

CENTRE AFRICAIN DES HYDROCARBURES ET DU TEXTILE

CHAIRE DE TECHNOLOGIE DU TRAITEMENT DU  
PETROLE

CHIMIE DU PETROLE

V. RIABOV

BOUMERDES 1968

--ooOoo--

## AVANT PROPOS

Cette brochure représente le résumé des conférences d'après le cours de "Chimie du pétrole" fait par l'auteur à l'institut du pétrole de Moscou et adapté au programme du technicum. Elle peut être utile pour les étudiants de l'Institut.



## TABLE DES MATIERES.

I. Introduction	I
II. Hydrocarbures de pétrole et de produits pétroliers	6
§1 Hydrocarbures paraffiniques	6
§ Hydrocarbures paraffiniques gazeux	9
§ Hydrocarbures paraffiniques liquides	21
Hydrocarbures paraffiniques solides	26
§2 Hydrocarbures naphthéniques	29
§3 Hydrocarbures aromatiques	32
§4 Hydrocarbures nonsaturés	38
Oléfines	38
Dioléfines	43
III. Dérivés des hydrocarbures et les substances minérales du pétrole	44
§1 Composés oxygénés	44
§2 Composés sulfurés	45
§3 Composés azotés	48
§4 Composés résineux	49
§5 Composés minéraux	50
§6 Origine du pétrole	51
IV. Méthodes physico-chimiques employés pour l'étude de la composition chimique des pétroles	53
§1 Méthodes de séparation des constituants des mélanges d'hydrocarbures	53
§2 Méthodes de l'identification des hydrocarbures.	63
V. Méthodes de détermination de la composition chimique des fractions pétrolières	70
§1 Analyse des fractions d'essence	70
§2 Analyse des fractions de Vérosène	76
§3 Analyse des fractions d'huile	
VI. Composition chimique des fractions de pétrole	81
VII. Bases chimiques des procédés thermiques et thermocatalytiques du traitement du pétrole	85

§1	Procédés thermiques	85
§2	Procédés thermo-catalytiques	97
VIII.	Procédés de synthèse des combustibles, des lubrifiants et d'autres produits chimiques utilisés pour l'amélioration des caractéristiques d'exploitation des produits pétroliers finis	107
§1	Obtention des combustibles et des hydrocarbures aromatiques par procédé de réforminy catalytique	107
§2	Synthèse des combustibles et des hydrocarbures individuels à base de réactions de polymérisation, d'alkylation et d'isomérisation	117
§3	huiles lubrifiants synthétiques	119
§4	Additif aux huiles et aux combustibles	123
	Bibliographie	132.

## B I B L I O G R A P H I E

- 1.- NAMENTKINE S.S. Chimie du pétrole, Moscou 1955.
- 2.- ISSAGOULIANTZ V.I, EGOROVA G.M. Chimie du pétrole, travaux de laboratoire, Moscou 1965.
- 3.- DOBRIANSKY A.F. Chimie du pétrole, Moscou 1961.
- 4.- ERYKH V.N. Chimie du pétrole et du gaz, Moscou 1966.
- 5.- BELIANINE B.N, ERYKH V.N. L'analyse technique des produits pétroliers et du gaz, Léninegrade 1962.
- 6.- KOULIEV " Additif aux huiles lubrifiantes, Moscou-léninegrade 1964.
- 7.- Produits pétroliers "Ouvrage de référence sous la rédaction de Lossikov, Moscou 1966.
- 8.- PETROV A.A. Isomérisation catalytique des hydrocarbures. Moscou 1960
- 9.- DINETSES A.I. DROUJININA A.V. " Huiles lubrifiantes synthétiques" Moscou 1958
- 10.- SERGUIENKO S.P " Composés pétroliers à haute masse moléculaire Moscou 1957
- 11.- DOLGOV B.N. "Catalyse dans la chimie organique" Moscou 1959
- 12.- VAN-NESS, VAN-VESTEN. Composition des fractions d'huile et leur analyse Amsterdam 1954.
- 13.- XAHVIERS NORMAND. Leçon sommaires sur l'industrie de raffinage du pétrole.

Revue: 1) Pétrochimie - Académie de Science de l'URSS  
2) Revue de l'institut français de pétrole.

Brochure corrigée, revue et entièrement préparée au Centre Africain des Hydrocarbures et du Textile.

LA DIRECTION DE DIFFUSION.



## INTRODUCTION

Le cours de chimie du pétrole comporte :

- 1°) l'étude de la composition chimique du pétrole par des méthodes différentes;
- 2°) l'étude des hydrocarbures et autres composés organiques du pétrole;
- 3°) l'étude du chimisme de certains procédés de traitement du pétrole;
- 4°) l'étude des procédés de synthèse des produits chimiques à base d'hydrocarbures pétroliers dans le but de leur application pour l'amélioration de la qualité des produits pétroliers finis.

Le pétrole et le gaz pétrolier sont les matières premières les plus importantes pour l'industrie chimique, notamment l'industrie pétrochimique.

L'étude de la chimie du pétrole donne la possibilité de choisir les voies les plus correctes du traitement du pétrole.

### COMPOSITION CHIMIQUE ET PROPRIETES DU PETROLE.

Considérons brièvement les notions générales sur la composition et les propriétés physiques du pétrole et du gaz pétrolier.

Le pétrole est un mélange de différents hydrocarbures saturés et de composés organiques de soufre, d'azote, d'oxygène. C'est un liquide huileux d'une couleur habituellement brune. En règle générale, la masse moléculaire des pétroles varie entre 200 et 300 et la densité varie entre 0,8 et 0,9. Le pouvoir calorifique du pétrole est égal, en moyenne, à 10.000 kcal/kg.

A l'exception des acides alicycliques, dits acides naphthéniques, le pétrole ne contient pratiquement pas de composés possédant une grande activité chimique, tels que les hydrocarbures non saturés, les aldéhydes, les acétones, etc...



Le pétrole et le gaz pétrolier peuvent se trouver à de grandes profondeurs allant de 2 à 5 mille mètres, où la température atteint 200°C et où la pression est égale à environ 100 kg/cm<sup>2</sup> et plus. Sans doute, des composés organiques chimiquement actifs et instables ne peuvent pas exister dans ces conditions.

Plus de 99% du pétrole (comme l'on peut voir au tableau N°1) sont constitués par du carbone et de l'hydrogène.

Tableau N°1.

Composition du pétrole et du gaz en éléments constitutants					
	C %	H %	S %	O %	N %
Pétrole	de 84 à 87	de 12 à 14	à 2	à 1,5	à 2
Gaz	environ 75	environ 25	---	---	---

Par conséquent, la partie principale des pétroles est formée d'hydrocarbures. Quels sont les hydrocarbures qui entrent dans la composition du pétrole ? Quelles sont les familles d'hydrocarbures qui entrent dans la composition des pétroles ? Considérons d'abord les hydrocarbures paraffiniques.

#### 1.- Les hydrocarbures paraffiniques ou méthaniques ou les alcanes.

Ces hydrocarbures constituent la part principal des pétroles. Ce sont le gaz et les fractions les plus volatiles, qui sont particulièrement riches de cette sorte d'hydrocarbures. Parfois certains pétroles ne contiennent pas plus de 1 à 2% d'hydrocarbures saturés. Ce sont les pétroles dits peu paraffiniques ou non paraffiniques. La teneur moyenne en hydrocarbures paraffiniques des pétroles est de 20 à 50%. Cependant, certains pétroles contiennent jusqu'à 80% d'hydrocarbures méthaniques.

#### 2.- Les hydrocarbures hydroaromatiques ou naphténiques - Cyclanes ou naphènes.

Ces hydrocarbures sont représentés dans les pétroles par des dérivés de cyclopentane et de cyclohexane. Leurs propriétés chimiques diffèrent peu de celles des hydrocarbures paraffiniques. Comme les hydrocarbures paraffiniques, ces hydrocarbures sont saturés. La présence, dans les pétroles, de composés à grands cycles de carbone n'est pas prouvée.

Des naphènes (ou des cyclanes), contenus dans les pétroles, se divisent en monocycliques, bicycliques et polycycliques. La teneur moyenne en cyclanes des différents pétroles est de 30 à 50%. Pourtant certains pétroles peuvent contenir jusqu'à 80% de cyclanes. Les fractions pétrolières, dont les températures d'ébullition sont au-dessus de 300°C, contiennent surtout des cyclanes.



### 3.- Les hydrocarbures aromatiques.

Ces hydrocarbures sont plus faiblement représentés dans les pétroles. En moyenne, les pétroles contiennent de 15 à 20% d'hydrocarbures aromatiques. Dans certains pétroles, dits aromatiques, la teneur en hydrocarbures aromatiques atteint 35%.

Outre les hydrocarbures aromatiques : benzène, toluène, xylènes et leurs dérivés, dans les pétroles se trouvent aussi des hydrocarbures aromatiques à noyaux condensés (les dérivés de naphthalène, d'anthracènes, etc.).

### 4.- Composés oxygénés.

Ces composés sont représentés dans les pétroles par des phénols et des acides naphténiques ou pétroliers. Ces derniers se trouvent principalement dans les fractions moyennes de pétrole à raison de 1 à 2%.

### 5.- Composés azotés.

Les composés azotés sont représentés dans les pétroles principalement par les corps azotés hétérocycliques.

### 6.- Composés sulfurés.

Les pétroles contiennent les composés sulfurés suivants : les mercaptans (les thiols), les sulfures alcooliques (les sulfures neutres), les composés hétérocycliques tels que le thiophène, le thiophane et leurs homologues.

### 7.- Substances résineuses et asphaltiques.

Dans certains pétroles (dits pétroles résineux) la teneur en ces substances atteint de 10 à 20%. Ces substances, d'après leur caractère chimique, sont un mélange très complexe de composés hétérocycliques à noyaux condensés contenant du soufre, de l'oxygène et de l'azote.

### 8.- Substances minérales.

Les substances non organiques, qui se trouvent dans les pétroles, sont de l'eau (jusqu'à 4%), différents sels et du soufre à l'état pur ou à l'état d'hydrogène sulfuré. Selon la prédominance de l'une ou l'autre des familles d'hydrocarbures dans les pétroles, ces derniers se divisent en trois groupes principaux.

#### a) Pétroles paraffiniques.

Dans ces pétroles prédominent les hydrocarbures méthaniques ou paraffiniques. A ces pétroles se rapportent celui de Roumanie, celui de Pennsylvanie (des Etats-Unis), certains pétroles de l'Union Soviétique, etc...



b) Pétroles naphténiques ou cyclaniques.

Ces pétroles contiennent principalement des hydrocarbures naphténiques. Ce sont les pétroles de la région de Bakou (URSS), les pétroles de Californie, du Texas (USA).

c) Pétroles aromatiques. (asphaltique)

Dans ces pétroles prédominent les hydrocarbures aromatiques. Ce sont les pétroles des îles de la Sonde (les pétroles de Bornéo), certains pétroles de la région de l'Oural (URSS) et certains pétroles américains.

Outre ces trois groupes de pétroles se rencontrent ceux de type mêlé (les pétroles méthano-naphténiques, les pétroles naphténo-aromatiques) dans lesquels la teneur en hydrocarbures de familles différentes diffère peu.

LES FRACTIONS PETROLIERES.

A la raffinerie, le pétrole brut est soumis à un fractionnement à la pression atmosphérique. Au cours de ce fractionnement se dégagent d'abord des vapeurs incondensables, les hydrocarbures gazeux (propane, butane), qui étaient en dissolution dans le pétrole froid. Ensuite on obtient les fractions suivantes selon la composition du pétrole.

1°) Fractions de benzine.

Plusieurs sortes de benzine sont obtenues en raffinerie :

- l'essence d'avion, dont le point final d'ébullition est situé entre 150° et 160° et que l'on utilise comme combustible pour l'avion à hélice;
- l'essence d'auto, bouillant jusqu'à 180° à 200°.

On obtient parfois l'éther de pétrole entre 35° et 70° et le ligroïne distillant entre 120° et 200°; ils sont utilisés en tant que solvants.

2°) Fractions de pétrole lampant.

Le pétrole lampant ou tout simplement le lampant ou le kérosène se distille généralement entre 200° et 300°. A présent on utilise cette fraction comme combustible pour l'avion à réaction, bien qu'une certaine partie de ce produit trouve encore une application pour l'éclairage dans certaines régions du monde.



3°) Le gas-oil.

C'est un liquide jaune dont les limites de distillation sont habituellement entre 230° et 350°.

A partir de cette fraction les produits pétroliers sont colorés (les précédents sont dits blancs).

Le gas-oil est utilisé comme combustible pour les moteurs Diesel.

Ces trois fractions (l'essence, le kérosène, le gas-oil) représentent généralement la partie principale du pétrole. Ce qui reste, porte le nom de mazout. Pour continuer la distillation il est indispensable, afin d'éviter les décompositions, d'opérer sous pression réduite (sous vide). On obtient alors les huiles lubrifiantes et électrotechniques.



## CHAPITRE I

### LES HYDROCARBURES DE PETROLES ET DE PRODUITS PETROLIERS.

#### § 1 LES HYDROCARBURES PARAFFINIQUES (ALCANES).

Comme nous l'avons déjà vu, la teneur en hydrocarbures paraffiniques de pétroles différents varie habituellement de 20 à 50%. La distribution des hydrocarbures méthaniques entre les fractions d'un pétrole dépend de leur température d'ébullition : plus cette température est élevée, plus faible est la teneur. Les pétroles peu paraffiniques ne contiennent les hydrocarbures paraffiniques que dans les fractions, bouillant jusqu'à 300°, tandis que dans les pétroles paraffiniques la teneur en ces hydrocarbures peut être considérable, même dans les fractions, distillant à hautes températures (tableau N°2).

Tableau N°2.

La teneur en hydrocarbures paraffiniques (% en poids)  
de certains pétroles de la région de Grosny ( URSS ).

Fractions	Pétrole peu paraff.	Pétrole paraff.
45 - 60°	56	62
95 - 112°	43	57
122 - 150°	42	61
150 - 200°	24	57
200 - 250°	11	46
250 - 300°	0	29
300 - 350°	0	32
350 - 400°	0	24

Dans les pétroles on rencontre aussi bien les hydrocarbures paraffiniques à chaîne droite (dits normaux) que les hydrocarbures à chaîne ramifiée. Les proportions entre eux dépendent des types de pétroles.



Propriétés physiques des hydrocarbures paraffiniques.

A la température ordinaire, les premiers termes des hydrocarbures méthaniques sont gazeux jusqu'au pentane.

Tableau N°3.

