

الجـمـدوريــة الجــزانريــة الديمق راطيــة الشعبيــة La République Algérienne Démocratique et Populaire وزارة السعليح العالدي و البحث العليح

Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique

جــام.عــة عبد الحميد بن باديسس – مس،غانهــم

Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem کان سے ال علی ہے۔ ال علی سے ال

Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2/IP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie de procédés d'environnement

Filière: Industries pétrochimiques

THEME:

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER FTIR DE LA STRUCTURE CHIMIQUE DES CARBURANTS.

Présenté par :

- 1. BELKHERASSANE Hakima
- 2. BELGHIT Aicha

Soutenu le 01/07/ 2020 devant le jury composé de :

Présidente : Z.MEKIBES MAA U - Mostaganem

Examinatrice: N.DOUARA MCB U - Mostaganem

Encadreuse: N.MOUSSA MAA U - Mostaganem

Année Universitaire: 2019 / 2020

Sommaire

Remerciement	1
Dédicace	ii
Résumé	iv
Liste des tableaux	v
Liste des figures	vi
Liste des abréviations	vii
Introduction générale	01
Chapitre I : Généralités sur les hydrocarbures.	
I.1. Introduction	03
I.2. Classification des hydrocarbures	03
I.2.1. Les hydrocarbures saturés	03
I.2.2. Les hydrocarbures non saturés	04
I.2.3. Les composés non hydrocarbures	04
I. 3. Le raffinage du pétrole brut	05
I.3.1. La distillation atmosphérique	05
I.3.2. La distillation sous vide	06
I.4. Les principaux produits pétroliers	07
I.4.1. Les principaux produits de la distillation atmosphérique	07
I.4.2. Les principaux produits de la distillation sous vide	07
Chapitre II : Spectroscopie Infrarouge A Transformée De Fourier.	
II.1. Introduction	09
II.2. Définition	09
II.2.1. Infrarouge	09
II.2.2. Spectrométrie infrarouge	10
II.2. 3. Spectre IR	10
II.3. Mode de vibration moléculaire	10
II.4. Spectromètre à transformer de Fourier	12
Chapitre III : Partie Expérimentale.	
III .1.Introduction	13
III .2. Méthode d'obtention des spectres des échantillons	
III.3. But de travail	
III.4. Interprétation des spectres	15
III .4.1. Interprétation du spectre d'essence1%	
III .4.2. Interprétation du spectre de gasoil1%	
III .4.3. Interprétation du spectre de l'huile 1%	
III.5. Comparaison des trois spectres	
III .6. Détermination de pourcentage des composés non saturée (les aromatiques)	21

III .6.1. Aromaticité	22
III .6.1. Le degré de condensation.	22
III.6.2. Discussion des résultats.	23
Conclusion générale	25
Références bibliographiques	viii

Remerciements

Nous teignons en premier lieu à remercier notre bon dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience durant tous ces années.

Nous remercions notre encadreur M^{elle} **Nawel MOUSSA** d'avoir accepté d'être notre conseillée et de nous guider durant la période de notre travail.

Nous adressons nos respectueux remerciements à tous les membres du jury M^{me} **MEKIBES Zohra** & M^{me} **DOUARA Nadia** d'avoir acceptés de juger notre modeste travail.

En fin, nous adressons toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail dans des meilleures conditions.



Dédicaces

Au nom d'Allah...!

Je remercier le tout Puissant de m'avoir donné la faculté d'assimiler, le courage et la patience pour arriver à ce stade afin de réaliser ce travail que je dédie à :

A ma Chère Mère DJAMILA

A mon Père TAYEB

Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines m'ont permis de vivre ce jour.

A mes frères Baghdad, Otmane ,Amine et Ismail ; Et mes sœurs Housna, Israe, Nawel et Mélissa, sans oublier HAKIMA, khalil et Rayan.

A mes chers ami(e)s, pour leurs aides et supports dans les moments difficiles, sans oublier mon binôme pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Hakima



Au nom d'Allah...!

Je remercier le tout Puissant de m'avoir donné la faculté d'assimiler, le courage et la patience pour arriver à ce stade afin de réaliser ce travail que je dédie à :

A ma mère, pour son amour et ses prières que Dieu la protège

A mes très chers frères et mes sœurs, qui n'ont pas cessés de me conseiller, m'encourager et me soutenir tout au long de mes études.

A mes chers ami(e)s, pour leurs aides et supports dans les moments difficiles, sans oublier mon binôme pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.

A tous ceux que j'aime, et ceux qui m'aiment.

Aicha

Résumé

Les carburants sont l'énergie qui fait revivre le monde. Sa consommation a atteint son niveau maximum, et il a ouvert des champs ramifiés, car il est à la base de l'économie mondiale en général, et de l'Algérien en particulier, ici réside son importance. Et ce dernier, avant d'être distribué au consommateur, fait l'objet de plusieurs analyses qui assures sa qualité afin d'être conforme aux exigences et aux normes internationales, et cela donne lieu à la création et développement de plusieurs méthodes d'essai, y compris ce que nous étudierons dans ce travail, et c'est la infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Ce travail consiste à étudier des différents carburants, pour déterminer leurs compositions chimiques et les différences en groupements fonctionnels qui reflètent leurs paramètres physico-chimiques, et son comportement lors de l'utilisation industrielle. Par cette méthode aussi, on vise d'économiser la quantité du produit à tester et le temps requis pour l'analyse de la matière avec une grande précision.

ملخص

الوقود هو الطاقة التي تحيي العالم. بلغ استهلاكها الحد الأقصى ، وفتحت مجالات متفرعة ، لأنها في قلب الاقتصاد العالمي بشكل عام والجزائري بشكل خاص. هنا تكمن أهميتها والأخيرة ، قبل توزيعها على المستهلك ، تخضع لعدة تحليلات تحسن من جودتها لتجنب مخاطر استخدامها ، ويتم ذلك بعدة طرق ، بما في ذلك ما سندرسه في هذا العمل ، وهذا هو قياس طيف الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه (FTIR). تتكون هذه الطريقة من دراسة أنواع الوقود المختلفة لتحديد التركيبات الكيميائية والاختلافات في المجموعات الوظيفية التي تعكس بارامتراتها الفيزيائية الكيميائية وسلوكها أثناء الاستخدام الصناعي. تهدف هذه الطريقة أيضًا إلى توفير كمية المنتج المراد اختباره والوقت المطلوب لتحليل المادة بدقة كبيرة.

Abstract

Fuels are the energy that revives the world. Its consumption reached its in maximum level, and it opened branched fields, because it is at the base of the world economy in general, and of the Algerian in particular. Here came its importance. And this latter, before being distributed to the consumer, became the subject of several analyzes which assures its quality to comply with international requirements and standards, and this gives rise to the creation and development of several test methods, including what we will study in this work, and this is Fourier transform infrared spectrometry (FTIR).

