'oxydésulfuration sous irradiation microonde des molécules réfractaires. (charge modèle) et l'identification des produits de réactions.
- Etude cinétique de procédé afin de proposer un mécanisme réactionnel.
- Etude socio-économiques du procédé d'oxydésulfuration assisté par microonde.

LISTE DES REFERENCES :

- [1] YAMINA BOUKOBERINE ; étude des procédés de désulfuration des carburants de transport. Application au traitement du kérosène JET A-1, thèse du magister en génie des procédés de l'école militaire polytechnique, Soutenue le 23/01/2013 ; p 20-50.
- [2] FRANCK DUMEIGNIL ; catalyse et environnement, développement et amélioration de procédés d'HDN et HDS/ étude du comportement des phases actives in situ ; Post -doctorant CNRS Université des Sciences et Technologies de Lille Soutenue le 12 décembre 2005 p 5-6.
- [3] Central Environment Council, Future Policy for Motor Vehicles Exhaust Emissions Reduction (7th Report), Japanese Ministry of the Environment, July 29, 2003.
- [4] Z. HASAN, J. JEON, S. H. JHUNG ; Oxidative desulfurization of benzothiophene and thiophene with WO_x/ZrO₂ catalysts: Effect of calcination temperature of catalysts, J Hazard Mater 205- 206 (2012) 216– 221.
- [5] SABRINA BEAUDRY ; description physico-chimique d'une matière fossiles – pétrole et ses dérivées ; soutenue à Cégep de Saint-Félicien, octobre 2010 ; p2-5.
- [6] BERNARD BIJU DUVAL ; géologie sédimentaire bassin et environnement de dépôt – formation de pétrole ; éd technique 1999 ; p10.
- [7] KECHIDA BILAL ET BEN KHALFA ABD EL BASET ;étude d'extraction de HCA et comparaison entre 2 solvant utilise » ; université kasdi merbah ; soutenue le 1/6/2015 ; p5-10.
- [8] JEAN PIERRE WAUQWEK ; pétrole brut et produit pétrolier – schéma de fabrication ; IFP ; éd technique 1994 ; p3-11.
- [9] Jérémy LAXALDE , « analyse des produits lourds du pétrole par spectroscopie infrarouge» , thèse en vue d'obtenir le grade de docteur de l'université de Lille 1 , 16 Janvier 2012
- [10] F. DJELTI, Contribution à l'étude des propriétés des asphaltènes, Mémoire de Magister, université ABOU-BEKR BELKAID-Tlemcen, 2012.
- [11] NASRI NAWEL ; identification et caractéristique des hydrocarbures aromatique polycyclique présent dans les carburant des transports ;. Thèse master ; soutenue le 23/6/2016 à UMBB, faculté des sciences.

- [12] PIERRE LE PRINCE ; Procédé de transformation de pétrole ;IFP ;éd technique 1998 ; p 40-580.
- [13] BERNARRD J.-N ; L'industrie chimique et le pétrole ; conférence JCSV, Sciences adventure, 2012.
- [14] MESSAI AHMED LEILA ; MESSAI AHMED ILHAME ; L'étude De La Possibilité D'utilisation D'une Colonne De Pré distillation Avec L'augmentation De La Capacité 20% De L'unité 11 De La Raffinerie De Skikda ; thèse Master Académique , 2009.
- [15] P, WUITHIER ; Le pétrole-Raffinage et génie chimique ; tome 1, Éd technique, **1972**.pg 100-105.
- [16] JOËLLE EYSSAUTIER ; caractérisation et modélisation des asphaltènes en condition réactionnel d'hydrotraitement ; Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'École Polytechnique en France ; soutenue 20/01/2012.
- [17] J.C. GRUIBET, Carburants et moteur: Technologie, Energie, Environnement (tome 1), Edition Technique, Paris, 1997.
- [18] HELENA P. RAMIREZ L ; Etude expérimentale et modélisation cinétique de l'oxydation, l'auto-inflammation et la combustion de carburants Diesel et bio Diesel ; Soutenue publiquement le 27 Janvier 2012.p26
- [19] BEDDA KAHINA ; modélisation des procédés d'hydrotraitement de gazole a l'aide des réseaux d'un neurone artificielle ; soutenu 6/5/2008 à l'université de M'HAMED BOUGARA boumerdes ; faculté des hydrocarbures et de la chimie.
- [20] PAPA CISS ; étude de l'utilisation du diesel oil dans les moteurs diesel turbocompresseurs aux ics plate-forme darou ; Diplôme d'Ingénieur de Conception ; école supérieure polytechnique; 2002-2003. P 30-35.
- [21] M. EGOROVA, Study of aspects of deep hydrodesulfurization by means of model réactions, Thèse de Doctorat en Sciences Techniques, Institut de technologies de Zurich, Suisse Fédérale, 2003.
- [22] JEAN-CLAUDE GUIBET - Carburants liquides, technique de l'ingénieur, traité génie Énergétique BE 8545-1.
- [23] EPA420-F-00-057, Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel Sulfur Control Requirements, United States, Environmental Protection Agency, décembre 2000.