Températures d'ébullition des hydrocarbures paraffiniques gazeux

Hydrocarbure	Température d'ébullition, °C
méthane	-161,6
éthane	-88,5
propane	-42,2
butane	-0,5
isobutane	-12,2

A partir du pentane (temp. d'ébullition 36°) jusqu'à l'hydrocarbure  $C_{16}H_{34}$  (l'hexadécane, temp. d'ébullition 271°) on a des liquides transparents et mobiles. La température d'ébullition des hydrocarbures normaux est plus élevée que celle des hydrocarbures à chaîne ramifiée.

Les termes supérieurs à chaîne droite sont les corps cristallins; on peut les distiller sous vide.

Il est à noter que les températures de fusion des hydrocarbures solides à chaîne droite sont supérieures à celles des hydrocarbures à chaîne ramifiée asymétrique (tableau N°4).

Les hydrocarbures paraffiniques à chaîne ramifiée symétrique possèdent parfois une plus grande température de fusion que ceux à chaîne droite :

Tableau N°4.

Températures de fusion de certains hydrocarbures paraffiniques

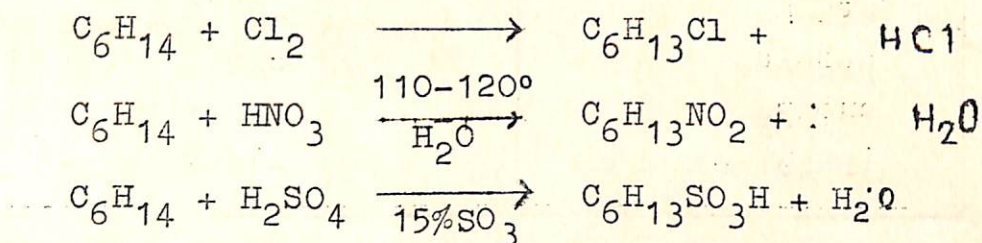
	Hydrocarbure	Température de fusion, °C
1.	pentane	-129,7
2.	néopentane (2,2-diméthylpropane)	-16,63
3.	n. hexacosane	57
4.	5-butyl docosane	21
5.	9-butyl docosane	1,3
6.	11-butyl docosane	0



## Propriétés chimiques des hydrocarbures paraffiniques.

Considérons brièvement les propriétés chimiques des hydrocarbures paraffiniques. Ces hydrocarbures en tant qu'hydrocarbures saturés ne donnent que des réactions de substitution. Le pouvoir de réaction des hydrocarbures méthaniques est assez faible. A la température ordinaire ces hydrocarbures ne réagissent pas ou réagissent très lentement avec la majorité des agents chimiques. Cela explique le nom de paraffines (sans affinité) que l'on a donné à ces hydrocarbures. La plupart des réactions des hydrocarbures paraffiniques sont étudiées dans le cours de chimie organique. Ce sont les réactions d'halogénéation, de nitration, de sulfuration.

Par exemple :



Ici nous portons sur certains propriétés spéciales des hydrocarbures paraffiniques qui ont une grande importance pour la chimie du pétrole.

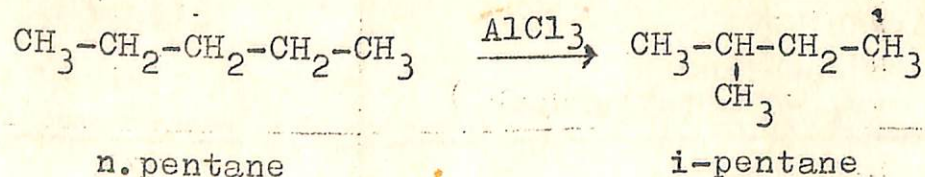
### 1.- Formation des complexes.

Les hydrocarbures paraffiniques forment des complexes avec l'urée et la thio-urée. Les hydrocarbures gazeux donnent des complexes solides avec l'eau ( $\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) aux températures basses, mais supérieure à  $2^\circ\text{O}$ . Ce dernier phénomène est parfois à l'origine de l'obstruction des pipelines de gaz.

### 2.- Isomérisation.

En présence de chlorures métalliques anhydres activés par le chlorure d'hydrogène, des hydrocarbures légers (à plus de 3 atomes de carbone et à chaîne droite) se transforment en isomères correspondants.

Le processus a lieu à  $100^\circ$  et sous pression, en phase gazeuse ou liquide :

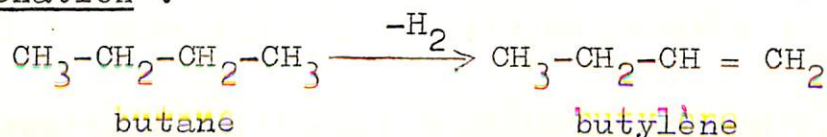




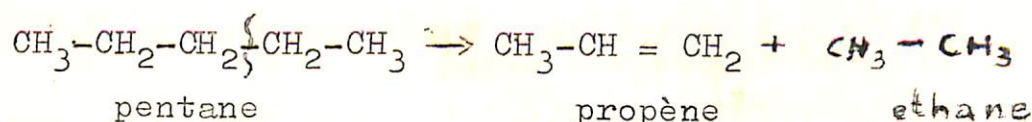
### 3.- Décomposition sous l'action de la chaleur.

Le chauffage des hydrocarbures à des températures élevées (sous pression ou non) conduit aux réactions de dèshydrogénation et de cracking.

#### Dèshydrogénation :



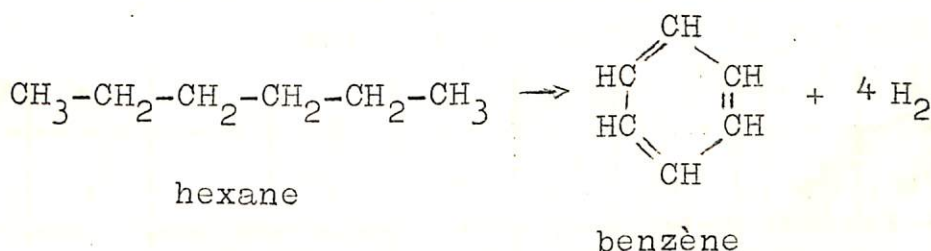
#### Cracking :



La température de décomposition est d'autant plus basse que les hydrocarbures à transformer ont une masse moléculaire plus élevée.

### 4.- Aromatisation.

C'est une réaction de transformation des hydrocarbures paraffiniques (à nombre d'atomes de carbone supérieur à 5) en hydrocarbures aromatiques sous l'action de catalyseurs et de températures élevées.



### HYDROCARBURES PARAFFINIQUES GAZEUX.

Les hydrocarbures paraffiniques gazeux constituent la partie principale des gaz naturels et des gaz de pétrole.

Les gaz naturels <sup>\*)</sup>, dits "secs" ou "maigres", se composent en principe de méthane, dont la teneur atteint de 90 à 98% en volume.

Les gaz de pétrole <sup>\*\*)</sup>, dits "gras" contiennent (outre le méthane - de 40 à 70%); de notables quantités d'homologues gazeux du méthane et des vapeurs de carbures liquides volatiles (de 2 à 20%).

\*) Les gaz naturels sont les gaz, qui forment dans le sol des gisements spéciaux.

\*\*) Les gaz de pétrole sont les gaz qui accompagnent le pétrole du gisement.



Les gaz "secs" ne contiennent plus que 100 g/m<sup>3</sup> d'essence tandis que les gaz "gras" en contiennent parfois jusqu'à 700 à 800 g/m<sup>3</sup>.

Outre les hydrocarbures, les gaz naturels et les gaz de pétrole peuvent contenir :

- 1°) de l'hydrogène sulfuré jusqu'à 3% (surtout dans les gaz des pétroles sulfurés), parfois jusqu'à 15 % (le gaz de Lacq);
- 2°) du gaz carbonique, habituellement de 0,1 à 7%, parfois jusqu'à 40%;
- 3°) de l'azote jusqu'à 30% et de l'hélium, dont la teneur atteint, pour certains gaz américains, 7% en volume.

Les données sur la composition de certains gaz naturels et des gaz de pétrole sont représentées sur le tableau N° 5

Tableau N°5

Composition de certains gaz naturels et  
des gaz de pétrole (% en volume)

Gisements	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>	Annotation
Stavropol (URSS)	98,8	0,3	0,2	0,1	-	0,2	-	0,4	gaz naturel
Oural (URSS)	72,5	9,8	7,5	8,3	-	0,8	1,1	-	gaz naturel
Lacq (France)	69,1	2,8	0,8	0,6	0,9	9,7	15,3	-	gaz naturel
Hassi R'Mel (ALGERIE)	80	7	3	1,5	-	-	-	6	gaz naturel
Romach- kino (URSS)	40	19,5	18,0	7,5	4,9	0,1	-	10	gaz de pétrole "gras"
Volgo- grade (URSS)	96,3	1,2	0,5	0,1	-	0,1	-	1,8	gaz de pétrole "sec"



## Les méthodes d'analyse des gaz.

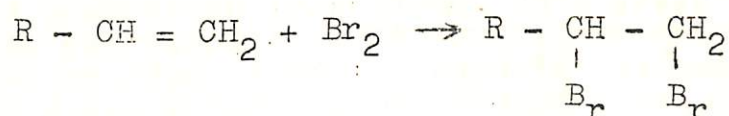
Bien qu'elle exige l'emploi d'un appareillage spécial très complexe, la méthode la plus correcte et la plus rapide d'analyse des gaz est celle de la chromatographie en phase gazeuse.

La chromatographie en phase gazeuse sera considérée plus loin dans un chapitre spécial. Ici nous allons aborder les méthodes plus simples et couramment utilisées, notamment les méthodes volumétriques d'analyse de gaz qui sont fondées sur l'absorption des constituants du gaz par des absorbants spéciaux. Nous considérerons aussi la méthode de distillation des gaz.

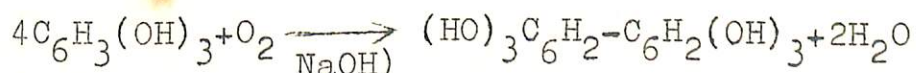
Comme nous l'avons déjà vu, les gaz naturels et les gaz de pétrole se composent principalement du méthane et de ses homologues. Des gaz, provenant du traitement thermique ou catalytique du pétrole, contiennent en plus l'hydrogène et des hydrocarbures non saturés. Dans tous les gaz pétroliers on trouve dans des proportions différentes du gaz carbonique, de l'oxygène, de l'azote et d'autres composés gazeux.

Pour doser les constituants d'un gaz, on fait passer successivement un volume bien mesuré de ce gaz à travers des récipients remplis d'absorbants appropriés. Si, une fois, on constate que le volume du gaz ne change pas à la suite de l'absorption dans l'un des absorbants, on procède alors à l'absorption dans un autre absorbant. Les volumes du gaz doivent être mesurés après l'absorption dans chaque absorbant. La différence entre deux volumes de gaz avant et après l'absorption, divisée par le volume initial du gaz et multipliée par 100 est le pourcentage du gaz en constituant absorbé.

Pour absorber les oléfines, on utilise en tant qu'absorbant l'eau de brome; le brome se trouvant en dissolution, se fixe aux oléfines en les enlevant au gaz.



L'absorption de l'oxygène est effectuée au moyen d'une solution alcaline de pyrogallol ou d'une solution alcaline d'hydrosulfite de sodium :



Le gaz carbonique est absorbé par une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium ou de soude caustique :



L'hydrogène et les hydrocarbures paraffiniques présents dans le gaz peuvent être dosés en réalisant leur combustion complète : on les fait passer dans un tube rempli d'oxyde de cuivre chauffé à 300° (pour la combustion de l'hydrogène) et à 850° (pour la combustion des hydrocarbures).



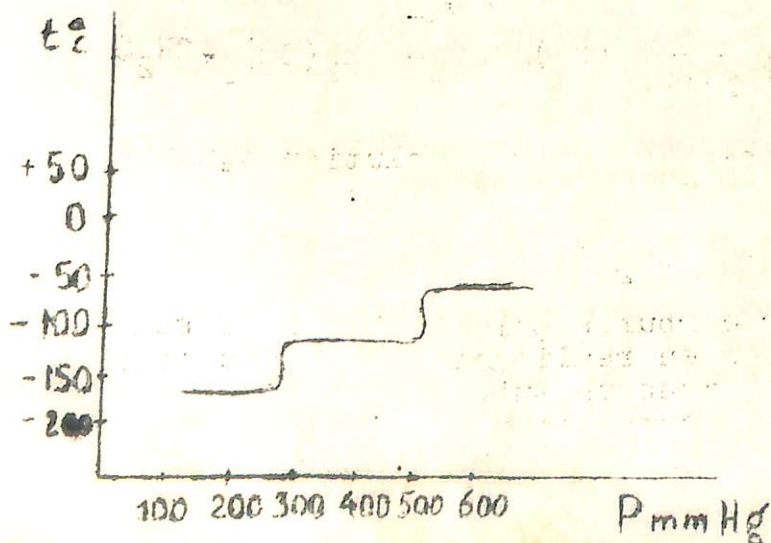
L'hydrogène est transformé en eau et les hydrocarbures en gaz carbonique et en eau :



Le gaz carbonique étant absorbé, on mesure le volume du gaz et on calcule la teneur du gaz en hydrocarbures. Tout ce qui reste (c'est-à-dire, la partie incombustible du gaz) est formé d'azote et de gaz inertes.

L'appareil le plus simple d'analyse volumétrique des gaz est l'appareil d'Orsat (fig.1). Cet appareil est constitué d'une burette graduée de gaz (1), d'une enveloppe en verre remplie d'eau (4) et d'un récipient niveleur (5), des récipients absorbeurs 3a, 3b, 3c, d'un tube en verre (2) qui relie la burette et les récipients absorbeurs et au bout duquel se trouve un robinet (6), qui permet de faire communiquer l'appareil soit avec l'air, soit avec le gaz à analyser. La burette et le récipient niveleur sont remplis d'eau salée afin d'empêcher les constituants du gaz de se dissoudre dans l'eau. Dans le récipient 3a se trouve une solution aqueuse à 50% d'hydroxyde de potassium ou de soude caustique, dans le récipient 3b - une solution alcaline de pyrogallol ou d'hydrosulfite de sodium, dans le récipient 3c - l'eau de brome.