This work consists in studying a differents fuels, to determine their chemical compositions and the differences in functional groups which reflect their physico-chemical parameters and its behavior during industrial use. This method also aims to save the quantity of simple to be tested and the time required for the analysis of the material with high precision.

Liste Des Tableaux

Tableau III-1: Bandes d'absorption FT-IR d'essence.	15
Tableau III-2: Bandes d'absorption FT-IR du gasoil.	17
Tableau III-3: Bandes d'absorption FT-IR de l'huile.	19
Tableau III-4: Table des pics des échantillons étudiés.	21
Tableau III-5 : Calcule de l'aromaticité des échantillons AR1.	22
Tableau III-6 : Calcule de degré de condensation des échantillons DCO1.	23

Listes De Figures

Figure I-1 : Classification générale des hydrocarbures.	3
Figure I-2: Les différents composés soufrés et leurs structures,	4
Figure I-3 : Les différents composés oxygénés et leurs structures.	4
Figure I-4: Les différents composés azotés et leurs structures.	5
Figure I-5 : Le processus de raffinage du pétrole brut.	5
Figure I-6 : Un procédé de distillation atmosphérique.	6
Figure I-7 : Un procédé de distillation sous vide.	6
Figure II-1: Les régions du spectre électromagnétique.	9
Figure II-2 : Graphe de spectre IR.	10
Figure II-3 : les modes de vibration d'élongation des liaisons moléculaires.	11
Figure II-4 : les modes de vibration angulaire des liaisons moléculaires.	11
Figure II-5 : Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier.	12
Figure III-1 : Appareil Shimatzu de FTIR.	13
Figure III-2 : Cellule de l'échantillon liquide.	13
Figure III-3 : Spectre avant et après traitement	14
Figure III-4: Spectre FT-IR d'essence 1% dans la région 400-4000 cm ⁻¹ .	15
Figure III-5 : Spectre FT-IR de Gasoil 1% dans la région 400-4000 cm ⁻¹ .	17
Figure III-6 : Spectre FT-IR d'huile 1% dans la région 400-4000 cm ⁻¹ .	18
Figure III-7 : Spectre FT-IR des trois échantillons dans la région 400-4000 cm ⁻¹ .	20
Figure III-8 : Graphe d'évaluation de l'aromaticité AR1 des échantillons.	23
Figure III-9 : Graphe d'évaluation de degré de condensation DOC1 des échantillons.	23
Figure III-10 : Histogramme d'évaluation de l'aromaticité AR1 et degré de condensation DCO1 des échantillons.	24

Liste Des Nomenclatures

Abréviations

IR Spectroscopies infrarouge.

RMN Résonance magnétique nucléaire.

SM Spectroscopie de masse.

RPE Résonance paramagnétique électronique.

FT-IR Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

DOC1 Degré de condensation.

AR1 Aromaticité. abs Absorbance.

GPL Gaz pétrolier liquéfié

SEA2M Laboratoire de Structure Elaboration et Application des matériaux moléculaires.

Symbole	S
С	carbone
Н	Hydrogène
O	Oxygène
S	Soufre
N	Azote
P	Phosphore
Br	Brome
n	Nombre de composés de carbones
ν	élongation
ν_{as}	Vibration d'élongation asymétrique
ν_{s}	Vibration d'élongation asymétrique
δ	Vibration de déformation dans le plan
T	Transmittance
ln	Logarithme népérien.
T%	Pourcentage de transmittance
I	intensité
٦	Longueur d'onde
cm ⁻¹	Centimètre à la puissance -1
°C	Degré Celsius
-	Simple liaison chimique.
=	Double liaisons chimiques.
≡	Triple liaisons chimiques.

Introduction Générale

Introduction générale

Le pétrole a un impact social important Devenu indispensable à la vie quotidienne dans la plupart des pays développés, Outre que L'utilisation de pétrole brut est large et variée, il est utilisé dans toutes les industries mécanisées comme énergie de base à cause de sa constitution en d'hydrocarbures. Entre 2000 et 2018, la production annuelle mondiale de pétrole s'est accrue de 27 %. [1]

Ce faisant, la consommation croissante du pétrole le rend indispensable et par conséquent très sensible stratégiquement. Sur le plan économique, le pétrole étant le plus gros commerce international de matières de la planète en valeur et il a un poids important sur les équilibres commerciaux. [2]

Toutefois le pétrole brut ne peut être utilisé directement comme combustible. L'essentiel de ce pétrole est d'être raffiné et transformé en plusieurs coupes pétrolières distinctes telles que les carburants (essence, gasoil, kérosène ...) [3]. A cet effet, vient l'industrie de raffinage avec ses techniques développées pour faire face à la demande et aux exigences mondiales de cette matière. Aux États-Unis, l'amélioration de techniques de production et de stimulation par fracturation hydraulique est à l'origine de la hausse importante de la production de pétrole [4]. L'Algérie qui détient désormais une production en produits carburant (essence et gasoil) permettant une autosuffisance, "ne va plus importer de carburant". [5]

L'amélioration et le développement des techniques d'analyse des carburants sont aussi un volet important afin de répondre en qualité et en temps aux exigences et aux normes internationales. L'analyse des carburants est surtout utilisé pour vérifier leur conformité est peut aussi permettre de garantir la qualité du produit. Le contrôle de la qualité des carburants est un critère essentiel de la gestion des risques pour les raffineries, les traders et les distributeurs. Ce dernier se fait par des différentes méthodes qui donnent l'offre de nombreux avantages tels que la rapidité de ces analyses et le point final bien définit. L'importance des carburants se reflète à travers le grand nombre de normes les concernant. Certes, chaque méthode diffère de son homologue en termes de temps et des normes à travers le monde. [6]

Notre étude consiste à exploiter une technique spectrale qui est la spectroscopie infrarouge dans l'analyse des carburants, cette technique qui est caractérisée par sa rapidité et précision peut

Introduction générale

être un plus dans ce domaine. Notre but est d'étudier la composition chimique de certains types de carburants (essence, gasoil, huile) et la détermination des points de différences entre les trois.

A cet effet, nous avons est structuré notre travail sur trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les hydrocarbures (Classification des hydrocarbures, le raffinage de pétrole brut, les principaux produits pétrolier);
- Le deuxième chapitre, nous présentons des rappelles théoriques sur la spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (définition, modes de vibrations moléculaire) ;
- Dans le troisième chapitre, qui est le chapitre expérimental, nous avons étudiés la structure chimique des carburants sélectionnés et les différences en composition entre ces derniers.

En fin, nous avons achevé notre travail avec une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur les hydrocarbures

I.1. Introduction

Depuis des siècles, le pétrole est la principale source des hydrocarbures, il représente la ressource énergétique fossile mondiale par excellence, et constitue l'un des piliers de l'économie industrielle et la principale source de revenus. Il est issu d'un mélange variable d'hydrocarbures (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène) associé à d'autres atomes, principalement de soufre, d'azote et d'oxygène, et dans certains cas avec des métaux.