- [24] JEAN-CLAUDE GUIBET ; caractéristique des produits pétrolier .technique d'ingénieur ; éd 1999 p 150-170.
- [25] LAURIE PESANT ; Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β -SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel ; thèse Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université Louis Pasteur ; Soutenue le 14/01/ 2005.
- [26] AXEL VINCENT ; Conception et simulation d'un réacteur fil-cylindre à décharge couronne avec barrière diélectrique adapté au traitement des oxydes d'azote dans des effluents marqués par un isotope ; thèse Pour obtenir le grade de docteur de l'université paris VI soutenue le 20/12/ 2002.
- [27] JEAN-PIERRE SAWERYSYN, article : carburants d'aujourd'hui – carburants de demain « impact sur la pollution atmosphérique » ; 2008.
- [28] S, BOUDJEMAA, Article Publié dans El Watan le 12 - 11 – 2007.
- [29] Journée d'étude sur la consommation du gas-oil ; Alger ; 7/7/2007.
- [30] M. A. SOBATI, A. M. DEHKORDI, M. SHAHROKHI, Liquid–liquid extraction of oxidized sulfurcontaining compound of non-hydrotreated kerosene, *Fuel. Process. Technolo*, 91 (2010), 1386–1394.
- [31] BERRABIA NADJET ; Désulfuration oxydative sous irradiations microondes d'une charge réelle de diesel avec les oxo-complexes de vanadium, les liquides ioniques acides et le peroxyde d'hydrogène ; thèse Pour l'obtention du diplôme de magister 2015-2016à l'université de Boumerdès ; Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie ; p 10-150
- [32] A. STANISLEURS, A. MARAFI, M. S ; Rana, Recent advances in the science and technology of ultra low sulphur diesel (ULSD) production, *catal. today* 153 (2010), 1-68.
- [33] H. RANG, J. KANN, V. OJA, Advances in desulfurization research of liquid fuel, *Oil shale*, 23(2) (2006) 164 – 178.
- [34] B. ZHANG, Z. JIANG, J. LI. YONGNA ZHANG, F.LIN, Y. LIU, C.LI, Catalytic oxidation of thiophene and its derivatives via dual activation of ultra deep desulfurization of fuels, *J. Catal.*, 257(2012) 5-12.
- [35] W. GUO, C. WANG, P. LIN, X. LU ; Oxidative desulfurization of diesel with TBHP/isobutyl aldehyde/air oxidation system, *Appli Energ* 88 (2011) 175–179.
- [36] T. O. SACHDEVA, K. K. PANT ; Deep desulfurization of diesel via peroxide oxidation using phosphotungstic acid as phase transfer catalyst, *Fuel Process Technol* 91 (2010) 1133–1138.