Dans la pratique on a parfois recours à la méthode de distillation fractionnée d'un gaz en vue de séparer les hydrocarbures individuels contenus dans le gaz. A cet effet, on utilise un appareil spécial (fig.2), qui se compose d'une colonne de 5 mm de diamètre et de 750 mm de hauteur, munie d'une spirale en fil de cuivre et calorifugée par une enveloppe sous vide. On fait entrer le gaz bien desséché en bas de la colonne qui est sous vide. Le gaz se condense en haut de la colonne et sous forme de liquide coule en bas de la colonne. Puis on procède à la distillation du gaz liquifié. Le gaz est chauffé à l'aide d'une résistance électrique. Les constituants les plus volatils se distillent d'abord. Leurs vapeurs se condensent en haut de la colonne. Une partie du liquide revient dans la colonne en tant que reflux, l'autre sort de la colonne et elle est recueillie dans le récipient qui se trouve sous vide. L'augmentation de la pression dans le récipient permet de constater la quantité d'un constituant quelconque du gaz. La température en bas et en haut de la colonne est fixée à l'aide des thermocouples. D'abord, c'est le méthane qui se distille, puis l'éthane et d'autres hydrocarbures selon leurs températures d'ébullition. Au fur et à mesure de la distillation, la température en bas et en haut de la colonne s'accroît en même temps que la pression dans le récipient. Au cours de la distillation on trace une courbe, qui représente l'augmentation de la pression dans le récipient en fonction de la température en haut de la colonne (fig.3).



En se basant sur ce graphique on peut calculer le pourcentage du gaz en hydrocarbures individuels.



### Les voies d'utilisation du gaz.

Les gaz d'hydrocarbure sont utilisés comme combustible et comme matière première pour l'industrie chimique. Le gaz est un combustible efficace. Son pouvoir calorifique est de 9000 à 13000 kcal/kg selon la teneur en composants incombustibles et en homologues du méthane. Les gaz "secs" ont un plus grand pouvoir calorifique; on les utilise souvent comme combustible, mais si le gaz "sec" ne se compose que de méthane, on le soumet de préférence au traitement chimique. Les gaz "gras" sont traités d'abord par un procédé spécial dit dégazolinage, qui consiste à condenser les vapeurs des hydrocarbures liquides contenus par le gaz afin d'obtenir la gazoline (essence naturelle ou gaz liquéfiable).

Aux usines de gazoline, qui sont situées près des lieux d'exploitation des gisements pétroliers, on utilise trois modes de dégazolinage : la compression, l'absorption (lavage), l'adsorption.

#### A.- Compression.

La compression est réalisée à très basse température à l'aide d'un compresseur; les fractions les moins volatiles se condensent en gazoline qui contient en dissolution un peu d'hydrocarbures gazeux (propane, butane, etc.).

Pour éliminer ces hydrocarbures, c'est-à-dire, pour stabiliser le condensat, on l'envoie dans une colonne spéciale à plateaux dite stabilisateur au bas de laquelle il y a un réchauffeur. Les gaz se dégagent du haut de la colonne, tandis que le résidu (la gazoline) s'évacue au bas de la colonne. Le stabilisateur fonctionne sous pression.

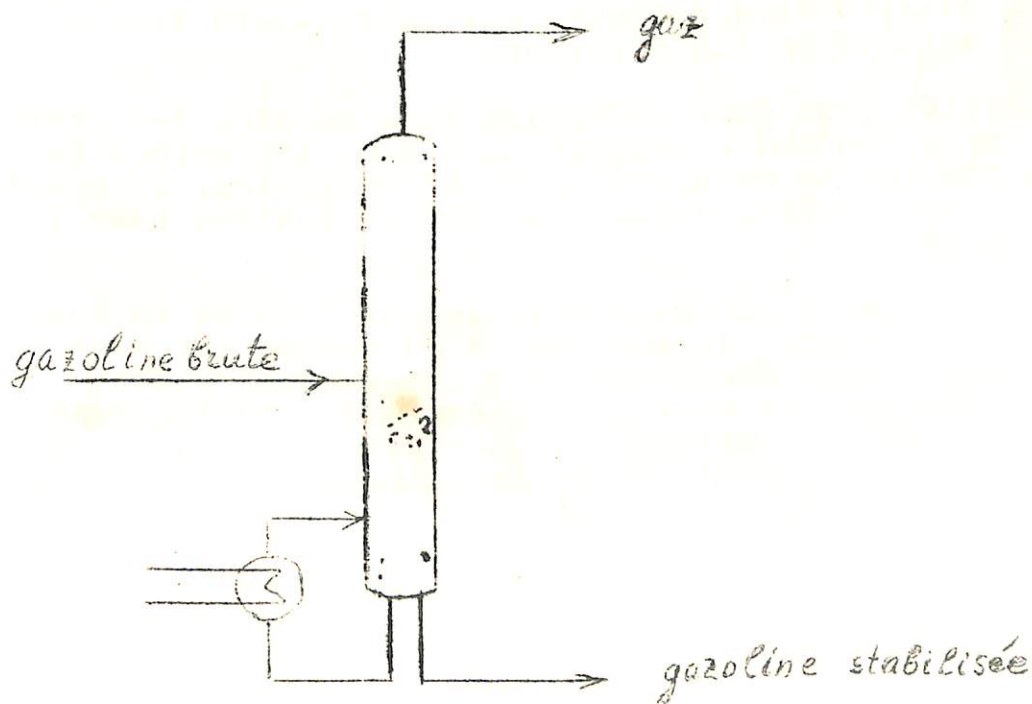


Fig 4 Schéma de stabilisation de gazoline



### B.- Absorption.

Le gaz comprimé traverse de bas en haut une colonne à plateaux où circule à contre-courant de l'essence lourde ou du gas-oil qui absorbe les composants les moins volatils. Sur chaque plateau il s'établit un équilibre entre la composition du gaz et celle de l'huile. L'opération s'effectue sous pression moyenne (20 à 35 atm.) et à environ 40°. Le gas-oil, enrichi en gazoline, sort au bas de la colonne et pénètre dans une autre colonne où on récupère la gazoline en traitant le gas-oil à la vapeur d'eau. (fig.5)

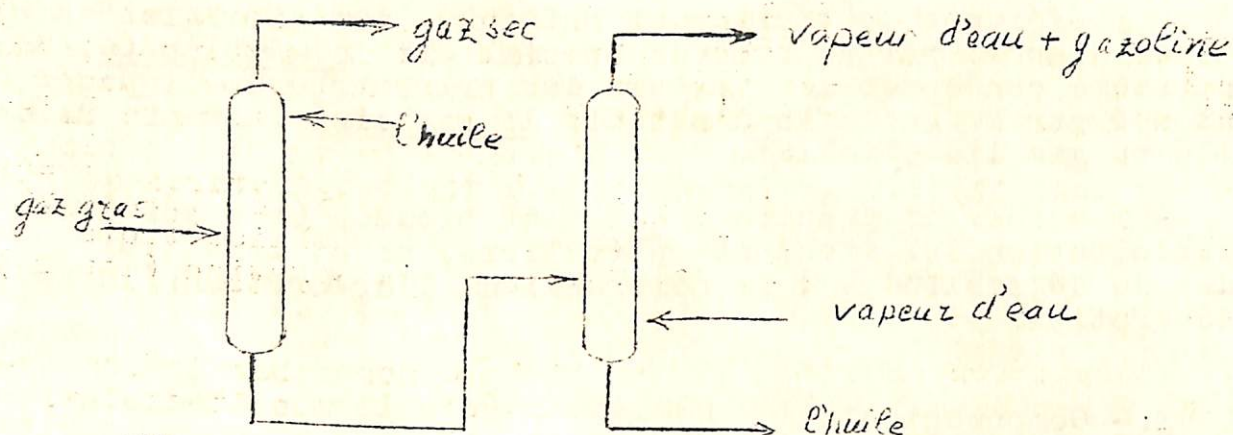


Fig.5. Schéma de dégazolinage par absorption

### C.- Adsorption.

Le gaz comprimé est envoyé dans une colonne contenant du charbon actif ou du gel de silice. Les composants lourds sont adsorbés. Au bout d'un certain temps l'adsorbant est saturé; il est alors régénéré par injection de vapeur d'eau. A la sortie de la colonne on recueille l'essence à l'aide d'un condenseur et un séparateur. En raison des régénérations périodiques on utilise deux colonnes qui sont alternativement en fonctionnement et en régénération.

L'adsorption peut être effectuée de même dans des installations à marche continue. Actuellement dans les usines de gazoline on combine la compression et l'absorption. La gazoline est employée comme addition aux essences ordinaires pour les rendre plus légères \*).

Au cours de la stabilisation de la gazoline il se dégage du méthane, de l'éthane, du propane et du butane qui sont d'importantes matières premières pour l'industrie chimique. Ces hydrocarbures gazeux se séparent par les méthodes déjà mentionnées. Ainsi, en employant l'absorption par huile ou l'adsorption par le charbon actif, on obtient des hydrocarbures de haute pureté (de 95% à 98%).

Les gaz d'hydrocarbure destinés au traitement chimique doivent être préalablement épurés. Ces gaz peuvent contenir de l'eau et de l'hydrogène sulfuré, qui sont des poisons pour certains catalyseurs des procédés chimiques et qui provoquent la corrosion de l'appareillage.

\*) La gazoline peut être de même une source importante d'hydrocarbures liquides (aromatiques et naphthéniques) pour l'industrie chimique.



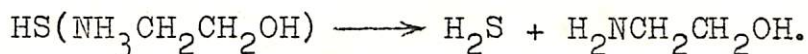
Pour dessécher le gaz, on le fait passer à travers une couche d'oxyde d'aluminium (calciné) ou de gel de silice anhydre. Pour éliminer l'hydrogène sulfuré on emploie le procédé d'absorption (chémisorption) dans une colonne à contre-courant au moyen des solvants convenables.

### 1.- Absorption par les éthanolamines <sup>\*)</sup>.

On utilise habituellement les solutions aqueuses d'éthanolamines de 15 à 30%. Plus souvent on emploie le monoéthanoline. C'est un liquide, bouillant à 170° aux propriétés basiques. Il réagit avec l'hydrogène sulfuré, mais il ne dissout pas les hydrocarbures. L'absorption des gaz acides par le monoéthanoline s'effectue à des températures de 25° à 40° :



Ensuite on chauffe jusqu'à 110° le monoéthanoline enrichi d'hydrogène sulfuré pour récupérer le monoéthanoline :



### 2.- Absorption au moyen de solution de phosphate de potassium.

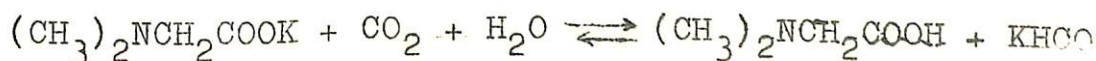
L'absorption est effectuée à 38° et la désorption à 105° - 118° :



A la différence du monoéthanoline le phosphate de potassium n'absorbe pas de gaz carbonique. C'est pourquoi l'hydrogène sulfuré obtenu est assez pur, ce qui est important pour son traitement chimique ultérieur.

### 3.- Absorption au moyen de solutions aqueuses de sels alcalins d'amino-acides.

Ces solutions concentrées de 30 à 35% épurent les gaz en éliminant l'hydrogène sulfuré et le gaz carbonique :

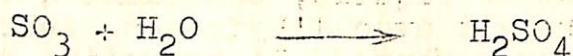
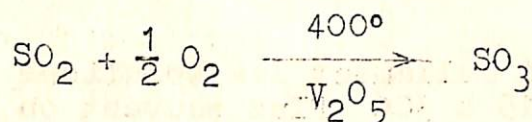
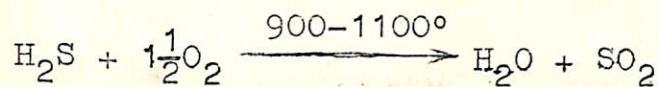


- |  |                   |
|--|-------------------|
| <sup>*)</sup> HO-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> | le monoéthanoline |
| (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH               | le diéthanoline   |
| (HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N                | le triéthanoline  |

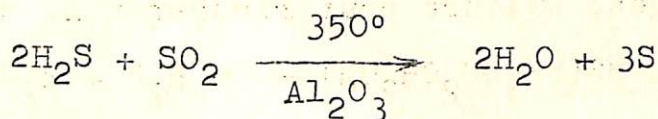
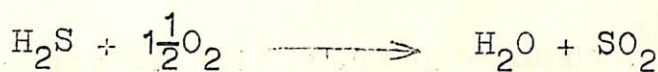


La régénération de la solution s'opère à une température supérieure à 100°.

L'hydrogène sulfuré récupéré est transformé soit en acide sulfurique par combustion ou oxydation catalytique



soit en soufre par combustion d'une partie de  $\text{H}_2\text{S}$  et réaction catalytique de l'anhydride formé sur l'autre partie.



Le rendement en soufre atteint 85%.

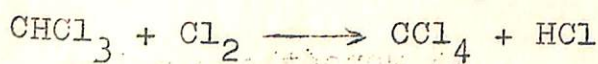
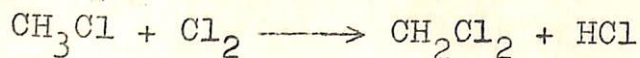
### Traitement chimique des hydrocarbures paraffiniques gazeux.

#### M é t h a n e.

Les ressources en méthane sont énormes; c'est une importante matière première pour l'industrie pétrochimique. A l'heure actuelle différentes méthodes de traitement chimique du méthane sont employées dans l'industrie.

#### Chloruration.

Ce procédé s'effectue de 400° à 460° selon les produits que l'on désire obtenir. Si l'on fait réagir le mélange équimoléculaire de chlore et de méthane, on obtient un mélange de produits de chloruration (le chlorure de méthyle, le chlorure de méthylène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone):



En changeant les proportions moléculaires dans un mélange de chlore et de méthane, on peut obtenir soit le chlorure de méthyle, soit le tétrachlorure de carbone. Ainsi on obtient le chlorure de méthyle en utilisant le méthane contenu en excès dans le mélange.