I.2. Classification des hydrocarbures

Compte tenu de la tétravalence de l'atome de carbone et de la monovalence de l'atome d'hydrogène, les différentes possibilités de combinaison de ces atomes peuvent se classer selon deux règles générales : addition des atomes de carbone en chaînes ou en cycles avec saturation ou non entre les atomes de carbone.

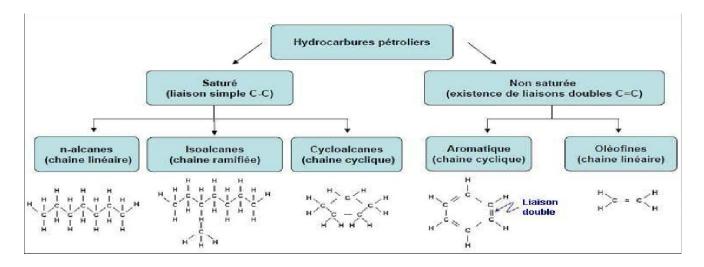


Figure I-1 : Classification générale des hydrocarbures.

I.2.1. Les hydrocarbures saturés

• Les paraffines linéaires (CnH2n+2) où les atomes de carbones sont alignés. Elles ont pour principales caractéristiques : un bon indice de cétane, un mauvais indice d'octane, une résistance au froid faible.

- Les iso-paraffines ou paraffines branchées (CnH2n+2), ont un bon indice d'octane.
 - Les naphtènes(CnH2n) où les atomes de carbone forment un cycle.

I.2.2. Les hydrocarbures insaturés

- Les aromatiques (CnH2n-6), molécules caractérisées par l'existence d'un cycle de 6 atomes de carbone. Les aromatiques se caractérisent par une densité élevée, un excellent indice d'octane mais un très mauvais indice de cétane, une bonne résistance au froid.
- Les oléfines (CnH2n) : ou bien les alcènes sont des hydrocarbures insaturés, ils ne se rencontrent pas ou très peu dans le pétrole brut du fait de leur réactivité. Cependant, ils peuvent être produits lors des procédés de raffinage. [3]

I.2.3. Les composés non-hydrocarbonés

Il existe divers types de corps non hydrocarbonés dans les pétroles bruts. Les plus importante sont les sulfurés organique, les composés azotés puis les oxygénés. Des traces de composés métallique sont présentes aussi et peuvent être générées dans certain procèdes catalytiques.

Les composés Sulfurés	L'hydrogène sulfuré	Mercaptans	Sulfure	Disulfures	Thiophène
Les structures	H-S-H	R-5_H	H ₃ C ^S CH ₃	H ₃ C S S CH ₃	ΰ

Figure I-2 : Les différents composés soufrés et leurs structures.

Les composés oxygénés	Phénol	Furane	Dibenzofurane	Acides naphténique
Les structures	O.	Ů	\$	CHCH, CH—-ICH, NCOOH

Figure I-3 : Les différents composés oxygénés et leurs structures.

Le caractère		Basique	2	N	eutre
Les composés azotés	Aniline	Pyridine	Quinoléine	Pyrrole	Indole
Les structures	NH ₂			M N	TZ

Figure I-4: Les différents composés azotés et leurs structures.

I.3. Le raffinage du pétrole brut

Le raffinage consiste à transformer le pétrole brut en carburants, combustibles, matières premières pour la pétrochimie, ou encore des produits spécifiques tels que les huiles lubrifiantes et les bitumes.

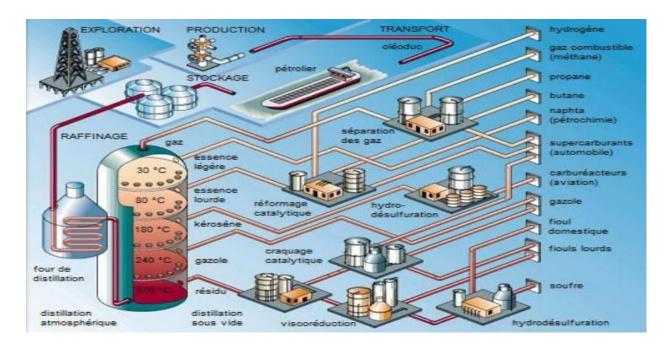


Figure I-5 : Le processus de raffinage du pétrole brut. [2]

I.3.1. La distillation atmosphérique

L'installation de la distillation atmosphérique se trouve au début dans les schémas de fabrication ; l'opération est réalisée dans une colonne verticale, appelée colonne de distillation, fonctionnant sous une pression de latm et possédant des soutirages latéraux [1]. Les produits

récupérés sont : GPL en tête de la colonne, l'essence légère et lourde, le kérosène, le gasoil et le résidu en bas de la colonne qui est orienté par la suite à la distillation sous vide. [2]

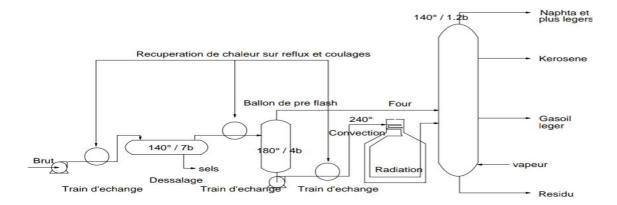


Figure I-6 : Un procédé de distillation atmosphérique.

I.3.2. La distillation sous vide

Cette colonne fonctionne à pression inférieure à la pression atmosphérique, ce qui permet d'abaisser les températures d'ébullition. Comme pour la distillation atmosphérique plusieurs fractions sont recueillies à différents niveaux de la colonne. On récupère en tête de colonne le gazole lourd qui pourra être convertie en produits plus légers et notamment en essence par une opération de craquage catalytique. Le résidu sous vide peut servir de base pour fabrication de fuel lourd ou pour la fabrication des huiles lubrifiantes et des bitumes.

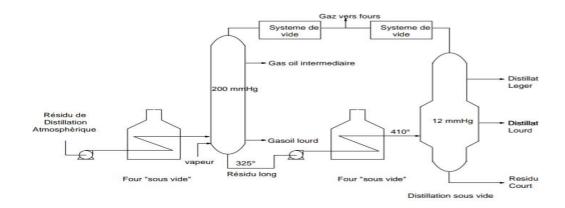


Figure I-7 : Un procédé de distillation sous vide.