- [37] Y. XUE-MIN, S. G. SHEN, X. LIN ; Oxidative desulfurization of diesel oil over Ag-modified mesoporous HPW/SiO₂ catalyst, *J. Fuel. Chem. Technol*, 37(3) (2009) 318-323.
- [38] BACHIR AOUN, liquides ioniques, structure et dynamique. Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'université d'Orléans ; soutenue le 14 Décembre 2010. pg 28-29
- [39] WELTON T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chemical Reviews*, 1999, n°99, pp. 2071-2083.
- [40] K. TSUNASHIMA, M. SUGIYA. Physical and electrochemical properties of low-viscosity phosphonium ionic liquids as potential electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 2007, Vol. 9, pp. 2353-2358.
- [41] CHATEL GREGORY ; Synthèse des liquides ioniques à faible viscosité pour l'élaboration des cellules photovoltaïques ; thèse pour l'obtention de diplôme master académiques ; Soutenu le 17/06/ 2008 à l'université de Savoie ; p 4-8.
- [42] W. TRAHARNPRUK, K. RUJIRAWORANRIT ; Oxidative desulfurization of gas oil by polyoxometalates catalysts, *Fuel Process. Technol.* ; 90(2009) 411-414.
- [43] X. CHEN, D. SONG, C. ASUMANA, G. YU, Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3- methylimidazolium metal chloride, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 359(2012)8-13.
- [44] W. ZHU, H. LI, Q. GU, P. WU, G. ZHU, Y. YAN, G. CHEM, kinetics and mechanism for oxidative desulfurization of fuels catalysed by proxo-molybdenum amino acid complexes in water –immiscible ionic liquids, *J. Catal. A.Chem.*, 336(2011) 16-22.
- [45] D. WANG ; E.W. QIAN; H. AMANO ;K. OKATA, A. EHIHARA, T. KABE ; Oxidative desulfurization of fuel oil part I oxidation of dibenzothiophenes using tert-buthylhydroperoxide, *Appl. Catal. A: General*, 253(2003) 91-99.
- [46] M. ZHANG, W. ZHU, S. XUM, H.LI, Q. GU, Z. ZHAO, Q.WANG, Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene with ROM-based hybrid materials in ionic liquids, *Chem. Eng. J.* 220 (2013) 328-336.
- [47] J. T. SAMPANTHAR, H. XIAO, J. DOU, T.Y. NAH X. ROUG, W.P. KWAN, A novel oxidative desulfurization process to remove refractory sulphur compounds from diesel fuel, *Appl. Catal. B: Environ.*, 63(2006) 85-93.
- [48] A. SENGUPTA, P. D. KAMBLE, J. K. BASU, AND S. SENGUPTA, Kinetic Study and Optimization of Oxidative Desulfurization of Benzothiophene Using Mesoporous Titanium Silicate-1 Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res* 51 (2012) 147–157.
- [49] Oihane GARAGALZA , polymerisation radicalaire en continu dans un système millifluidique assistée par micro-ondes , thèse pour obtenir le grade de docteur de

l'université de pau et des pays de l'adour soutenue le 11 décembre 2013 à l'uppa (iprem)
(page 01 -17)

[50] Souad Mesdour ; Microwave-assisted extractive catalytic-oxidative desulfurization of diesel fuel via a VO(acac)₂/ionic liquid system with H₂O₂ and H₂SO₄ as oxidizing agents ;article ; 2017.

ANNEXE A

Généralités sur IL :

1) Définition :

Les liquides ioniques (LIs) sont une nouvelle classe de solvant qui est un sujet d'un intérêt croissant dans le milieu académique et industrielle au cours des dernières années. Ils sont constitués par des cations organiques volumineux (fig. II.1) et des anions organiques ou inorganiques, qui forment une structure cristalline avec des énergies de réseau faible, permettant à ces sels d'être liquides à/ou proche de la température ambiante (Inférieure à 100°C).

2) Propriétés physico-chimiques des liquides ioniques :

- **Grande stabilité thermique :**

Les liquides ioniques possèdent une température de décomposition comprise généralement entre 350°C et 450°C. A ces températures, un mécanisme d'attaque nucléophile de l'anion est suspecté, conduisant à une rétrosynthèse.

- **Point de fusion faible :**

L'un des principaux facteurs intervenant dans la température de fusion est la taille des ions : l'augmentation de la taille des ions entraîne une diminution de l'attraction coulombienne dans le sel et donc une diminution du point de fusion. Cependant, selon la structure du liquide ionique, d'autres facteurs peuvent influencer le point de fusion : longueur de la chaîne alkyle portée par l'hétéroatome (N, P ou S), ramifications des chaînes alkyles, ...

- **Densité :**

La densité de certains liquides ioniques peut-être très proche de celle de l'eau ($d = 1,08$ pour le tétrafluoroborate d'1-Octyl-3-MéthylImidazolium *OMImBF4* à 25°C) mais la plupart ont une densité située dans la gamme 1,20 à 1,50 à 25°C. De façon générale, l'encombrement du cation et de l'anion est relié directement à la densité.