## Pyrolyse.

17

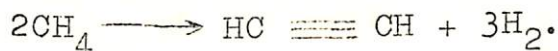
La décomposition thermique du méthane commence à se produire à des températures supérieures à 900°. Le méthane se décompose complètement à la température de 2000° (en four électrique ou dans l'arc électrique)



Mais si le temps de réaction est extrêmement court, le méthane n'est pas chauffé à la température de 2000° qui règne dans la zone de réaction. Dans ce cas, les produits de décomposition peuvent contenir de l'éthane, de l'éthylène, de l'acétylène ainsi que des hydrocarbures aromatiques et du noir de carbone. Le rendement maximum d'éthylène se place entre 1000° et 1200° et celui de l'acétylène entre 1400° et 1500°. Cela dépend de la stabilité thermodynamique des hydrocarbures. A 1500° les énergies libres de formation ( $\Delta Z$ ) de certains hydrocarbures sont les suivantes:

$\text{C}_2\text{H}_2$	-	17,2 kcal/mol	
$\text{CH}_4$	-	17,5	"-
$\text{C}_2\text{H}_4$	-	19,0	"-
$\text{C}_2\text{H}_6$	-	26,0	"-

Ainsi à 1500° l'acétylène est le plus stable des hydrocarbures. A présent on obtient l'acétylène à partir du méthane (gaz naturel) dans des fours à arc électrique ou dans des fours réchauffés grâce à la combustion d'une partie du gaz naturel traité. Ce dernier procédé s'effectue en faisant passer rapidement le mélange de gaz naturel avec une moitié de son volume d'oxygène à travers le four où la température est maintenue vers 1500°; les produits renferment de l'hydrogène, des oxydes de carbone, de l'acétylène (8% en volume), un peu de gaz non transformé et quelques polymères. L'équation principale de la réaction est la suivante :



## Oxydation.

L'oxydation complète ou combustion conduit à la formation de  $\text{CO}_2$  et d'  $\text{H}_2\text{O}$  avec un dégagement de chaleur de 13270 kcal/kg.

L'oxydation ménagée est effectuée dans les buts suivants:

### a) Fabrication de noir de carbone.

Le noir de carbone est du carbone presque pur d'une très grande finesse de grain (le diamètre du grain est de 0,1  $\mu$ ). Il est utilisé pour la fabrication des encres d'imprimerie, des papiers-carbone et surtout dans l'industrie de caoutchouc; il entre pour un tiers dans la composition des pneumatiques et d'autres produits de caoutchouc où sa présence améliore certaines propriétés.



Le noir de carbone est préparé :

- 1°) par combustion partielle de gaz naturel "sec" au moyen de becs dont la flamme s'écrase sur une surface froide sur laquelle se dépose le noir, qui est détaché par grattage mécanique, ensuite il est bluté;
- 2°) par combustion du gaz dans les fours spéciaux;
- 3°) par décomposition thermique du gaz à 1400° dans des appareils alternativement en service et en réchauffage. Le noir est séparé à l'aide de filtres et de cyclones.

b) Production des composés oxygénés.

Le gaz naturel (méthane) est transformé en oxydes de carbone et en hydrogène par action de la vapeur d'eau à 800°-900° en présence d'un catalyseur à base de nickel :



On utilise ce mélange de synthèse ( $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ) pour la production des hydrocarbures.

A une température d'environ 200° et à la pression atmosphérique ce mélange réagit d'après l'équation suivante :

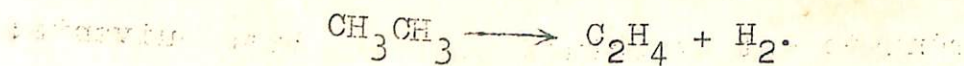


En tant que catalyseurs de cette réaction on utilise les métaux tels que le cobalt, le fer ou des oxydes, par exemple, l'oxyde de thorium.

En présence de catalyseur à base d'oxyde de zinc et de chrome, le mélange de synthèse peut être transformé en composés oxygénés (tels que le méthanol, les aldéhydes, etc.).

E t h a n e.

A 800° l'éthane se transforme en éthylène

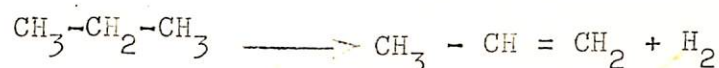


Par chloruration de l'éthane on obtient le chlorure d'éthyle, qui est utilisé pour la production de l'antidétonant dit plomb tétraéthyle  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ .



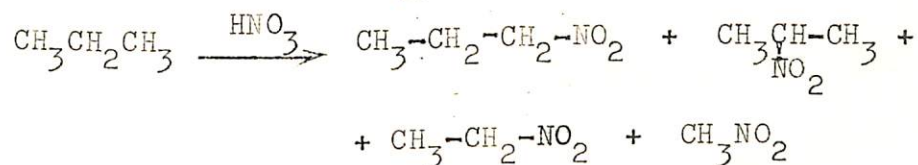
### P R O P A N E .

Soumis à la pyrolyse à 800° se transforme en éthylène et en propylène :



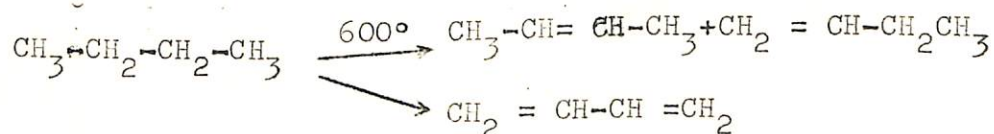
A la température de 1300° le propane se transforme en produits suivants : l'acétylène (de 8 à 16% en volume), l'éthylène, le propylène, le méthane, l'éthane et l'hydrogène. Ce procédé est utilisé pour la fabrication de l'acétylène.

Par nitration de propane à 400°-450) et sous l'action de l'acide nitrique concentré ( ~75%), on obtient le mélange de composés nitrés:



### B U T A N E .

Déshydrogénation du butane à 600° et en présence d'oxyde de chrome conduit à la formation des butènes et du butadiène-1,3 :





## HYDROCARBURES PARAFFINIQUES LIQUIDES.

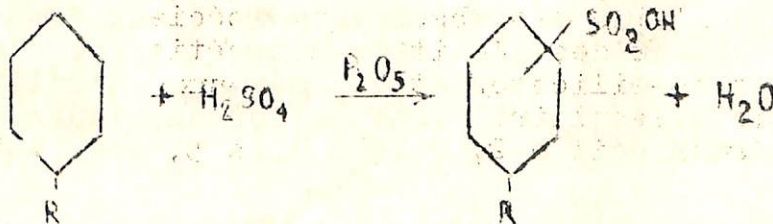
Les hydrocarbures paraffiniques liquides se trouvent dans les fractions du benzine et du kérosène.

Les hydrocarbures, entrant dans la composition des benzines, qui distillent à une température inférieure à  $150^{\circ}$ , ont pu être étudiés complètement (ce sont les hydrocarbures  $C_5$  à  $C_9$ ). L'étude des fractions dont la température d'ébullition est plus élevée est beaucoup moins aisée. Cela tient à ce que le nombre d'isomères des hydrocarbures s'accroît rapidement au fur et à mesure que leur température d'ébullition et leur nombre d'atomes de carbone augmentent. Ainsi, l'octane (temp. éb.  $126^{\circ}$ ) a 18 isomères, le nonane (temp. éb.  $151^{\circ}$ ) - 35, le dodécane  $C_{12}H_{26}$  (temp. éb.  $216^{\circ}$ ) - 335 isomères.

On a décelé dans les pétroles et on a isolé les trois isomères du pentane, les cinq isomères de l'hexane. De 9 heptanes isomériques on a trouvé sept isomères, de 18 octanes isomériques - 16 isomères. Principalement, les pétroles contiennent des hydrocarbures paraffiniques à chaîne peu ramifiée. Ainsi dans le pétrole de la région de Ponka (USA) des 16 octanes isomériques isolés le n.octane constitue 50%, le 2-méthylheptane - 23,4%, le 3-méthylheptane - 7,7%. Les autres isomères constituent environ 20%.

## Isolement et identification des hydrocarbures méthaniques liquides.

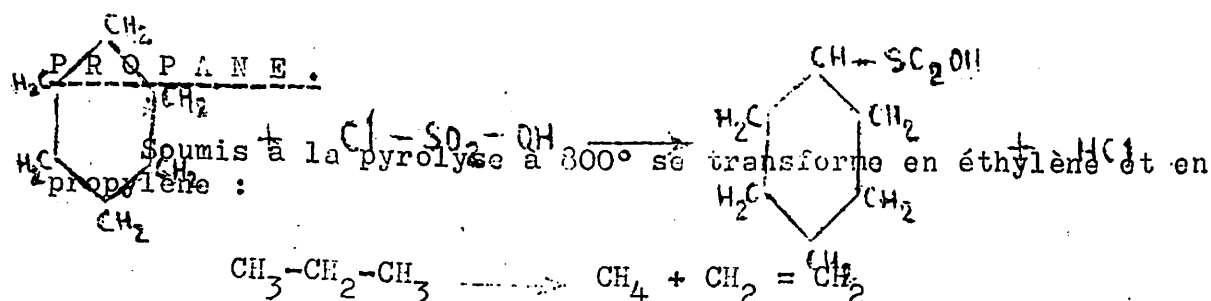
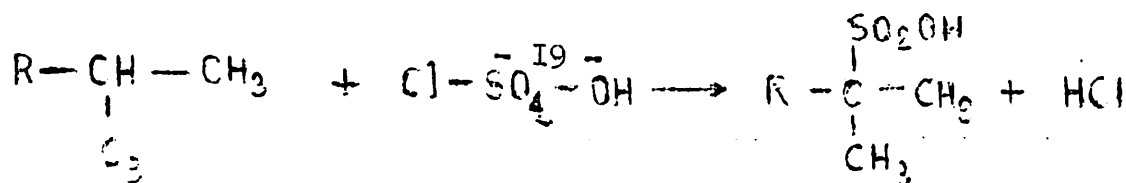
Les hydrocarbures paraffiniques normaux peuvent être isolés d'une fraction pétrolière étroite par la voie chimique. D'abord, on élimine de cette fraction les hydrocarbures aromatiques en la traitant par une solution d'oxyde de phosphore ( $P_2O_5$ ) dans l'acide sulfurique concentré à température ordinaire.



Les acides sulfoniques formés par suite de la sulfuration se dissolvent dans l'acide sulfurique. Après ce traitement, seuls des hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques restent dans la fraction.

Les hydrocarbures paraffiniques normaux, étant moins actifs que leurs isomères à carbone tertiaire et les hydrocarbures naphthéniques, on peut les séparer sous l'action de l'acide chlorosulfonique. A la température ordinaire, cet acide réagit sur les isoparaffines à carbone tertiaire et sur les naphthènes, mais ne réagit pas sur des hydrocarbures paraffiniques normaux.





De cette manière, on peut isoler les paraffines normales à l'état pur. Ainsi, l'hexane, l'octane, le nonane, le décane ont été isolés à l'état pur de certains pétroles du Caucase.

À la température de 1300° le propane se transforme en produits suivants : acétylène (de 1 à 15% en volume), l'éthylène, le propylène, le méthane, l'éthane et l'hydrogène. Ce procédé est largement utilisé dans la pratique. L'urée forme des complexes cristallins avec des hydrocarbures paraffiniques normaux et ne les forme pas, en règle générale, avec des hydrocarbures paraffiniques ramifiés. Cette méthode est mise en pratique de la manière suivante : on obtient le mélange de composés nitrés :

le mélange d'une fraction pétrolière (préalablement désaromatisée)  $CH_3CH_2CH_3$  et de méthanol  $CH_3OH$  en proportion convenable est secoué énergiquement pendant une demi-heure (par exemple 170 g de lampant, désaromatisé, 70 g de méthanol et 100 g d'urée). Ensuite on filtre le complexe cristallin formé, on le presse entre des feuilles de papier-filtre, on le pèse et on le dissout dans l'eau chaude. Le complexe est alors détruit, on sépare la couche d'hydrocarbures paraffiniques qui surnage, puis on sèche à l'aide de chlorure de calcium anhydre, on pèse.

Déshydrogénation du butane à 600° et en présence d'oxyde de chrome conduit à la formation des butènes et du butadiène-1,3 : paraffiniques ramifiés.

Les hydrocarbures paraffiniques normaux peuvent être séparés également à l'aide des  $CH_3CH_2CH_3$  et  $CH_3OH$  et des tamis moléculaires. Ce sont des zeolithes synthétiques, c'est-à-dire, des sels des alumino-silicates et des métaux alcalins. Les pores d'un "tamis moléculaire" sont uniformes, leurs diamètres effectifs sont égaux soit à 2, soit à 3, à 5, etc. angströms ( $10^{-8}$  cm).

Les molécules d'hydrocarbures normaux, dont les diamètres sont inférieurs à ceux des pores du "tamis", pénètrent dans ces pores tandis que celles des hydrocarbures ramifiés ou cycliques, trop larges, passent à travers le "tamis". Le procédé s'effectue sous une pression élevée et à une température, qui permet de maintenir la fraction pétrolière à l'état de vapeur. La désorption est effectuée par un abaissement de la pression.

Les paraffines normales, isolées à l'aide de l'urée ou des tamis moléculaires et les isoparaffines, isolées à l'aide de la thiourée, subissent une distillation fractionnée qui a pour but l'isolation des hydrocarbures individuels (ou leurs fractions concentrées). Ensuite on procède à l'identification de ces hydrocarbures individuels.



Il existe plusieurs méthodes d'identification :

- 1°) Détermination des constantes physiques ( $M$ ,  $d_4^{20}$ ,  $n_D^{20}$ ) et comparaison de ces constantes avec celles trouvées dans les ouvrages de référence;
- 2°) Enregistrement des spectres des hydrocarbures individuels et leur examen (les spectres infra-rouges, ultra-violet, les Raman spectres);
- 3°) Identification chimique.

Les deux premières méthodes seront considérées plus loin dans un chapitre spécial. Quant à l'identification chimique, elle consiste à étudier les transformations chimiques des hydrocarbures inconnus en vue d'obtenir des composés organiques ayant des structures bien connues et décrites dans les ouvrages scientifiques.

En connaissant la structure du composé organique, obtenu à la suite des transformations chimiques d'un hydrocarbure paraffinique, on peut déterminer facilement la structure de cet hydrocarbure.

#### Les hydrocarbures méthaniques liquides comme composants des combustibles pour moteurs.

Dans les conditions de fonctionnement du moteur à l'explosion les hydrocarbures méthaniques normaux brûlent en détonant \*) tandis que les hydrocarbures méthaniques ramifiés brûlent harmonieusement, sans détonation, ce qui assure un fonctionnement normal du moteur.

L'allumage dans les moteurs à explosion est effectué à l'aide d'une étincelle jaillissant au moment où est atteint le taux \*\*) de compression du mélange carburant. Mais si l'essence contient beaucoup d'hydrocarbures paraffiniques à chaîne droite, un auto-allumage se produit, avant que le taux de compression nécessaire soit atteint. Cette détonation prématurée est causée par la facilité d'auto-oxydation des hydrocarbures.

Les hydrocarbures paraffiniques normaux sont le plus facilement oxydés; leur oxydation se produit avec une grande vitesse ce qui conduit à la détonation.