I.4. Les principaux produits pétroliers

I.4.1. Les principaux produits de la distillation atmosphérique

a. Gaz de pétrole liquéfié (GPL):

Le GPL figure le propane et le butane ou un mélange de ces deux hydrocarbures, stocké à l'état liquide sous faible pression et utilisé, soit à l'état gazeux, après détente à pression atmosphérique, soit à l'état liquide via un système d'injection adapté. [10]

b. L'essence

C'est un liquide inflammable, issu de la distillation du pétrole, utilisé comme carburant dans les moteurs à combustion interne. C'est un mélange d'hydrocarbures auxquels peuvent être ajouté des additifs. On a plusieurs types d'essence comme essence auto, essence ordinaire, super, super sans plomb.

c. Kérosène

Le kérosène est essentiellement destiné à l'alimentation des avions à réaction. Il est donc composé d'un mélange d'hydrocarbures distillant entre 140 et 300 °C, dont les principaux constituants sont des hydrocarbures de C9 à C16 (paraffiniques, iso-paraffiniques, naphténiques et aromatiques).[1]

d. Gazole

Le gazole est une huile lourde composée d'un mélange d'hydrocarbures (paraffiniques, naphténiques, aromatiques et oléfiniques). Il est utilisé comme carburant dans les moteurs diesel, dont la température de distillation se situe entre 200 et 380°C. [12]

I.4.2. Les principaux produits de la distillation sous vide

a. Lubrifiants

Ils sont constitués d'un mélange d'hydrocarbures liquides et visqueux, riches en paraffines, dont les températures de distillation se situent entre 380 et 500 °C et qui sont obtenus par

distillation sous vide des résidus de la distillation atmosphérique du pétrole. Ils figurent plusieurs types comme les huiles blanches, les huiles isolantes et les graisses lubrifiantes. Les lubrifiants réduisent les frottements et l'usure des pièces mobiles des moteurs et des machines. [9]

b. Bitume:

Le bitume est un mélange d'hydrocarbures solide ou visqueux de couleur brune ou noire, obtenu comme résidu de la distillation sous vide des résidus de la distillation atmosphérique du pétrole. Il est utilisé principalement pour la construction des routes.

Chapitre II

Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

II.1. Introduction

On parle de spectroscopie, ou de spectrométrie, pour désigner l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est l'effet de l'interaction de type énergie/matière. [10]

Les méthodes spectroscopiques les plus couramment rencontrées en chimie portent les noms de spectroscopies infrarouge (IR), spectrophotométrie ultraviolet-visible, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), ou encore spectroscopie de masse (SM) et spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE). Des spectres fournissent des informations sur la structure, d'autres sur la présence de groupes fonctionnels etc [11]

La spectroscopie infrarouge (qui nous intéresse) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

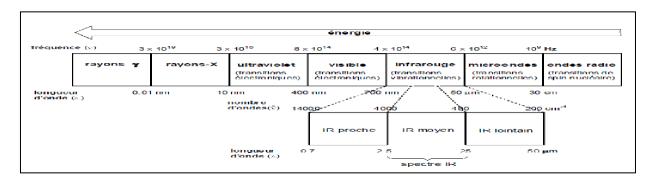


Figure II-1: Les régions du spectre électromagnétique. [17]

II.2. Définition

II.2.1. Infrarouge

Le nom signifie « en deçà du rouge » (du latin infra : « plus bas »), car l'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge.

Les radiations infrarouges (IR) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprise entre la région visible et celle des micro-ondes. La région limite entre 4000 et 400 cm⁻¹ est la plus utile d'un point de vue pratique pour le chimiste. [12]

II.2.2. Spectrométrie infrarouge

C'est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge. L'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques .Ces absorptions provoquent des vibrations et des rotations moléculaires. [13]

II.2.3. Spectre IR

Un spectre IR est représenté sur un graphe qui reporte la transmission (T, l'inverse de l'absorption : T = -ln1/A) en fonction du nombre d'onde, l'inversede la longueur d'onde.

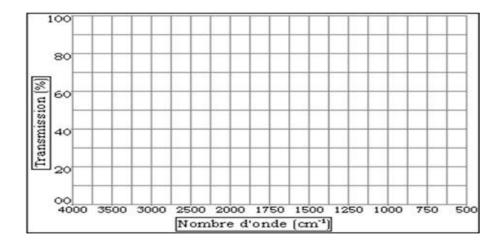


Figure II-1: Graphe de spectre IR

II.3. Modes de vibrations moléculaires

Lorsqu'une molécule absorbe de l'énergie sous la forme d'un rayonnement IR, l'amplitude des vibrations des liaisons moléculaires augmente, le retour à l'état normal libère de la chaleur. En conséquence, Plusieurs modes de vibrations sont possibles pour un groupe d'atomes donné. A chacun correspond une fréquence caractéristique. Ces modes fondamentaux sont responsables des principales bandes d'absorption.

L'absorption du rayonnement IR par les composés organiques correspond à deux types principaux de vibrations :

- vibration de valence ou d'élongation
- vibration de déformation angulaire

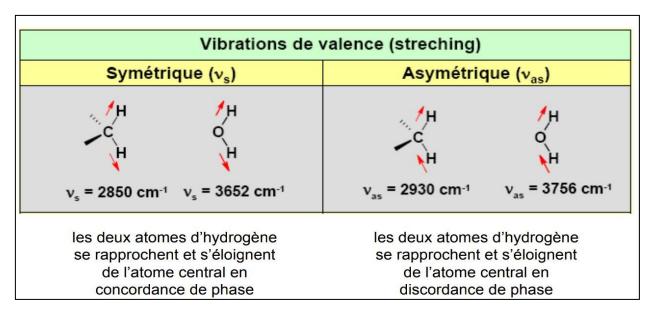


Figure II-2 : les modes de vibration d'élongation des liaisons moléculaires.

Vibrations de déformation (bending)				
Dans I	e plan	Perpendicu	laire au plan	
Cisaillement (δ) (scissoring)	Rotation plane (ρ) (rocking)	Balancement (ϖ) (wagging)	Torsion (τ) (twisting)	
To H	H _O H	⊕ ⊕ H o H	⊕	
δ = 1596 cm ⁻¹	ρ = variable	ѿ = variable	τ = 3756 cm ⁻¹	
modification de l'angle de liaison	pas modification de l'angle de liaison	déplacement simultané des deux atomes hors du plan	déplacement simultané des deux atomes de chaque côté du plan	

Figure II-3 : les modes de vibration angulaire des liaisons moléculaires.

Les vibrations de déformations sont d'intensité plus faible que celle des vibrations de valence. Elles sont nombreuses et beaucoup plus sensibles à l'environnement car elles ont besoin pour se produire d'un volume plus important et risquent donc d'être entravées par la présence d'atomes voisins. Ces vibrations constituent la région du spectre dite «empreinte digitale» (de 1000 à 600 cm⁻¹). Elles sont souvent difficiles à attribuer.