- **Viscosité plus ou moins importante :**

Les liquides ioniques présentent des viscosités relativement importantes par rapport à celles des solvants utilisés traditionnellement. La viscosité dépend fortement de la nature de l'anion et du cation formant le liquide ionique. Il reste assez difficile de prévoir la viscosité de liquide ionique par avance.

- **Solubilité dans l'eau variée :**

Certains liquides ioniques sont solubles dans l'eau tel que le chlorure d'octylméthylimidazolium *OMImCl* tandis que d'autres sont totalement non miscibles tel que le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide d'octylméthylimidazolium *OMImNTf2*, Cette propriété

peut être utilisée lors d'extractions en synthèse. Cette solubilité des liquides ioniques dépend de la solubilité de l'anion et du cation, de la longueur de la chaîne alkyle portée par l'hétéroatome, etc. La plupart des liquides ioniques sont solubles dans le chloroforme, l'acétonitrile, le méthanol et l'acétone.

- **Conductivité intéressante :**

Les liquides ioniques possèdent un domaine de stabilité électrochimique élevé, compris généralement entre -3 et 3V et présentent une grande conductivité ionique, généralement de l'ordre de 10^{-1} S.m^{-1} . Le modèle de BONHÔTE et coll. fait apparaître les facteurs ayant une influence sur la valeur de la conductivité : la viscosité, la masse molaire, la densité, le degré de dissociation, les rayons de l'anion et du cation. Les liquides ioniques peuvent être utilisés dans le domaine de l'électrochimie

3) Domaine d'application des liquides ioniques :

Les LI sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme :

- solvants dans des catalyses variées, comme électrolytes dans des batteries.
- Certains LI à anions présentant un spin magnétique prononcé, sont particulièrement utilisés en tant que liquides magnétiques : par exemple, le composé $[\text{Bmim}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ a une susceptibilité de $40 \cdot 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$.
- dans les processus de séparation.
- dans la synthèse des nano-objets.
- dans le stockage de l'hydrogène.
- dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbones.
- en pharmacologie pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire la drogue anti-malaria des plantes.
- Les LI sont aussi utilisés pour produire des miroirs liquides.
- dans le processus de recyclage et surtout dans les réactions de séparation des composés synthétiques du métal comme la séparation des polymères des déchets plastiques. Cette révolution a permis de sauver des tonnes de composés plastiques recyclés tous les ans.
- comme extracteurs et catalyseurs dans les procédés de désulfuration.
- comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées.

4) Synthèse des liquides ioniques :

Depuis les années 1980, les chercheurs se sont beaucoup penchés sur les liquides ioniques. On distingue trois classes de liquides ioniques. Compte-tenu de la grande diversité de combinaisons anion/cation possibles, plusieurs méthodes de synthèses existent. Prenons l'exemple le plus courant de la synthèse de liquides ioniques usuels incorporant un cation hétérocyclique organique azoté et un anion simple, regroupant les liquides ioniques de première et deuxième générations.

La synthèse de liquides ioniques est donc généralement réalisée en deux étapes :

- Etape 1 : Réaction de quaternarisation :

Accès aux liquides ioniques de première génération par quaternarisation d'un hétéroatome par substitution nucléophile sur un halogénure d'alcane.

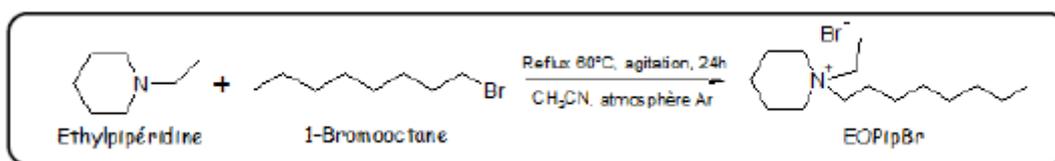


Figure 4 : Exemple de la synthèse du Bromure d'EthylOctylPipéridinium.

- **Etape 2 : Réaction d'échange d'anions.** Accès aux liquides ioniques de deuxième génération soit par traitement direct des sels d'halogénures par des acides de Lewis, soit par métathèse anionique.