Les isoparaffines sont oxydées plus difficilement que les paraffines, parce que leurs molécules contiennent plus de groupements  $-CH_3$ , dont l'activité chimique est moins forte que celle de  $-CH_2$ .

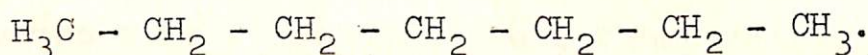
---

\*) Au cours d'une détonation la vague explosive dont la vitesse atteint de 2 à 3 km/sec, s'écrase sur le piston et sur les parois du cylindre d'un moteur, ce qui conduit à l'usure rapide du moteur.

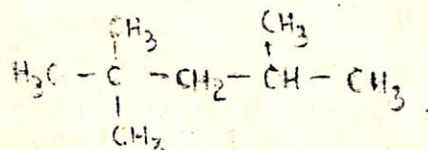
\*\*) Le taux de compression dans un moteur d'auto varie de 5 à 9,5 atm selon la qualité du combustible et la construction du moteur.



Les groupements  $-CH_3$  font écran et protègent de l'oxydation les groupements actifs ( $-CH_2-$ ,  $\geq CH$ ) des isoparaffines. Donc, la molécule de l'heptane contient 5 groupements  $-CH_2-$  et 2 groupements  $-CH_3$  :



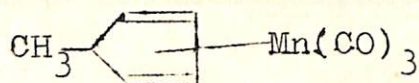
La molécule de l'isooctane contient 1 groupement  $-CH_2-$ , 1 groupement  $\geq CH$  et 5 groupements  $-CH_3$  :



Pour diminuer la détonation il faut, soit enrichir le combustible en hydrocarbures isoparaffiniques, soit ajouter au combustible des produits spéciaux, dits antidétonants, qui interrompent l'évolution du procédé d'oxydation.

Les plus importants parmi eux sont le plomb tétraméthyle  $Pb(CH_3)_4$ , le plomb tétraéthyle  $Pb(C_2H_5)_4$ .

Récemment, on a mis au point un nouvel antidétonant, dit méthylcyclopentadiényltricarboxylmanganèse



qui n'est pas toxique et qui est très efficace.

C'est l'indice d'octane (ou nombre d'octane) qui caractérise la qualité d'un carburant. Cet indice est égal, numériquement, au pourcentage (en volume) en isooctane (2, 2, 4 - triméthylpentane) d'un mélange de ce corps (l'indice 100 a été établi par convention) et de normal-heptane (indice 0) possédant les mêmes caractéristiques de détonabilité que le carburant envisagé.

Si l'indice d'octane d'un carburant est égal à 80, cela signifie que ce carburant se comporte dans le moteur comme un mélange composé de 80% d'isooctane et de 20% de n.heptane.

L'indice d'octane peut être supérieur à 100 ou inférieur à 0. Il est déterminé au moyen de moteurs monocylindriques spéciaux fonctionnant dans des conditions fixées \*).

Les hydrocarbures paraffiniques à nombre d'octane élevé :

Hydrocarbure	nombre d'octane
2 - méthylbutane	92
2,2 - diméthylbutane	94
2,2,3 - triméthylbutane	116
2,2,4 - triméthylbutane	100

\*) On utilise en France le moteur C.F.R. (Committee of Fuel Research). On cherche d'abord le taux de compression auquel le carburant étudié commence à détoner. Puis on assortit le mélange d'isooctane et d'heptane normal qui donne la même détonation dans ces conditions. L'indice d'octane du carburant étudié est égal au pourcentage en octane de ce mélange.



Les hydrocarbures paraffiniques constituent une partie considérable du combustible pour moteurs à combustion (diesels). Les moteurs diesel utilisent le gas-oil comme combustible. Les gas-oils sont caractérisés par :

- 1°) densité entre 0,82 et 0,89
- 2°) caractéristiques de la distillation :
  - au plus 50% à 255°C,
  - au moins 90% à 360°C.
- 3°) viscosité - inférieure à 9 cSt à 20°.

L'injection du combustible est favorisée par une faible viscosité. Mais une viscosité trop faible entraîne des fuites de combustibles.

Dans les moteurs à combustion, à la différence des moteurs à explosion, le mélange air-combustible s'enflamme par auto-allumage. Par conséquent, il est désirable que le combustible, employé pour les moteurs diesel, contienne en plus grande quantité des hydrocarbures paraffiniques normaux possédant une bonne capacité d'auto-oxydation. L'aptitude de ce combustible à l'auto-allumage est caractérisée par l'indice de cétane. L'indice de cétane est le pourcentage en volume en cétane (hexadécane) contenu dans un mélange de ce corps (indice 100 par convention) et de 1-méthyl-naphtalène (indice 0) possédant les mêmes caractéristiques d'auto-allumage que le combustible envisagé.

Les hydrocarbures paraffiniques ramifiés entrent dans la composition des carburants pour turboréacteurs et propulseurs d'avions. Le carburéacteur (ou jet-fuel) est de la nature du kérosène, mais son inflammabilité doit être élevée pour des raisons de sécurité du vol, sa viscosité doit assurer une injection facile. Les carburéacteurs, couramment utilisés, ont les caractéristiques principales suivantes :

- les limites de distillation sont entre 50° et 280°;
- le point de congélation est de -60° à -65°;
- la viscosité à -18° est inférieure à 6 cSt;
- la teneur en aromatiques est de 12% à 25% (en volume);
- la teneur en soufre est inférieure à 0,04%;
- la teneur en paraffines normales ayant les températures de fusion élevées doit être minimale pour que le point de trouble du carburéacteur soit inférieur à -40° (au contraire les cristaux des paraffines normales obstruent le filtre, ce qui peut conduire à la catastrophe).



## HYDROCARBURES PARAFFINIQUES SOLIDES.

Tous les hydrocarbures paraffiniques à partir de l'hexadécane sont des corps solides. Les hydrocarbures paraffiniques solides d'origine pétrolière sont divisés en paraffine et en cérésine.

### P a r a f f i n e.

La paraffine pure est un corps solide blanc et opaque. Elle se présente sous forme de mélange complexe d'hydrocarbures saturés, composé en majorité d'hydrocarbures méthaniques à chaîne droite. La paraffine contient aussi des hydrocarbures méthaniques ramifiés (jusqu'à 20%) et des hydrocarbures naphéniques à chaînes latérales paraffiniques. Les différentes paraffines fondent à des températures de 40° à 60°.

La densité des paraffines à l'état solide se situe entre 0,865 et 0,940; à l'état fondu - entre 0,777 et 0,790. C'est pourquoi, à la suite de la transformation d'une paraffine fondu à l'état solide son volume se réduit de 15 à 17%.

La teneur en paraffine des pétroles varie à partir de valeurs insignifiantes jusqu'à 20% en poids et plus. La paraffine est contenue dans les fractions bouillant à des températures supérieures à 300°.

On fabrique la paraffine soit par voie de déparaffinage des huiles à l'aide des solvants convenables (ici la paraffine est un sous-produit), soit par cristallisation des distillats paraffineux provenant d'une distillation du mazout sous vide. Le distillat paraffineux, qui contient habituellement jusqu'à 20% de paraffine, est soumis à un refroidissement dans le but de cristalliser cette paraffine. La température opératoire est voisine de 0°. La cristallisation s'effectue dans des refroidisseurs à tubes concentriques; le distillat se trouve dans le tube intérieur, un liquide réfrigérant dans le tube extérieur.

La paraffine précipitée est détachée par un racléur hélicoïdal. La paraffine contenant de l'huile est pompée dans les filtres-presses, où l'huile est séparée de la paraffine, qui contient encore une grande proportion d'huile (cette paraffine est nommée le gatch). Le gatch est soumis ensuite à un procédé spécial dit ressuage, qui consiste à éliminer l'huile et qui est effectué à une température voisine de la température de fusion du gatch. Lors de ce procédé l'huile contenue dans le gatch s'égoutte; tout ce qui reste se présente sous forme de paraffine dure. Après le ressuage la paraffine subit un traitement par des absorbants afin d'éliminer le bitume. La paraffine est utilisée dans la préparation des bougies, des allumettes, de la vaseline, etc.



### La c é r é s i n e.

On appelle cérésine un mélange d'isoparaffines solides à masse moléculaire élevée. Si la masse moléculaire de la paraffine varie entre 300 et 400, celle de la cérésine varie entre 500 et 700. La cérésine se trouve dans la nature sous forme d'ozokérite. C'est un corps solide à demi-transparent d'une couleur brune qui remplit certaines crevasses de roches. Habituellement, les différentes cérésines sont fondues entre 60° et 85°. La cérésine se compose d'hydrocarbures paraffiniques peu ramifiés. Il est établi que certains de ces hydrocarbures peuvent contenir les noyaux naphténiques et aromatiques.

Pour fabriquer la cérésine, l'ozokérite est soumis d'abord à la fusion. Alors les fractions solides (la roche, la terre, etc.) se précipitent. Ensuite on élimine les huiles par la vapeur d'eau. Le résidu - la cérésine contenant du bitume - est décoloré par un absorbant convenable. On utilise la cérésine pour la fabrication des graisses et de papiers spéciaux.

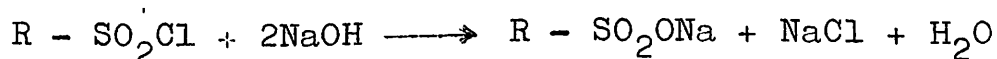
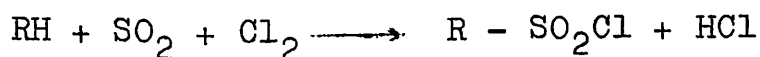
### Traitement chimique des hydrocarbures paraffiniques solides.

Il existe plusieurs procédés de traitement chimique de la paraffine :

- 1) Chloruration,
- 2) Sulfochloruration,
- 3) Sulfooxydation,
- 4) Oxydation.

La chloruration de la paraffine s'effectue à 70°-100°; on fait passer dans la paraffine fondue du chlore, dont la quantité dépend de la profondeur désirée de la chloruration. A la suite de la chloruration un mélange complexe de chlorures s'obtient. La paraffine monochlorurée est utilisée comme agent de l'alkylation des hydrocarbures aromatiques. La paraffine polychlorurée (jusqu'à 70% de Cl) est chimiquement inerte, incombustible. On l'utilise pour la fabrication des tissus et des papiers ininflammables.

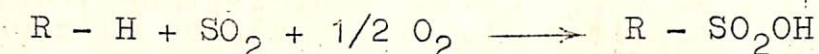
A la température ordinaire, sous une action photochimique, le chlore et l'anhydride sulfureux réagissent avec des hydrocarbures paraffiniques et donnent des sulfochlorures qui peuvent être transformés (par la soude) en sulfonates.



Une autre réaction des hydrocarbures paraffiniques s'effectue dans les mêmes conditions. C'est la réaction de sulfoxydation.



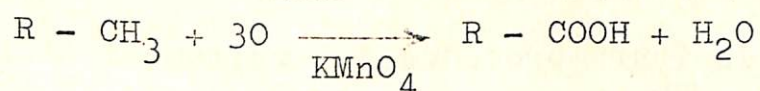
L'oxygène et l'anhydride sulfureux réagissent avec des hydrocarbures paraffiniques ce qui conduit aux acides sulfoniques.



et après neutralisation (par la soude) aux sulfonates.

Les sulfonates, contenant moins de douze atomes de carbone, sont utilisés comme activateurs agricoles, huiles de coupe; ceux, contenant de 12 à 20 atomes de carbone, sont utilisés comme détergents.

L'oxydation des hydrocarbures paraffiniques a pour but la fabrication des acides gras. On fait passer de l'air dans de la paraffine fondue, contenant des sels de manganèse comme catalyseurs (du  $KMnO_4$  à raison de 0,3% en poids) à une température d'environ  $150^\circ$ . On cesse l'oxydation quand la conversion de 50% de la paraffine est atteinte.



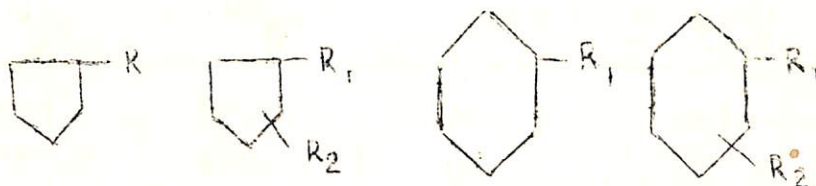
Les sels de sodium de ces acides sont des savons analogues à ceux obtenus à partir des graisses animales ou des huiles végétales.

Les éthers formés par des acides, ayant de 10 à 20 atomes de carbone et de la glycérine peuvent être utilisés comme graisses alimentaires.

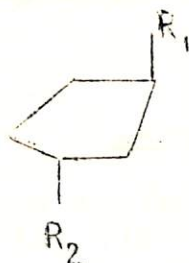


## §2 LES HYDROCARBURES NAPHTÉNIQUES - CYCLANES - NAPHTÈNES.

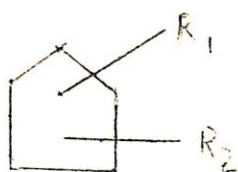
Les hydrocarbures naphténiques pétroliers sont divisés en monocycliques et polycycliques. Dans les fractions de benzine se trouvent les hydrocarbures monocycliques - les dérivés du cyclopentane et du cyclohexane mono- et polysubstitués



Il est à noter que les hydrocarbures disubstitués, ayant des radicaux aux positions 1, 3, sont les isomères-trans.

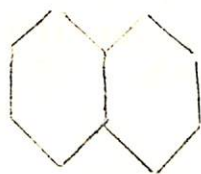


Dans des fractions de kérosène se trouvent des cycloparaffines à chaînes latérales longues



$R_1, R_2 = \text{de } C_{12} \text{ à } C_{14}$

et des hydrocarbures bicycliques qui sont des dérivés d'alkyl des hydrocarbures suivants :



decaline



hydro-indane



bicyclohexane

Des hydrocarbures, ayant en même temps le noyau aromatique et le noyau naphténiq, peuvent aussi se rencontrer dans des fractions de kérosène.



alkylindane

Dans des fractions d'huile se trouvent des hydrocarbures complexes dont les molécules contiennent en même temps des noyaux naphténiques, aromatiques et des chaînes longues paraffiniques.



## Propriétés physiques des cyclanes.

Les naphtènes ont des températures d'ébullition et de fusion, des densités, des indices de réfraction plus élevés que les hydrocarbures paraffiniques. (tableau N° 6).