II.4. Spectromètre a transformé de Fourier

Les spectromètres infrarouges sont basés sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. [18]

Les principaux composés d'un spectromètre infrarouge sont :

- la source lumineuse : elle peut être en filament de Nernst, filament de nichrome, Globar, ...;
- Le compartiment à échantillon : il peut être une cuve à liquide, une cuve à gaz, cuves à épaisseur variable,...;
- Le séparateur des rayonnements ou le sélecteur de longueurs d'ondes : Il existe deux grandes familles :
 - Appareils non dispersifs (spectromètre à filtre interférentiel, spectromètre à grilles et Interféromètres ou appareils à transformée de Fourier).
 - Appareils dispersifs (appareils à prismes, appareils à réseaux de diffraction, appareils à cristaux opto-acoustiques).
- Détecteur : il existe trois types de détecteurs IR: détecteurs thermiques, détecteurs pyroélectriques, détecteurs en photoconduction. [15]

Le spectromètre a transformé de Fourier est un montage optique à simple faisceau avec un interféromètre de Michelson placé entre la source et le compartiment de l'échantillon. L'introduction de cet interféromètre a permet d'augmenter la résolution et d'avoir une grande précision dans le calcul des longueurs d'ondes et une précision sur la fréquence supérieure à 0.01 cm⁻¹. La fente d'entrée remplacée par un iris a fournit un meilleur signal au détecteur qui reçoit plus d'énergie (avantage du multiplexage). Ces développements apportés sur les appareils IR ont augmentés la vitesse d'analyse (<60 sec/spectre) et ramenés la technique vers un autre niveau.



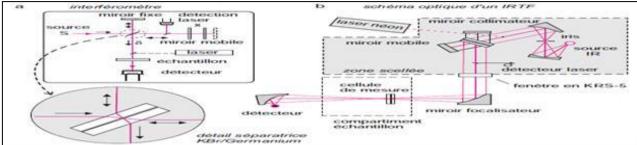


Figure II-4 : Montage optique d'un appareil à transformée de Fourier. (13)

Chapitre III

Partie expérimentale

III.1. Introduction

La distillation du pétrole brute au niveau des raffineries d'Algérie et principalement au niveau de la raffinerie d'Arzew donne plusieurs produits qui sont appelés les carburants, chaque carburant est caractérisé par des paramètres physico-chimique bien précis reflète de sa composition chimique et des fonctions présentés. La FTIR est un des méthodes qui détermine cette composition chimique dans un temps court et avec une grande précision.

Notre travail qui fait partie d'un travail d'un groupe de recherche au niveau de laboratoire SEA2M de l'université de Mostaganem, consiste à l'analyse des spectres des échantillons de carburants (essence, gasoil, huile) récupérés de la raffinerie d'Arzew et analysés par FTIR au niveau de laboratoire SEA2M de l'université de Mostaganem.

III.2. Méthode d'obtention des spectres des échantillons

Le spectromètre FTIR utilisé pour cette étude est la « IRPrestige-21 SHIMADZU FOURIER INFRARED SPECTROPHOTOMETERRE ». L'FTIR est couplé à différents modules :

- Un compartiment échantillon qui peut recevoir les accessoires de chaque mode de FTIR ;
- Un ordinateur, en interface avec le spectromètre IRTF, permet la commande des mesures et le traitement numériques des spectres. [7]



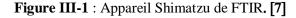




Figure III-2 : Cellule de l'échantillon liquide.[7]

Les échantillons récupérés de la raffinerie d'Arzew sont dilués dans un solvant ; le solvant choisi ne devra pas absorber le rayonnement infrarouge dans le même domaine de nombre d'onde que le soluté. Le mélange est injecté par la suite dans une cellule à échantillon et placé

dans le compartiment à échantillons de l'appareil. Le lancement de l'analyse fait produire un faisceau infrarouge qui passe à travers l'échantillon.

Apres 15 scannes, le spectre but est obtenu dans la région de la moyenne infrarouge (de 400 à 4000 cm⁻¹). La qualité de ce spectre donne la nécessité de certaines opérations de traitement et de correction comme :

- La correction atmosphérique : Les bandes d'absorptions résiduelles du gaz carbonique atmosphérique situées entre 2386 et 2284 cm⁻¹ sont éliminées de tous les spectres. [10]
- Correction de la ligne de base : Lors de la transmission de la lumière à travers un échantillon, l'absorption n'est pas le seul phénomène optique mis en œuvre. D'autres phénomènes tels que la diffusion, les aberrations chromatiques et la diffraction sont observées. Une fraction significative de la lumière est alors déviée de son trajet et n'atteint pas le détecteur. [7]
- **Lissage** : Elle consiste à l'élimination du bruit de fond présent dans le spectre.

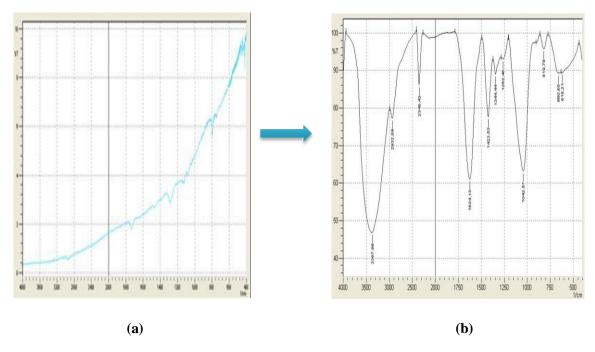


Figure III-3: Spectre avant et après traitement (a : spectre avant traitement, b : spectre après traitement). [10]

III.3. But de travail

Ce travail consiste à évaluer la différence en composition chimique entre trois carburants différents (essence, gasoil et l'huile) par la détermination des fonctions chimiques de chaque échantillons ainsi la détermination de l'aromaticité et le degré de condensation des cycles aromatique dans chaque produit.

III.4. Interprétation des spectres

III.4.1. Interprétation du spectre d'essence1%

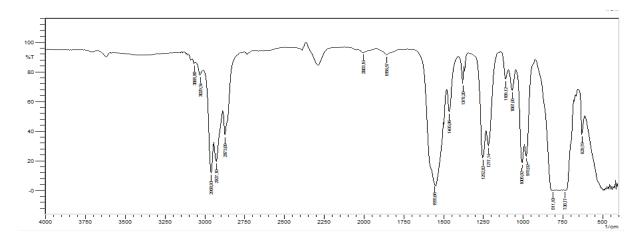


Figure III-4: Spectre FT-IR d'essence 1% dans la région 400-4000 cm⁻¹.

Les fréquences de vibrations de cet échantillon sont données dans le tableau suivant :

Tableau III-1: Bandes d'absorption FT-IR d'essence

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Nature de la bande	Assignement
3029,34	Pic de faible intensité	ν (=C-H) des cycles aromatiques.
2968,93	Pic fort	$v_s(C-H)$ de groupement CH_3 des alcanes.
2927,10	Pic fort	v _{as} (C-H) de groupement CH₂ des alcanes.
2873,09	Pic fort à moyen	$\nu_{as}(\text{C-H})$ de groupement CH_{3} des alcanes.