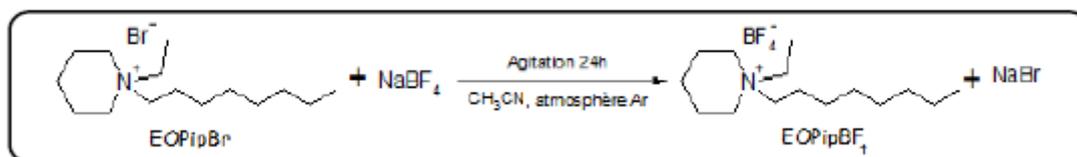


Figure 5 : Métathèse anionique avec le tétrafluoroborate de sodium

Chacune de ses étapes nécessite de nombreuses étapes de purification (lavages et séchages sous vide) afin d'obtenir des liquides ioniques contenant un minimum d'impuretés.

ANNEXE B

Les micro-ondes :

Principe :

Le transfert d'énergie par chaleur se réalise généralement par une combinaison de plusieurs modes et se fait toujours de la source chaude vers la source froide. Le transfert thermique peut également s'accompagner d'un transfert de matière (exemple de l'ébullition d'un liquide). Il existe trois modes de transfert :

- **Conduction** : le transfert par conduction est un échange d'énergie avec contact quand il existe un gradient de température au sein d'un système.

- **Convection** : transfert d'énergie qui s'accompagne de mouvement de molécules dans un fluide (liquide ou gaz).

- **Radiation** : le transfert se fait par rayonnement électromagnétique. Le transfert peut se réaliser dans le vide en absence de matière.

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques de fréquences comprises entre 300 MHz (ondes radios) et 300 GHz (infrarouge), ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 1 m et 1 mm (Figure 1). Dans cette région du spectre électromagnétique, seule la rotation moléculaire est affectée et non la structure moléculaire. La plupart des fours commerciaux utilise une fréquence de 2,45 GHz, soit une longueur d'onde de 0,122 m, pour éviter toute interférence avec les systèmes de télécommunication.

L'énergie fournie par les micro-ondes est une énergie alternative pour remplacer un chauffage conventionnel. Ce chauffage est basé sur la capacité de certains matériaux (liquides ou solides) à transformer l'énergie électromagnétique en chaleur. Ce mode de conversion d'énergie « *in situ* » est très intéressant pour des applications chimiques ou les traitements de matériaux. Les micro-ondes peuvent être transmises par des tubes métalliques creux et peuvent être focalisées en faisceau. Ces ondes peuvent également changer de direction lorsqu'elles passent d'un matériel diélectrique à un autre (de façon similaire à celle des rayons lumineux qui sont réfractés lors de leur passage de l'air à l'eau). Les micro-ondes se déplacent comme les ondes lumineuses, elles sont réfléchies par des objets métalliques, absorbées par des matériaux diélectriques et transmises sans absorption significative à d'autres matériaux diélectriques. L'eau, le carbone et les aliments avec une grande teneur en eau absorbent bien

les ondes alors que la céramique et la plupart des thermoplastiques ne les absorbent que légèrement. L'équation 1 établit la relation fondamentale entre l'énergie E , la fréquence ν , la longueur d'onde λ et la fréquence ω :

$$E = \hbar \omega = h\nu = hc/\lambda \quad (\text{Équation 1})$$

les photons γ et les rayons X sont des énergies appropriées pour l'excitation des électrons de coeur, les rayons ultraviolets (UV) et visibles permettent l'amorçage de réactions et excitent les électrons des couches externes, les rayons infrarouge (IR) eux activent la vibration des liaisons moléculaires alors que les micro-ondes sont liées à la rotation moléculaire. Le champ électrique associé au rayonnement micro-ondes oscille ainsi 4,9.10⁹ fois par seconde et soumet les espèces polaires et ioniques à des cycles de rotation, friction et collision très rapides à l'échelle moléculaire. La Figure 1 représente le schéma d'une micro-onde