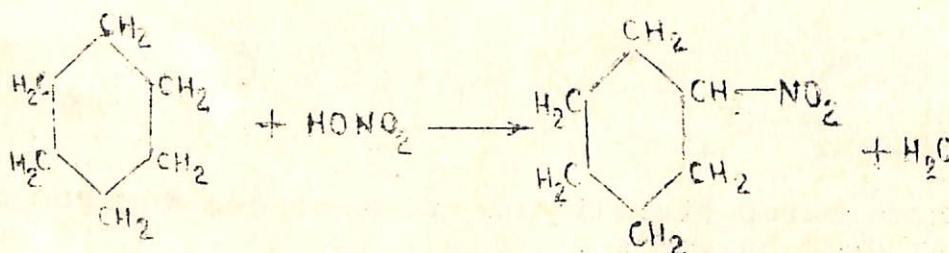
Tableau N° 6

Comparaison des propriétés des hydrocarbures paraffiniques et naphténiques

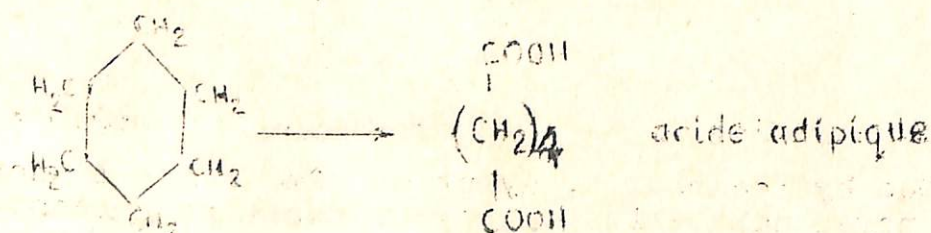
Hydrocarbure	temp. de fus. °C	temp. d'éb., °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$
Pentane	- 130	36	1,3577	0,6264
Cyclopentane	- 93	49	1,4064	0,7454
Hexane	- 95	69	1,3750	0,6594
Cyclohexane	6,5	81	1,4264	0,7781

## Propriétés chimiques des cyclanes.

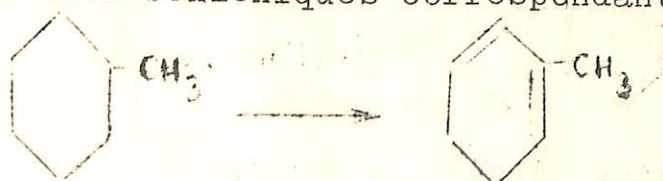
Les propriétés chimiques de ces hydrocarbures ressemblent beaucoup à celles des hydrocarbures méthaniques. A la température ordinaire l'acide sulfurique concentré ne réagit pas avec des cycloparaffines, tandis que l'acide chlorsulfonique réagit énergiquement en les dissolvant. L'acide nitrique agit de deux manières. L'acide étendu (d 1,15) à 120° donne des produits de nitration (la réaction de Kanavalov)



L'acide concentré (d de 1,4 à 1,45) à 100° oxyde les cycloparaffines en les transformant en acides gras.



A 300°-350° et sous l'action de catalyseurs à base de métaux (Pt, Pd, Ni), les hydrocarbures cyclohexaniques se transforment en hydrocarbures benzéniques correspondants :



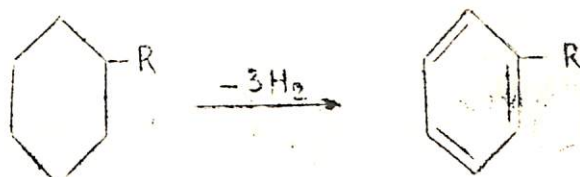
Cette réaction porte le nom de réaction de déshydrogénation. Certains cyclanes ont un grand nombre d'octane : le cyclopentane - 122, le cyclohexane - 97,5.



### Dosage, isolation et identification des hydrocarbures naphténiqnes.

Un dosage précis des cycloparaffines dans des fractions pétrolières présente de grandes difficultés. La seule méthode empirique du dosage des cyclanes dans les fractions de benzine est celle de points d'aniline, mais on ne peut pas doser, à l'aide de cette méthode, des hydrocarbures cyclopentaniques et des hydrocarbures cyclohexaniques séparément. Cette méthode sera considérée en détail dans un chapitre spécial.

Le dosage des hydrocarbures cyclohexaniques dans une fraction de benzine s'appuie sur la réaction de déshydrogénation (réaction de Zéliniski). D'abord il faut déterminer les constantes ( $d_{20}^{20}$ ;  $ND_{20}^{20}$ ; PA - point d'aniline) d'une fraction à analyser. Puis cette fraction subit un traitement par l'acide sulfurique concentré afin d'éliminer les hydrocarbures aromatiques. Ayant lavé à l'eau et séché la fraction désaromatisée, on détermine de nouveau les constantes. D'après ces données, une formule et des tableaux spéciaux, on détermine la composition par familles d'hydrocarbures de la fraction de départ. C'est-à-dire, on trouve la teneur en hydrocarbures aromatiques, naphténiqnes et paraffiniques. Puis on fait passer cette fraction dans un tube à réaction rempli d'un catalyseur au platine ou au palladium, où des hydrocarbures cyclohexaniques se transforment, à  $300^{\circ}$  et sous la pression atmosphérique, en hydrocarbures aromatiques.



On détermine la teneur totale du catalysat en hydrocarbures aromatiques par la méthode de points d'aniline. En soustrayant de cette teneur totale celle trouvée avant la déshydrogénation, on détermine la quantité d'hydrocarbures aromatiques formés au cours de la déshydrogénation ce qui est égal pratiquement à la teneur en hydrocarbures cyclohexaniques.

On peut déterminer également la teneur en ces derniers d'après la quantité d'hydrogène dégagé au cours de la déshydrogénation.

En connaissant la composition de la fraction avant et après la déshydrogénation, on peut calculer la teneur en hydrocarbures cyclopentaniques.

Supposons que la composition d'une fraction de benzine, analysée avant la déshydrogénation, est la suivante :

aromatiques	-	20%
naphténiqnes	-	40%
paraffiniques	-	40%

et qu'elle soit après la déshydrogénation :

aromatiques	-	30%
naphténiqnes	-	30%
paraffiniques	-	40%



Par conséquent, la teneur de cette fraction en hydrocarbures cyclohexaniques est égale à 10% et celle en hydrocarbures cyclopentaniques est égale à 30%.

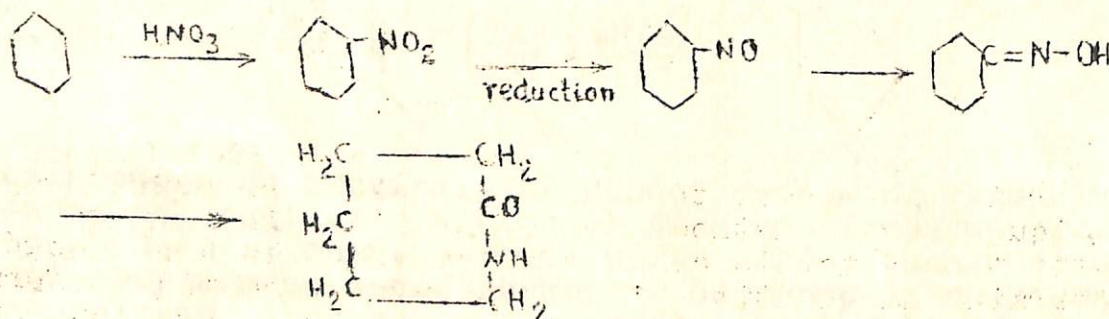
L'isolation des cyclanes d'une fraction de benzine est une tâche assez difficile. D'abord on sépare les aromatiques par un traitement à l'acide sulfurique. Le restant, constitué de paraffines et de naphthènes, est traité par l'urée ou par des tamis moléculaires afin d'éliminer les paraffines normales. Ce qui reste représente un mélange d'isoparaffines et de naphthènes, qui peuvent être séparés soit par une distillation précise, soit par la chromatographie en phase gazeuse.

On identifie les naphthènes isolés par voie spectrométrique. Parfois on a recours à des méthodes chimiques.

### Le traitement chimique des naphthènes pétroliers.

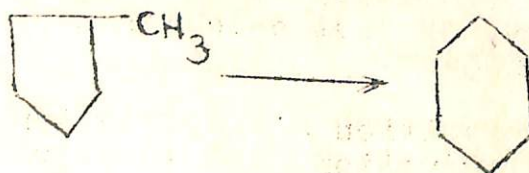
Par oxydation du cyclohexane on obtient l'acide adipique employé dans la fabrication du nylon.

Par nitration du cyclohexane on obtient du lactame de l'acide caproïque



qui est employé dans la fabrication du capron.

Le cyclohexane se prépare par isomérisation du méthylecyclopentane pétrolier à 80° en présence de  $\text{AlCl}_3$





### § 3- HYDROCARBURES AROMATIQUES.

En moyenne, des pétroles différents contiennent 15 - 20 % d'hydrocarbures aromatiques. Certains pétroles peuvent contenir jusqu'à 35 %. Selon la distribution des aromatiques dans les fractions pétrolières tous les pétroles peuvent être divisés en trois groupes.

- 1) Les pétroles dont les aromatiques sont concentrés dans des fractions ~~légères~~ *supérieures*.
- 2) Les pétroles dont les aromatiques sont concentrés dans des fractions moyennes.

Les pétroles se rapportant à ces deux groupes sont naph-téniques ou naph-téno-aromatiques.

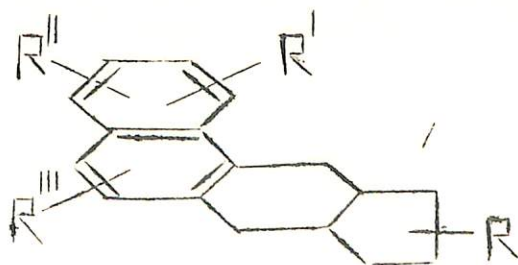
- 3) Les pétroles dont les aromatiques se trouvent dans les fractions légères (les pétroles paraffiniques ou naph-ténique).

Dans les fractions de benzine bouillant jusqu'à 200° se trouvent les dérivés de benzène (les alkylbenzènes ou les hydrocarbures benzéniques à chaînes latérales).

Dans les fractions bouillant entre 200° et 350° (le kérosène, le gas oil) se trouvent des homologues du naphthalène (mono-, di- et triméthyl-naphthalènes) et de la tétraline. Le naphthalène lui-même se rencontre très rarement dans les pétroles, quant à l'anthracène et le phénanthrène, ils sont habituellement absents des pétroles.

Les fractions à température d'ébullition supérieures à 350° contiennent des hydrocarbures polycycliques à chaînes latérales.

Les molécules de ces hydrocarbures renferment des cycles naph-téniques. Par exemple





### Propriétés physiques des hydrocarbures aromatiques.

Les hydrocarbures aromatiques ont des températures d'ébullition, des indices de réfraction, des densités plus élevées que ceux des hydrocarbures naphténiques correspondants. Les indices de réfraction et les densités des alkylbenzènes se réduisent à mesure que les longueurs de leurs chaînes latérales augmentent.

Les hydrocarbures aromatiques diffèrent des autres hydrocarbures par leur capacité de se dissoudre dans certains solvants tels que les glycols, l'alcool méthylique, l'anhydride sulfureux liquide etc ...

Ils possèdent également la propriété de s'adsorber facilement sur le gel de silice et sur d'autres adsorbants.

### Propriétés chimiques des hydrocarbures aromatiques.

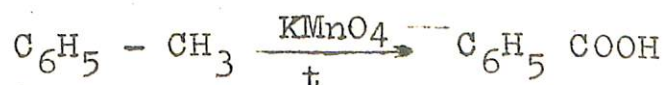
Ici nous allons considérer les propriétés chimiques qui sont importants du point de vue de la chimie du pétrole, c'est-à-dire, les propriétés chimiques ayant une importance analytique. Les autres propriétés sont examinées dans le cours de la chimie organique.

#### 1. Sulfonation des aromatiques.

Tous les hydrocarbures aromatiques peuvent être sulfonés à l'exception de l'hexaméthylbenzène. Au cours de la sulfonation, il se produit une substitution de l'atome d'hydrogène du noyau par le groupement  $-SO_2OH$  et il se forme un acide sulfonique qui se dissout dans l'excès d'acide sulfurique. La réaction doit être effectuée à la température ordinaire, car à chaud les réactions d'isomérisation et de déshydrogénation des cyclohexanes peuvent avoir lieu. Si un hydrocarbure possède une chaîne latérale courte ( $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ) l'acide sulfonique formé se dissout dans l'acide sulfurique. Mais si la chaîne latérale se compose d'un plus grand nombre d'atomes de carbone (plus que  $C_6 - C_8$ ) l'acide sulfonique obtenu ne se dissoudra pas complètement dans l'acide sulfurique du fait qu'il se dissoudra aussi dans la couche d'hydrocarbures. Par conséquent, il est impossible à l'aide de la sulfonation d'éliminer les aromatiques à chaînes latérales longues d'une fraction pétrolière.

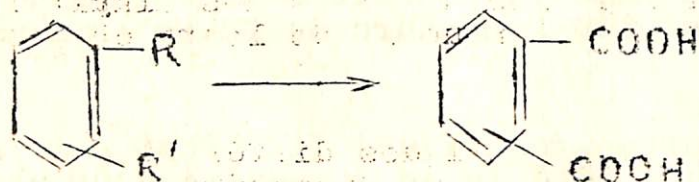
#### 2. Oxydation des aromatiques.

L'oxydation des monoalkylbenzènes conduit à la formation de l'acide benzoïque



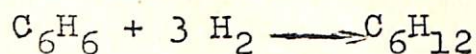


A la suite de l'oxydation des dialkylbenzènes il se forme des acides phtaliques qui ont des températures de fusion bien définies. Selon la température de fusion d'un acide phtalique obtenue par suite de l'oxydation d'un hydrocarbure inconnu, on détermine sa structure :



### 3. Hydrogénation des aromatiques.

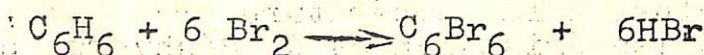
Les hydrocarbures aromatiques s'hydrogènent assez facilement en présence de catalyseurs métalliques (Pt, Pd, Ni) à des températures de 20° à 200° suivant l'activité du catalyseur et la structure de l'hydrocarbure :



D'après la quantité d'hydrogène absorbée, on peut juger de la quantité de noyaux benzéniques dans l'échantillon à analyser et par conséquent, dans la molécule "moyenne" du mélange d'hydrocarbure.