De 2003,16 à 1866,57	Ensemble de bandes de faible intensité	Harmonisation de cycle aromatique (harmonique de déformation de la liaison =C-H).
1565,66	Pic fort	v(C=C) des aromatiques.
1485,96	Pic fort	Déformation dans le plan des groupements CH ₃ des alcanes et/ou δ(C-H) de groupementCH ₂ .
1378,20	Pic fort	ν (P=O) dans des cycles aromatiques, et/ou ν (C-C) des alcanes
1252,82	Pic moyen à faible	ν (P=O) aliphatique et/ou ν(C-C) élongation des alcanes.
1217,14	Pic moyen à faible	v(C-O) d'un éther ou éther cyclique et/ou v(P-O) Aromatique.
1103,12	Pic moyen à faible	ν(C-O) des éthers et/ou ν(C-C) des squelettes carboné (isopropyle)
1057,85	Pic moyen à faible	Déformation de PH ₂ v _{as} (P-O-C) aliphatique et/ou v (P-OH) d'un ester phosphorique.
1005,92	Pic fort	$v(P{-}OH)$ des esters phosphoriques et/ou v_{as} (P-O-C) aliphatique.
978,92	faible	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques
811,10	Forte	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques et/ou déformation dans le plan de groupement CH ₂ .
738,77	Forte	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques
629,79	faible	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques.

III.4.2. Interprétation du spectre de GASOIL1%

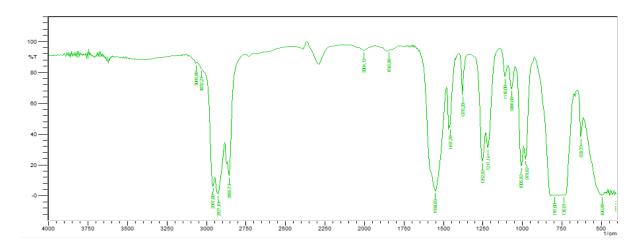


Figure III-5: Spectre FT-IR de Gasoil 1% dans la région 400-4000 cm⁻¹.

Les fréquences de vibrations de cet échantillon sont données dans le tableau suivant :

Tableau III-2: Bandes d'absorption FT-IR du gasoil

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Nature et bande	Assignement
3032,23	Pic fort	ν (=C-H) des cycles aromatiques.
2967,00	Pic fort	v₅(C-H) de groupement CH₃ des alcanes.
2927,10	Pic fort	$v_{as}(C-H)$ de groupement CH_2 des alcanes.
2835 ,73	Pic fort à moyen	$v_{as}(C-H)$ de groupement CH_3 des alcanes.
De 2004 ,13 à	Harmonique de bande de	Harmonisation de cycle aromatique
1845,98	faible intensité	(harmonique de déformation de la liaison =C-H).
1560,83	faible	ν(C=C) des aromatiques.
1457,28	Moyenne	Déformation dans le plan des groupements CH3 des alcanes et/ou δ(C-H) de groupement \(\text{CH2} \).
1378,20	Forte	v (P=O) dans des cycles aromatiques, et/ou v (C-C) des alcanes

1252,82	Moyenne à faible	v (P=O) aliphatique et/ou ν(C-C) élongation des alcanes.	
1217,14	Moyenne à faible Forte	ν (C-O)d'un éther ou éther cyclique et/ou ν (P-O) Aromatique.	
1110,08	Moyenne à faible Forte	ν(C-O) des éthers et/ou ν(C-C) des squelettes carboné (isopropyle)	
1065,68	Moyenne à faible forte	Déformation de PH ₂ v _{as} (P-O-C) aliphatique et/ou v (P-OH) d'un ester phosphorique.	
1005,92	Pic faible forte	ν (P–OH)des esters phosphoriques et/ou ν _{as} (P-O-C) aliphatique.	
978,92	Pic moyen	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques	
797,80	797,80 Pic fort aromatiques et/ou déformation de groupement CH ₂ .		
735,87	Pic fort	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques.	
629,79	Pic moyen	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques.	

III.4.3. Interprétation du spectre de l'huile 1%

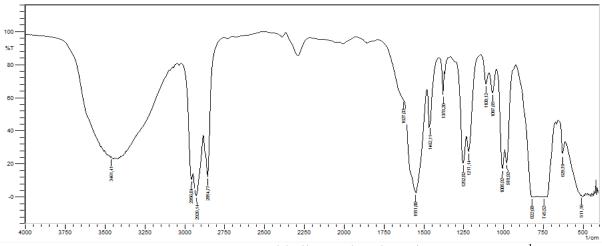


Figure III-6: Spectre FT-IR d'huile 1% dans la région 400-4000 cm⁻¹.

Les fréquences de vibrations de cet échantillon sont données dans le tableau suivant :

Tableau III-3: Bandes d'absorption FT-IR de l'huile

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	Nature de la bande	Assignement	
3461,41	Variable, large	v (O-H) d'un alcool lie ou un phénol.	
2966,04	Forte	ν _s (C-H) de groupement CH₃ des alcanes.	
2926,14	forte	v _{as} (C-H) de groupement CH₂ des alcanes.	
2854,77	Forte	ν _{as} (C-H) de groupement CH₃ des alcanes.	
1627,03	Fort	ν(C=C) des phénols ou alcènes.	
1551,80	Forte	ν(C=C) des aromatiques.	
1462,11	Moyenne	Déformation dans le plan des groupements CH ₃ des alcanes et/ou δ(C-H) de groupement \square CH ₂ .	
1378,20	Forte	v (P=O) dans des cycles aromatiques, et/ou v (C-C) des alcanes et/ou déformation dans le plan de (O-H) d'un alcool ou phénol.	
1252,82	Moyenne à faible	v (P=O) aliphatique et/ou v(C-C) élongation des alcanes.	
1217,14	Moyenne à faible forte	ν(C-O) d'un éther ou éther cyclique et/ou ν(P-O) Aromatique.	
1109,12	Moyenne à faible forte	ν(C-O) des alcools phénols et/ou éthers.ν(C-C) des squelettes carboné (isopropyle).	
1067,65	Moyenne à faible	Déformation de PH₂ vas (P-O-C) aliphatique et/ou v (P-OH) d'un ester phosphorique.	
1005,92	Moyenne à faible forte	ν (P–OH) des esters phosphoriques et/ou ν_{as} (P-O-C) aliphatique.	
978 ,92	Pic faible	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques	
822,68	Pic fort	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques et/ou déformation dans le plan de groupement CH ₂ .	

745,52	Pic fort	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques
629,79	Pic faible	déformation hors du plan de (=C-H) des aromatiques
511,16	Pic fort	C-Br l'élongation (bromé, Chalogènes)

III.5. Comparaison des trois spectres

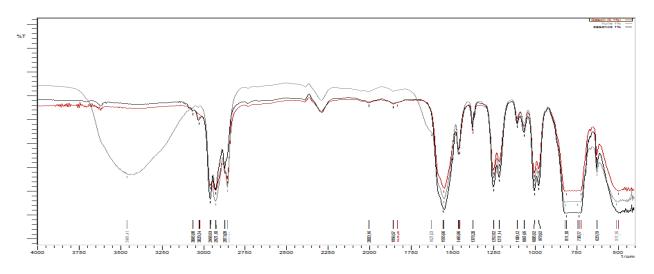


Figure III-7: Spectre FT-IR des trois échantillons dans la région 400-4000 cm⁻¹.