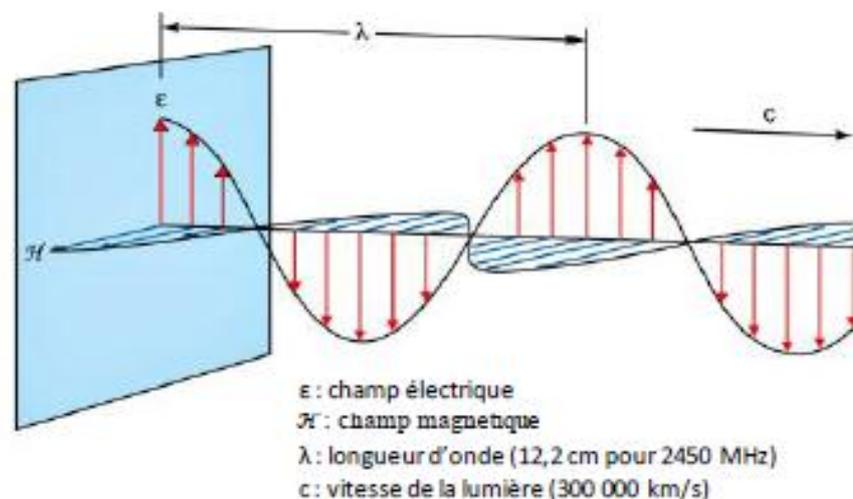


Figure 1 : schéma d'une microonde

Les matériaux de faible conductivité électrique (diélectriques) peuvent être chauffés par les micro-ondes si leurs molécules possèdent une structure asymétrique. En présence d'un champ électrique, cette asymétrie, ou molécule polarisée, s'oriente en fonction de l'onde. Les mouvements ont pour effet de créer des frottements créant une augmentation de la chaleur interne du matériau. De la même manière, le champ électrique affecte les molécules chargées (ioniques) de telle sorte qu'elles essayent de s'orienter rapidement en fonction du champ oscillant.

Ce chauffage a donc la particularité d'être sans contact avec le milieu extérieur et d'être considéré le plus souvent comme homogène. En effet, ainsi qu'il est représenté sur la Figure 3, un transfert thermique par conduction (chauffage conventionnel) chauffe en premier la paroi du réacteur avant d'être transmise au milieu interne. Une forte agitation est donc nécessaire pour obtenir un mélange homogène. Cette technique est lente et inefficace puisqu'elle dépend de la conductivité thermique du récipient dans lequel la réaction se fait. Au contraire un transfert thermique par rayonnement, si la paroi est transparente aux micro-ondes, permet de chauffer le milieu réactionnel directement. Ce sont les molécules qui sont directement chauffées par agitation moléculaire permettant ainsi une rapide augmentation de la température, les ondes atteignent directement les molécules présentes dans le mélange réactionnel pour une distance d inférieure à la longueur de pénétration des ondes. Cette longueur sera explicitée plus en détail dans la suite du chapitre. Ici, le processus de chauffage est indépendant de la conductivité thermique du matériel : on parle de chauffage au coeur du mélange. En effet, une surchauffe instantanée et localisée de tout ce qui va réagir à un moment dipolaire ou à une conduction ionique a lieu dans le réacteur.

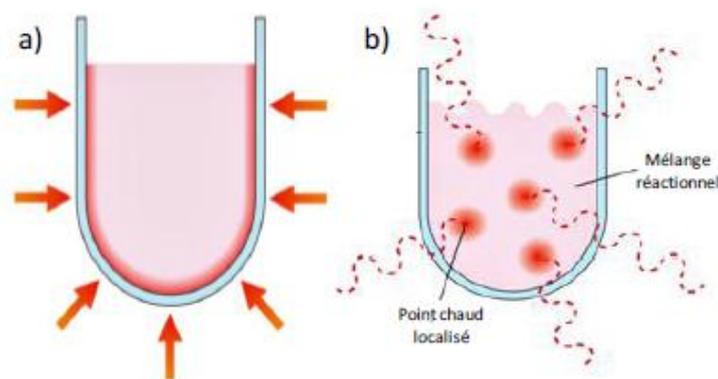


Figure 2 : comparaison schématique entre le chauffage conventionnelle (a) et chauffage microonde (b).

Les micro-ondes peuvent ainsi être utilisées pour le chauffage sélectif des matériaux, la structure moléculaire ayant un effet sur la capacité des micro-ondes à interagir avec le matériau et le transfert d'énergie.

La facilité d'un matériau diélectrique à être chauffé par les micro-ondes est définie par le facteur de pertes diélectriques ϵ'' tel que :

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \tan \delta \quad (\text{Équation 2})$$

avec δ l'angle de perte, ε'' le facteur de pertes diélectriques et ε' la permittivité relative ou constante diélectrique.