### 4. Hologénation des aromatiques.

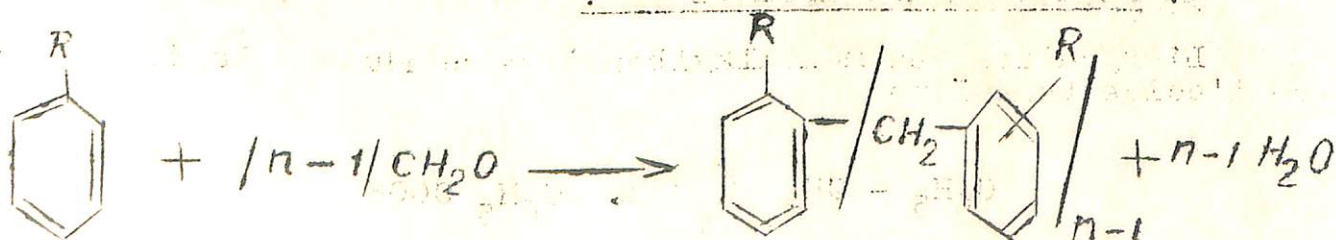
En présence de bromure d'aluminium, tous les atomes d'hydrogène du noyau benzénique sont remplacés par des atomes de brome



Selon le point de fusion d'un perbromure, on peut établir la structure de l'hydrocarbure analysé.

### 5. Condensation des aromatiques avec l'aldéhyde formique.

En présence d'acide sulfurique concentré les hydrocarbures aromatiques se condensent avec l'aldéhyde formique ce qui conduit à la formation de résines de couleur brune.





Cette réaction est très sensible aux aromatiques. On peut ainsi déceler la moindre quantité d'hydrocarbures aromatiques dans une fraction pétrolière.

Sur un verre de montre, on verse un peu d'acide sulfurique, on ajoute plusieurs gouttes de formaline (solution aqueuse à 40 % d'aldéhyde formique) et 1 ou 2 gouttes de fraction pétrolière en agitant le mélange. Si la fraction ne contient pas d'hydrocarbures aromatiques, le mélange reste incolore. Dans le cas contraire, une coloration brune survient. On utilise cette méthode de décellement des aromatiques afin de contrôler la totalité de la séparation des hydrocarbures aromatiques d'une fraction pétrolière au cours de la chromatographie en phase liquide.

#### 6. Formation des complexes avec l'acide picrique.

L'acide picrique donne avec de nombreux hydrocarbures aromatiques des complexes cristallins possédant des températures de fusion bien définies pour chaque hydrocarbure aromatique. Cela permet d'identifier les hydrocarbures aromatiques dans les pétroles. Seuls les hydrocarbures les plus simples - le benzène et le toluène ne forment pas de complexes avec l'acide picrique. Le procédé d'analyse est réalisé de la manière suivante :

On ajoute à une fraction pétrolière une solution d'acide picrique (en tant que solvant, on utilise l'acétone, le chloroforme, l'alcool éthylique), on chauffe un peu la solution obtenue dans un bain-marie, puis on refroidit ; les cristaux de picrate se précipitent, on les filtre et on détermine la température de fusion du picrate.

#### Dosage, isolation et identification des hydrocarbures aromatiques.

Les méthodes de dosage et d'isolation sont les suivantes :

##### 1. Méthode de point d'aniline.

Le point d'aniline est la température la plus basse à laquelle des volumes égaux d'aniline et de produit à analyser se dissolvent mutuellement. Plus le point d'aniline est élevé, moins grande est la teneur en aromatiques du produit (une fraction pétrolière). En connaissant le point d'aniline de la fraction initiale et celui de la même fraction désaromatisée, on calcule au moyen d'une formule spéciale la teneur en aromatiques.

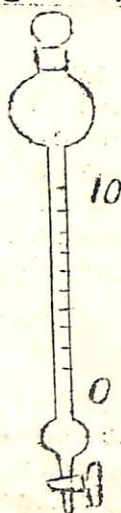


La méthode de point d'aniline sera examinée d'une façon détaillée dans le chapitre spécial consacré aux méthodes d'analyse des fractions pétrolières.

## 2. Méthode de sulfonation.

Cette méthode consiste à déterminer la teneur en aromatiques d'une fraction d'essence (% en volume) par suite de la sulfonation de cette fraction au moyen d'acide sulfurique concentré.

10 ml de fraction d'essence straight-run sont placés dans un entonnoir en verre gradué (dit sulfateur) qui a été rempli préalablement d'acide sulfurique concentré jusqu'à la division zéro (fig 6...).

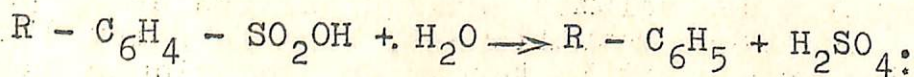


Le sulfateur est fermé au bouchon émeri et est secoué énergiquement pendant une minute.

Les aromatiques sont extraits de la fraction à l'acide sulfurique sous forme d'acides sulfoniques. Le sulfateur est fixé verticalement au moyen d'un support et reste dans cette position pendant une heure. Au bout de ce temps, deux phases se séparent et la couche inférieure, c'est à dire, la couche d'acide sulfurique se

trouve plus grande que celle de la fraction d'une valeur égale au pourcentage (en volume) en aromatiques de la fraction analysée. A l'aide de cette méthode, on peut non seulement doser les aromatiques mais les isoler entièrement. A cet effet, la fraction de benzine est soumise à la sulfonation par un double volume d'acide sulfurique concentré. La sulfonation est terminée, la couche d'acide sulfurique est séparée dans l'entonnoir à décantation, elle est diluée par 2 fois le même volume d'eau et est soumise à la distillation par injection de vapeur d'eau.

Les acides sulfoniques se décomposent en donnant des aromatiques correspondants et de l'acide sulfurique



## 3. Adsorption (chromatographie en phase liquide).

La séparation chromatographique permet de doser et d'isoler les hydrocarbures aromatiques surtout dans les fractions de benzine. La méthode consiste à faire passer la fraction à analyser à travers la couche d'adsorbant approprié. Les aromatiques



ayant un pouvoir d'adsorption élevé reste sur la surface de l'adsorbant, tandis que d'autres constituants du mélange d'hydrocarbures sont éliminés au moyen d'un solvant convenable. On peut isoler des hydrocarbures aromatiques par extraction au moyen de solvants spéciaux (l'éthylène-glycol, le diéthylènglycol, l'anhydride sulfureux liquide etc ...).

#### Méthodes d'identification des hydrocarbures aromatiques.

Aux méthodes d'identification chimique se rapportent l'oxydation, la perbromuration, la formation de complexes avec l'acide picrique. Ce dernier procédé peut être employé également pour l'isolation des hydrocarbures aromatiques. Le méthyl-naphtalène et les diméthyl-naphtalines ont été isolés des fractions légères de kérosène à l'aide de cette méthode.

#### Importance et application des hydrocarbures aromatiques.

Les aromatiques pétroliers sont des matières premières très importantes pour l'industrie pétrochimique. Parmi eux, les plus importants sont le benzène, le toluène, les xylènes et le naphtalène.

Le besoin industriel de benzène et d'autres hydrocarbures ne peut être satisfait par la seule industrie de cokéfaction de houille.

Pour compenser cette insuffisance, il est nécessaire de les fabriquer à partir du pétrole. Le pétrole brut contient peu de benzène, de toluène, de xylènes et encore moins de naphtalène.

C'est pourquoi, l'extraction directe de ces hydrocarbures des pétroles bruts ne peut être économiquement justifiée. Il faut aromatiser préalablement les fractions pétrolières convenables, c'est-à-dire, transformer les autres hydrocarbures de ces fractions en hydrocarbures aromatiques et ensuite les extraire. Il existe plusieurs procédés d'aromatisation des fractions pétrolières (on emploie habituellement les benzines straight-run à mauvais indice d'octane).

Tous ces procédés portent le nom commun de reforming (regarder le chapitre N° 7...). Ayant les indices d'octane élevés,

Les hydrocarbures aromatiques sont des composants importants du combustible pour les moteurs à explosion.

<u>hydrocarbure</u>	<u>indice d'octane</u>
benzène	- 96
toluène	- 106,5
éthylbenzène	- 123



#### § 4- HYDROCARBURES NON-SATURES.

Comme nous l'avons déjà indiqué, les hydrocarbures non saturés ne se trouvent pas en règle générale dans les pétroles mais ils se trouvent sous forme d'oléfines ou de dioléfines dans les produits du traitement thermique et thermocatalytique du pétrole en quantité considérable (cracking thermique, cracking catalytique, pyrolyse, cokéfaction etc ...).

##### Oléfines.

Les hydrocarbures éthyléniques gazeux (l'éthylène, le propylène, les butylènes se trouvent dans les gaz provenant du traitement thermique et thermocatalytique du pétrole. Les gaz de distillation du pétrole brut ne contiennent presque pas d'oléfines.

Les gaz de cracking thermique sous pression-cracking en phase liquide (temp. de 470° à 520°, pression de 25 à 50 atm) contiennent jusqu'à 20 % (en volume) d'oléfines. Les gaz de cracking en phase vapeur (temp. de 530° à 600°, pression de 1 à 5 atm) et les gaz de pyrolyse (temp. de 670° à 750°, pression atmosphérique) contiennent de 30 à 40 % en volume d'hydrocarbures éthyléniques. Ainsi, la teneur en oléfines des gaz augmente avec diminution de la pression. La teneur en éthylène et en propylène croît de 2 à 3 fois au passage du cracking en phase liquide au cracking en phase vapeur. Les gaz de cracking catalytique peuvent contenir jusqu'à 30 % en volume d'oléfines.

Les essences de cracking contiennent beaucoup d'hydrocarbures non-saturés. Ainsi, les essences de cracking en phase liquide en contiennent de 30 à 35 %, les essences de cracking catalytique jusqu'à 10 %, les essences de cracking en phase vapeur de 40 à 45 %. Les hydrocarbures non-saturés contenus dans les produits pétroliers sont représentés par les familles suivantes :

- 1). hydrocarbures non-saturés aliphatiques (les pentènes, les hexènes et d'autres)
- 2). hydrocarbures alicycliques (le cyclopentène, le cyclohexène et leurs dérivés d'alkyl)
- 3). hydrocarbures aromatiques non-saturés (le styrène et ses homologues).

##### Propriétés des oléfines.

A la température ordinaire, les premiers termes des hydrocarbures éthyléniques sont gazeux jusqu'aux pentènes. A partir des pentènes (5 isomères) jusqu'aux hydrocarbures de formule brute  $C_{18}H_{36}$  on a des liquides.



Au-delà se trouvent des corps solides. Les indices de réfraction, les densités des hydrocarbures éthyléniques sont plus élevés que ceux des hydrocarbures paraffiniques et moins élevés que ceux des hydrocarbures naphéténiques.

Les oléfines sont susceptibles aux réactions d'addition. Examinons celles ayant la plus grande importance du point de vue de la chimie du pétrole.

### 1. Addition d'hydrogène.

On peut hydrogéner catalytiquement ces hydrocarbures soit en présence de nickel réduit vers 180° soit à froid en présence de platine finement divisée ou de palladium colloïdal.

Il importe de remarquer que les aromatiques ne fixent pas d'hydrogène dans ces conditions. Dans tous les cas, un hydrocarbure éthylénique se transforme en hydrocarbure saturé par fixation de l'hydrogène.

Dans l'industrie pétrochimique, on hydrogène les produits de réformage catalytique afin de transformer en paraffines les oléfines qui empêchent l'isolation des aromatiques. Les conditions de ce procédé sont les suivantes : la température de 450° à 470°, la pression de 100 à 150 atm, les catalyseurs à base de molybdène (voir le chapitre 7).

### 2. Halogénéation des oléfines.

A la température ordinaire, les halogènes se fixent facilement aux hydrocarbures éthyléniques. On utilise couramment l'eau de brome pour différencier les composés éthyléniques des composés saturés. Si les hydrocarbures éthyléniques sont présents dans le produit à analyser, l'eau de brome ajoutée à ce produit est décolorée presque instantanément par agitation. Il est à noter, qu'à côté de la réaction d'addition, il se produit la réaction de substitution même à la température ordinaire et surtout sous l'action de la lumière.

Seul l'iode n'entre presque pas dans la réaction de substitution. Pour éviter la substitution en cas de bromuration, on fait la réaction dans l'obscurité.

La réaction de bromuration peut servir à doser des oléfines dans des produits pétroliers. La méthode de dosage des oléfines, dite "méthode de nombre de brome" ou "méthode d'indice de brome" est basée sur cette réaction. L'indice de brome est la quantité de brome en grammes absorbée par 100 g d'essence analysée.



La réaction d'ioduration des oléfines est à la base d'une autre méthode de dosage des oléfines, dite méthode d'indice d'iode. L'indice d'iode est la quantité d'iode en grammes absorbée par 100 g d'essence analysée.

Le principe de chacune de ces deux méthodes de dosage des oléfines consiste à ajouter à une pesée de produit à analyser de l'ordre de 0,3 g un volume déterminé d'une solution titrée de brome ou d'iode. Une partie de l'iode ou du brome réagit alors avec des oléfines contenues dans la pesée, l'autre (l'excès) est déterminée par titrage en retour.

La différence entre la quantité d'halogène prise pour l'analyse et celle trouvée par titrage en retour constitue la masse d'halogène qui est entrée dans la réaction. C'est ainsi que l'on trouve l'indice de brome ou d'iode.

La connaissance de l'indice d'iode ou de l'indice de brome d'un produit pétrolier permet de déterminer sa teneur en oléfines :

teneur en oléfines (% en poids) =

$$= \frac{I.B.}{160} \cdot M = \frac{I.I.}{254} M$$

où

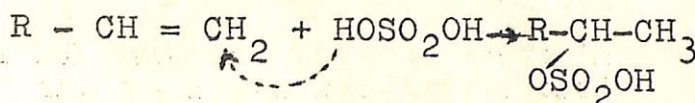
I. B. - indice de brome

I. I. - indice d'iode

M - masse moléculaire du produit à analyser.

### 3. Addition de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique se fixe facilement aux oléfines.



Suivant sa concentration, l'acide sulfurique peut absorber des oléfines différentes. Ainsi

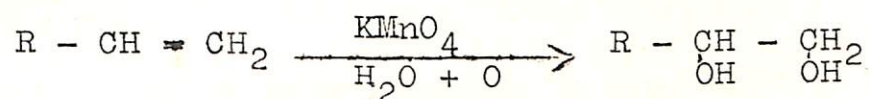
l'acide à 98 % absorbe l'éthylène  
---"--- à 80 % absorbe le propylène  
---"--- à 75-77 % absorbe le butène - 1  
---"--- à 55-58 % absorbe l'isobutylène.