Les analyses par spectroscopie transformé de Fourier infrarouge ont été réalisées à l'attribution des bandes infrarouges et se servant des tables disponibles dans la littérature [16] [17] :

- la partie supérieure des spectres (de 4000 à 2700 cm⁻¹) fait apparaître des pics dus à la vibration d'élongation de la liaison C-H présente dans les cycles aromatiques ainsi que celle présente dans les alcanes. Mais il faut noter que le spectre de l'huile inclus aussi bien une large bande dans cette région due à la présence de l'alcool ou du phénol (vibration d'élongation de la liaison O-H).
- -Dans la partie inférieur du spectre qui inclus la partie digitale, on trouve les vibrations de déformation des liaisons précédentes ainsi que l'élongation de la liaison C-C des alcanes, l'élongation de la double liaison C=C des aromatiques environ 1560 cm⁻¹, des vibrations d'élongation et de déformation dues à la présence du phosphore en différent forme (en forme d'ester et en forme aliphatique) sans oublier la présence de la fonction éther représentée par un

pic de l'élongation (C-O) vers 1220 cm⁻¹. En outre, le spectre de l'huile, à cette région, présent aussi bien un pic à 1627.03 cm-1 rendu à la vibration d'élongation de la double liaison C=C des phénols ou/et d'alcéne.

A travers nos observation, il existe des points commun dans les structures chimiques représente par les aromatiques, les alcanes, les éthers, et les esters phosphoriques pour l'essence et le gasoil mais par rapport les huile il y a d'autre fonction présente qui est la fonction alcoolique et/ou la fonction phénolique.

III.6. Détermination de pourcentage des composés non saturée (les aromatiques)

Tableau III-4: Table des pics des échantillons étudiés

	Huile		Gasoil			Essence		
Pics	T% (%)	Abs (%)	pics	T% (%)	Abs (%)	pics	T% (%)	Abs (%)
511,16	0,693	2,159	500,55	0,374	2,427	629,79	37,863	0,422
629,79	25,454	0,594	629,79	29,984	0,523	738,77	0,228	2,643
725,27	0,006	4,19	725,27	0,013	3,79	811,1	0,218	2,662
812,07	0,006	2,591	813,03	0,262	2,582	978,92	22,857	0,641
978,92	20,45	0,689	978,92	18,555	0,732	1005,92	18,582	0,731
1005,92	17,136	0,766	1005,92	15,067	0,822	1067,65	67,639	0,17
1067,65	62,875	0,202	1066,68	54,414	0,264	1009,12	75,088	0,124
1109,12	68,149	0 ,167	1110,08	60,639	0,217	1217,14	30,02	0,523
1217,14	27,704	0,557	1217,14	24,368	0,613	1252,82	22,059	0,656
1252,82	20,318	0,691	1252,82	17,641	0,753	1378,2	72,257	0,141
1378,2	62,065	0,207	1378,2	51,471	0,288	1465,96	52,959	0,276
1462,11	43,15	0,365	1457,28	34,948	0,457	1555,66	4,096	1,388
1551,8	2,686	1,571	1550,83	2,27	1,644	1856,57	91,267	0,04
1627,03	58,801	0,231	1834,38	74,413	0,128	2003,16	93,081	0,031
1854,64	92,996	0,032	2004,13	74,138	0,13	2873,09	35,029	0,431
2007,98	92,601	0,033	2857,73	10,11	0,995	2927,1	19,385	0,713
2286,71	85,552	0,068	2927,1	0,829	2,081	2958,93	11,902	0,924
2851,77	12,297	0,091	2957	4,827	1,313	3029,34	77,768	0,09

2926,14	0,9	2,046	3023,55	64,172	0,193
2956,04	10,726	0,097	!		
3333,19	79,44	0,1			
3461,41	23,917	0,621			

III.6.1. Aromaticité

La présence et le pourcentage des fonctions aromatiques dans le carburant influe sur sa qualité, par exemple un pourcentage élevé des fonctions aromatiques dans l'essence reflète un bon indice d'octane.

A cette partie, on détermine l'aromaticité de chaque carburant qui est données par le pourcentage des liaisons C-H aromatique par rapport le pourcentage des liaisons C-H aliphatique. Donc, en traduction, c'est l'absorbance des pics d'élongation de =C-H par rapport l'absorbance des pics de -C-H :

$$AR1 = \frac{\text{Abs (Elongation (C - H)ar}}{\text{Abs (Elongation (C - H)al}}$$

Application numérique :

Tableau III-5 : Calcule de l'aromaticité des échantillons AR1

Essence	Gasoil	Huile	
AR1=0,109 / AR1=0,193 / (0,924+0,713+0,431)=0,0527 (1,316+2,081+0,995)=0,0		AR1=0,1/(0,97+2,046+0,91)=0,0254	
AR1=5,27 %	AR1=4,39%	AR1=2,53 %	

III.6.2. Le degré de condensation

Une autre information peut être retirée aussi, c'est la condensation de ces cycles aromatiques présents dans le carburant. Elle est donnée par la formule suivante :

$$DOC1 = \frac{\text{Abs (Elongation (C - H)ar}}{\text{Abs (Elongation (C = C)}}$$

Tableau III-6 : Calcule de degré de condensation des échantillons DCO1

Essence	Gasoil	Huile	
DCO1=0,109/1,388=0,0785	DCO1= 0,193/1,644=0,1173	DCO1=0,1/1,571=0,0636	
DOC1=7,85%	DOC1=11,73%	DCO1=6,36 %	

III.6.3. Discussion des résultats :

Les résultats obtenus montre que l'essence a un le plus grand degré d'aromaticité, le gasoil vient par la suite puis l'huile qui présente le moins pourcentage des fonctions aromatiques.

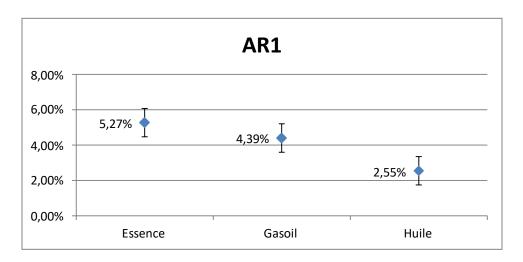


Figure III-8 : Graphe d'évaluation de l'aromaticité AR1 des échantillons.

En outre, le degré de condensation de ces fonctions aromatique est comme suit :

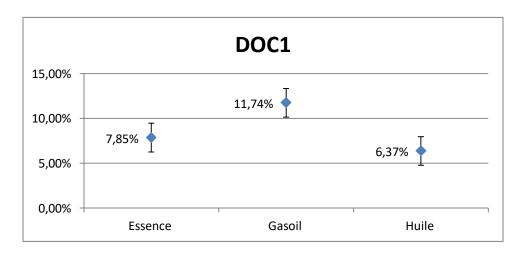


Figure III-9 : Graphe d'évaluation de degré de condensation DCO1 des échantillons.