Le facteur de pertes diélectriques est la quantité d'énergie micro-ondes perdue par l'échantillon en se dissipant sous forme de chaleur. Les molécules ayant un facteur de perte supérieure à 1 s'échauffent facilement sous micro-ondes. ε' est la permittivité relative, elle mesure la capacité du matériau à être polarisé, δ est l'angle de perte et représente le déphasage entre l'orientation de la molécule et celle du champ électrique du fait du frottement [1], [2].

Lorsqu'une onde se propage dans un solvant et qu'une partie de son énergie se transforme en chaleur, elle s'atténue de façon exponentielle. La profondeur de pénétration d par rapport à la surface du matériau est définie comme étant la distance sur laquelle l'onde cède deux tiers de son énergie initiale au matériau et est développée dans l'Equation 3 :

$$d = \frac{c_0}{(2\pi f \sqrt{\varepsilon'}) \tan \delta} \quad (\text{Équation 3})$$

Point chaud localisé (Mélange réactionnel)

avec d (en m) la profondeur de pénétration par rapport à la surface, f la fréquence du rayonnement (en Hz) et c_0 la vitesse de propagation de l'onde dans le vide [2].

Cette distance d varie en fonction de l'angle de perte et de la permittivité du solvant. Cette longueur de pénétration des ondes est donc un paramètre non négligeable à prendre en compte pour les synthèses selon le type de réacteurs et le volume utilisés (ballon, tube...)

Résumé :

Afin de répondre aux préoccupations économiques et environnementales relatives aux teneurs en soufre et en aromatiques, plusieurs nouveaux procédés ont été développés pour éliminer de manière satisfaisante surtout les organo-soufrés réfractaires on cite : la bio-désulfuration, l'adsorption sélective, extraction L/L et la désulfuration par oxydation (ODS). L'étude réalisée dans le cadre de cette recherche s'inscrit particulièrement dans ces contextes soulignés et vise un triple objectif : l'utilisation des solvants verts (liquide ionique), l'utilisation des écotechnologie (microonde) et la purification du carburants afin de répondre aux nouvelles exigences de législation et normes internationales Par ailleurs, cette étude a permis de dégager des tendances générales sur la structure du diesel commercial, et les conditions optimisées du procédé proposé. La caractérisation du diesel a été faite par IFTIR et GC/MS.L'oxydésulfuration via microonde en présence des liquides ioniques s'avère prometteuse pour un rendement de désulfuration dépassant 99 %.

Les mots clés : diesel ; oxydésulfuration, liquide ionique, catalyseur, soufre.

ملخص

لمواجهة المخاوف الاقتصادية والبيئية حول الكبريت و العطريات , وضعت العديد من الطرق الجديدة وخاصة لإزالة الكبريت الحيوي، مثل إزالة الكبريت بالطريقة البيولوجية (ODS), الامتصاص الانتقائي ، استخراج سائل/ سائل.... وهذا البحث يطمح إلى تحقيق ثلاث أهداف : استخدام السوائل الأيونية (المذيبات الخضراء) استخدام تكنولوجيا صديقة للبيئة (الميكروويف) و تنقية الديازال من الكبريت استجابة للمعايير العالمية الجديدة. من جهة أخرى هذا البحث يطمح إلى تحديد المركبات الكيميائية للديازال المسوق باستعمال التحاليل الضوئية IFTIR و GC / MS مع تحديد الشروط الفعالة للطريقة المقترحة. إزالة الكبريت بالتأكسدية عبر الميكروويف في وجود السوائل الأيونية كفاءة واعدة حيث تجاوزت فعاليتها 99%. الكلمات المفتاحية: الديازال, الكبريت, إزالة الكبريت بالتأكسدية , السوائل الأيونية, وسيط .

Abstract :

In order to meet the economic and environmental concerns relating to sulfur and aromatics, several new processes have been developed to satisfactorily eliminate refractory organo-sulfur compounds such as: biosulfurization, advanced selective adsorption, L / L extraction And oxidative desulfurization (ODS). The study carried out in the framework of this research is particularly suited to these stressed contexts and aims to achieve three objectives: the use of green solvents (ionic liquid), the use of environmental technologies (microwaves) and the purification of fuels in order to In addition, this study has revealed general trends in the structure of commercial diesel, the optimized conditions for the proposed process. The characterization of diesel was carried out by IFTIR and GC / MS. Oxidation by microworld in the presence of ionic liquids is promising for desulphurization efficiency passing 99%.

Key words: gasoil ,oxidative desulfurization,, onic liquids, middle.