De ce fait, ces fonctions sont moins condensées dans le gasoil que dans les deux autres carburants, les cycles aromatiques inclus plus nombres de radicales que les autres.

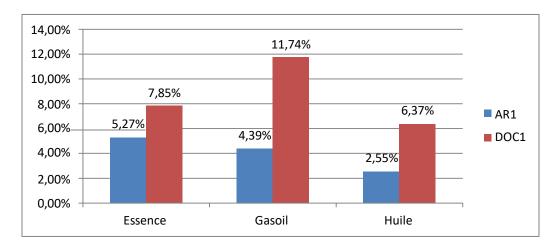


Figure III-10 : Histogramme d'évaluation de l'aromaticité AR1 et degré de condensation DCO1 des échantillons.



Conclusion générale

L'importance du carburant réside dans le monde en général et en Algérie en particulier, car c'est la seule source d'énergie avec du gaz naturel utilisé à un taux élevé. Cependant, compte tenu de l'existence de nouvelles façons de produire de l'énergie, le carburant reste dominant au centre, de sorte que sa consommation a atteint ses niveaux maximaux, il n'y a donc aucun moyen de s'en passer. En témoigne le développement qui en résulte depuis sa création jusqu'à nos jours .

Afin d'obtenir ces matières en haute qualité, elles doivent être soumises à des séries d'analyses selon des normes internationales spécifiques pour répondre en qualité et aux délais à la demande croissante de ces matériaux dont l'importance réside dans leur utilisation.

Le but de notre travail est d'étudier par FTIR les différents carburants pour déterminer leurs compositions chimiques et les différences en groupements fonctionnels qui reflètent leurs paramètres physico-chimiques et son comportement lors de l'utilisation industrielle. Par la méthode de spectrométrie à transformée de Fourier FTIR, on vise d'économiser la quantité du produit à tester et le temps requis pour l'analyse de la matière avec une grande précision.

En conséquence, nous pouvons dire de ce que nous avons étudié dans ce travail que :

- L'ensemble des carburants étudiés présents les fonctions chimique suivantes : les paraffines (alcanes), les aromatiques, des éthers et aussi bien présence du phosphore en différentes formes (aliphatique et aromatique) ;
- L'huile inclus une autre fonction qui n'est pas présente ni dans l'essence ni dans le gasoil qui est la fonction alcoolique et ou la fonction phénolique.

De plus, après avoir déterminé des facteurs liés à la concentration des composés non saturés, qui sont l'aromaticité AR1 et le degré de condensation DCO1, nous avons pu illustrer les points suivants :

- l'essence a le plus grand degré d'aromaticité, le gasoil vient par la suite puis l'huile qui présente le moins pourcentage des fonctions aromatiques.
- Et d'après le degré de condensation, nous avons trouvés que ces fonctions sont moins condensées dans le gasoil que dans les deux autres carburants, les cycles aromatiques inclus plus nombres de radicales dans l'huile et l'essence que dans le gasoil.

Références Bibliographiques

- (1) A.L.MESSAI et A.I MESSAI, "L'étude De La Possibilité D'utilisation D'une Colonne De Prédistillation Avec L'augmentation De La Capacité 20% De L'unité 11 De La Raffinerie De Skikda", PFE, EL-Oued, 2014-2015.
- (2) J.P. WAUQUIER, "Raffinage du pétrole brut, produits pétroliers et schémas de fabrications", éditions technip-paris, 1994.
- (3) J.-M. STELLMAN. "Encyclopédie de sécurité et de santé au travail". Vol 3, pp. 78.9-78.12. International Labour Organisation, 2002.
- (4) Siteweb: <a href="https://mern.gouv.qc.ca/energie/statistiques-energetiques/portrait-mondial-production-consommation-biocarburants-petrole-gaz-naturel/?fbclid=IwAR1noJIDPyQtorfNUB9QCoRiE1QTGRX_0eFFUChoVQh7vEvHecENe74t28_w_
- (5) Siteweb: https://l.facebook.com/l.php?u=http%3A%2F%2Fwww.aps.dz%2Feconomie%2F89895-l-algerie-ne-va-plus-importer-de-carburant-arkab%3Ffbclid%3DIwAR3kbiEs8eT1ZsNrxatH4j517fLWfSaQP4DT0mzZHdRm1mcMFMRnx-SBD0k&h=AT1F">https://l.facebook.com/l.php?u=http%3A%2F%2Fwww.aps.dz%2Feconomie%2F89895-l-algerie-ne-va-plus-importer-de-carburant-arkab%3Ffbclid%3DIwAR3kbiEs8eT1ZsNrxatH4j517fLWfSaQP4DT0mzZHdRm1mcMFMRnx-SBD0k&h=AT1F
- (6) Technique spectrométrie, Université Mohammed V-Agdal/Faculté des Sciences/SMC5/SPECTROSCOPIE / TABLES IR X
- (7) X. MONTAGNE. "Carburants liquides: gazoles, jets fuels et autres distillats moyens". BE 8 545 v2 Techniques de l'ingénieur, pp. 3-4. 2011.
- (8) Publications Un. "2000 Annuaire des statistiques de l'énergie ", pp. 114-117. Nations Unies, 2002.
- (9) N.MOUSSA et M.BELHAKEM, "Etude par FTIR des phénomènes d'adsorption", thèse magistère, Mostaganem, 2012.
- (10) Méthodes spectroscopiques d'analyses et de caractérisation, Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, p 4-5.
- (11) S. Gendrault Derveaux, "Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine", thèse de doctorat ès science en biochimie.
- (12) H.H.R.Schor et E.L. Teixeira J, "The Fundamental Rotational-Vibrational Band of CO and NO", Chem. Ed.
- (13) R.M.SILVERSTEIN, G.C.BASTLER, T.C.MORILL, "Identification Spectrométrique De Composés Organiques".
- (14) C. Solberg, E.Saugen, L. P.Swenson, L.Bruun, T.Isaksson,"Determination of fat in live farmed Atlantic salmon using non-invasive NIR techniques", Department of Fisheries and Natural Science, Bodo Regional University, N-8049 Bodo, Norway; Journal of the Science of Food and Agriculture.
- (15) J.M.Chalmers and P.R.Griffiths, "Vibrational spectroscopy, INTRODUCTION TO THE THEORY AND PRACTICE OF VIBRATIONAL SPECTROSCOPY", Handbook, VOLUME 1, 2000.
- (16) B.Stuart, "Infrared spectroscopy, fundamentals and applications", John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB), 2004.

- (17) Technique spectrométrie, Université Mohammed V-Agdal/Faculté des Sciences/SMC5/SPECTROSCOPIE / TABLES IR.
- (18) Tabledes pics, Université Mohammed V-Agdal/Faculté des Sciences/SMC5/SPECTROSCOPIE / TABLES IR