Couramment, on emploie l'acide sulfurique à 80 % pour éliminer les oléfines des essences de cracking. Ce processus est nécessaire pour l'analyse ultérieure de ces essences.

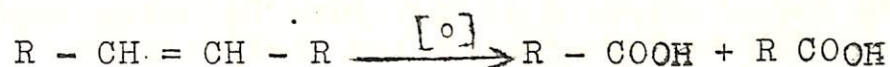
#### 4. Oxydation des oléfines.

L'oxydation ménagée des oléfines par le permanganate de potassium en solution aqueuse et froide conduit à la formation des glycols



La solution de permanganate est décolorée. Cette réaction est à la base de la méthode d'analyse qualitative qui permet de déceler les oléfines dans les produits pétroliers.

En présence d'un fort oxydant et à des températures supérieures à la température ordinaire, les molécules d'hydrocarbures éthyléniques subissent la rupture des doubles liaisons et se transforment en acides organiques :

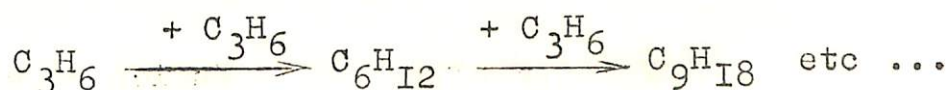


En connaissant la structure des acides obtenus, on peut juger de la structure de l'hydrocarbure éthylénique à analyser.

#### 5. Polymérisation des oléfines.

Les molécules d'oléfines peuvent s'additionner les unes aux autres sous l'action de catalyseurs acides ; l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, les chlorures métalliques.

Si les molécules d'oléfines s'additionnent successivement et lentement, cette polymérisation porte le nom de polymérisation en gradins. Alors on peut isoler les produits simples de polymérisation - dimers, trimères, tetramères etc ...



Si les molécules d'oléfines s'additionnent rapidement en donnant des polymères à masse moléculaire très élevée, ce type de polymérisation est appelé polymérisation en chaîne.

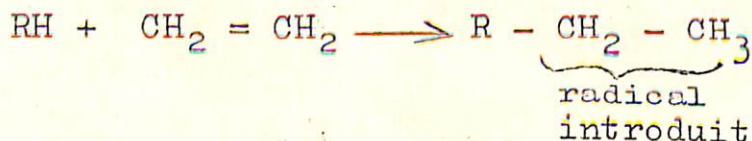


$$n = 1000$$



## 6. Alkylation par des oléfines.

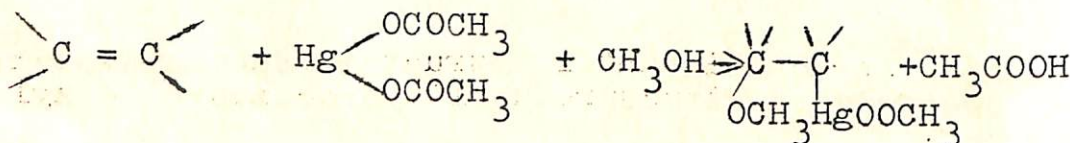
L'alkylation est une réaction qui permet d'introduire dans une molécule de composé organique quelconque un radical d'hydrocarbure - alkyl



Les réactions d'alkylation et de polymérisation sont effectuées en présence de catalyseurs acides. Ces réactions seront examinées d'une façon détaillée dans le chapitre VII.

## 7. Addition de l'acétate de mercure.

L'acétate de mercure s'additionne à froid et en présence d'alcool méthylique aux oléfines ; le produit de la réaction qui se présente sous forme de précipité blanc peut être décomposé facilement par action d'un acide minéral fort avec la formation des oléfines à l'état pur. De cette façon, on peut isoler d'un produit pétrolier les oléfines.



## Importance des oléfines en tant que composants du carburant moteur.

La présence d'oléfines dans les essences-avion est interdite car la capacité des oléfines de s'oxyder peut causer la formation de substance résineuse qui peuvent obstruer les filtres des moteurs. Cependant, la teneur en oléfines des combustibles-auto est admise jusqu'à 20 % parce qu'elles ont des indices d'octane élevés.

Hydrocarbures	Indice d'octane
---------------	-----------------

n. heptane	0
heptène-1	65
heptène-3	95



## Dioléfines.

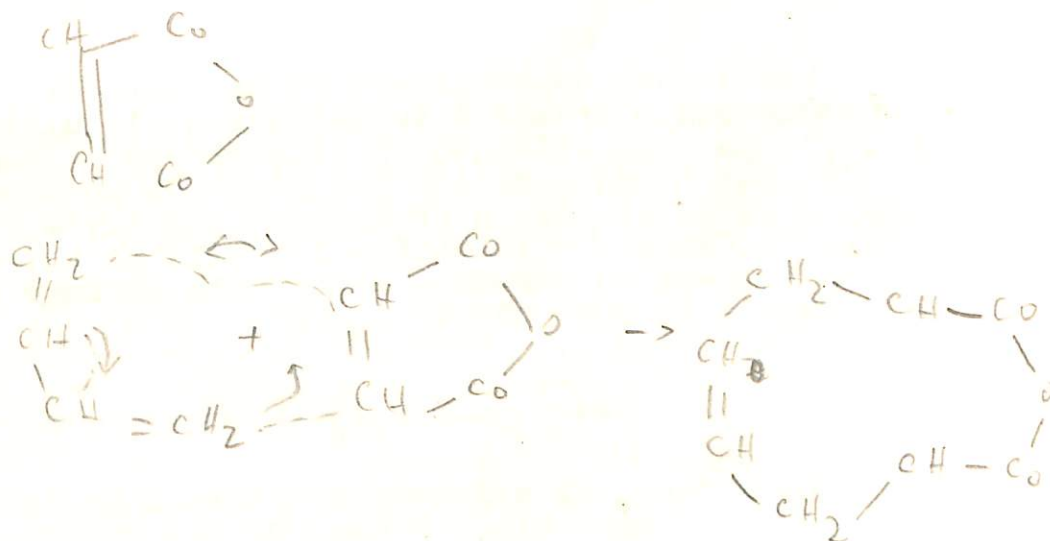
Les dioléfines entrant dans la composition des produits du cracking thermique et de la pyrolyse à raison de 5 à 15 %, sont les suivantes

Hydrocarbures	Formules	t eb. °
butadiène	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	-4,5
isoprène	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	34
Cyclopentadiène	$  \begin{array}{c}  \text{HC} \quad \text{CH} \\  \parallel \quad \parallel \\  \text{HC} \quad \text{CH} \\  \backslash \quad / \\  \text{CH}_2  \end{array}  $	41

Les dioléfines à liaisons conjuguées forment avec l'anhydride maléique des complexes cristallins, ce qui a pour nom : "réaction de synthèse diénique".

C'est le cyclopentadiène réagissant plus facilement que les autres. Il réagit même à la température ordinaire. D'autres dioléfines ne réagissent qu'à la température de 100°.

Cette réaction est à la base de la méthode de dosage des dioléfines.





## CHAPITRE II.

### LES DERIVES DES HYDROCARBURES ET LES SUBSTANCES MINERALES DU PETROLE.

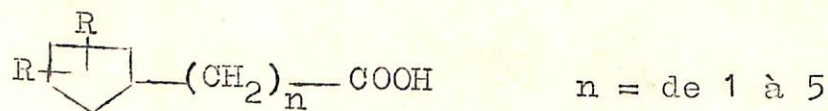
#### § 1.- COMPOSES OXYGENES DU PETROLE.

En tant que composés oxygènes, les pétroles contiennent des acides naphténiques et des phénols. Il est à noter qu'une quantité considérable d'oxygène du pétrole entre dans la composition des composés asphaltiques qui renferment sauf l'oxygène du soufre et de l'azote.

#### Acides naphténiques.

La formule générale des acides naphténiques est  $C_n H_{2n-1} COOH$ . Par conséquent, ces acides sont des dérivés des hydrocarbures cycloparaffiniques dont la formule générale est  $C_n H_{2n}$ . On ne peut pas les considérer comme les dérivés des hydrocarbures éthyléniques du fait que leur propriétés sont de caractère saturé.

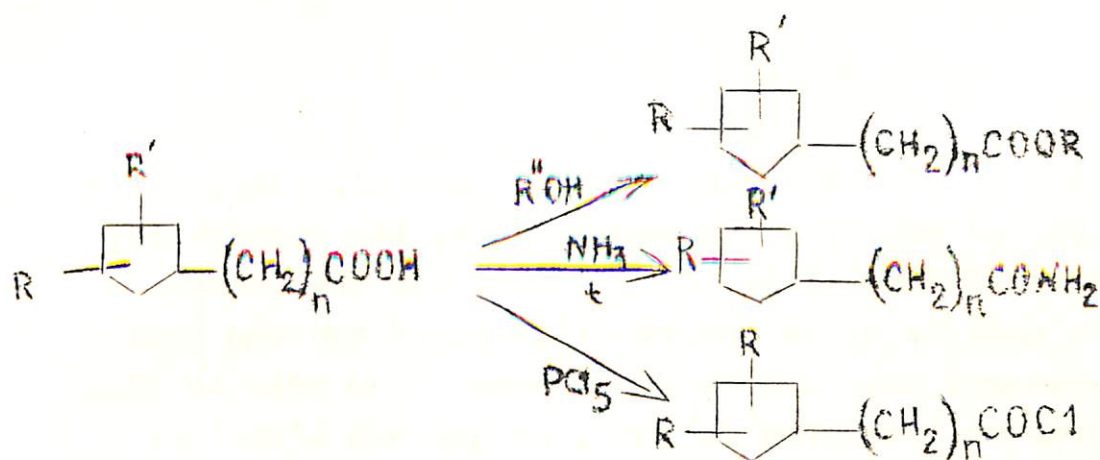
Les acides naphténiques se concentrent dans les fractions moyennes des pétroles à températures d'ébullition supérieures à  $300^\circ$ . On a établi que la plupart des acides naphténiques entrant dans la composition des pétroles sont des dérivés du cyclopentane et que le groupement carboxyle  $COOH$  se trouve en règle générale sur la chaîne latérale et est éloigné du noyau à 1 - 5 atome de carbone. La formule typique des acides naphténiques est la suivante :



Cependant, il existe des acides naphténiques à noyau cyclohexanique et des acides à deux cycles condensés. Les acides naphténiques bruts isolés d'un pétrole se présentent sous forme de liquide huileux foncé d'odeur désagréable; il sont peu solubles dans l'eau. La température de congélation des acides naphténiques est très basse, d'environ  $-80^\circ$ .

Les propriétés chimiques des acides naphténiques sont analogues à celles des acides gras. Ils peuvent être transformés en éthers-sels, en amides, en chlorure d'acide etc.





Les sels de sodium et de potassium de ces acides sont facilement solubles dans l'eau et possèdent des propriétés de détergent. Les sels de cuivre et de manganèse sont facilement solubles dans des hydrocarbures et donnent des solutions colorées. On utilise ces sels comme catalyseurs des réactions d'oxydation des hydrocarbures en phase liquide.

Certains sels des acides naphthéniques sont utilisés comme accélérateurs de la croissance des plantes. En plus des acides naphthéniques, on a trouvé dans des pétroles des acides gras à  $C_1 - C_{10}$  en quantité insignifiante. On peut doser approximativement les acides pétroliers par la méthode de nombre d'acide.

Le nombre d'acide ou l'indice d'acide est un nombre de milligrammes de potasse nécessaires à la neutralisation de 1g d'huile.

### Phénols.

Les pétroles contiennent parfois de petites quantités de phénols, surtout les pétroles asphaltiques. On a isolé des pétroles et on a identifié les phénols suivants : les crésols (o -, m -, p -), les xylénols, o - éthylphénols, les diéthylphénols, les p - naphtol et d'autres phénols.

### § 2. — COMPOSES SULFURES DU PETROLE.

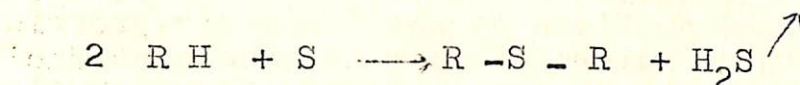
La teneur en soufre des différents pétroles varie de 0,05% à 5%. Les pétroles de la région du second Bakou "(URSS)" sont surtout riches en soufre (jusqu'à 3%). Il est à noter que les pétroles sulfurés constituent la part principale de l'extraction du pétrole en URSS (environ 70%).

Le soufre de pétrole se concentre principalement dans le résidu bouillant à une température supérieure à 350° (plus de 70% de la teneur totale en soufre du pétrole).

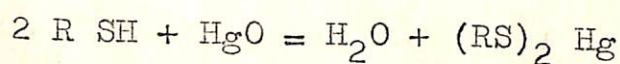
Le soufre se trouve dans les pétroles tant sous forme de soufre élémentaire que sa forme de



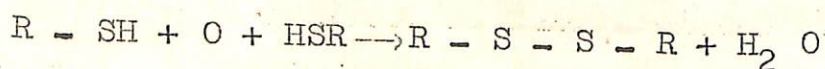
Le soufre se trouve dans les pétroles sous forme de composés différents parmi lesquels les plus importants sont l'hydrogène sulfuré, les mercaptanes, les thioéthers, les disulfures d'alkyle, les thiophènes, les thiophanes. A la suite du chauffage, le soufre élémentaire contenu dans un pétrole réagit avec des hydrocarbures de ce pétrole et se transforme en hydrogène sulfuré, ce qui est l'une des raisons de la corrosion de l'appareillage de distillation.



Les mercaptanes sont des corps à odeur nauséabonde qui se rapprochent des alcools par leurs propriétés, mais se distinguent de ceux-ci par une plus grande mobilité de l'atome d'hydrogène qui est remplaçable non seulement par les métaux alcalins, mais par les métaux lourds pour donner des mercaptides.

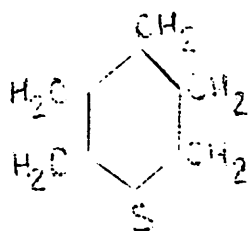


Par oxydation des mercaptanes, on obtient les disulfures d'alkyle.

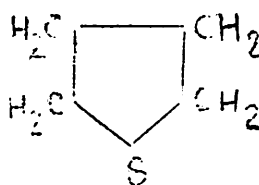


Dans les pétroles on a trouvé des mercaptanes, renfermant de 1 à 6 atomes de carbone, des sulfures d'alkyle à 2 - 6 atomes de carbone; des dérivés du thiopyrane et du thiophane.





thiopyrane



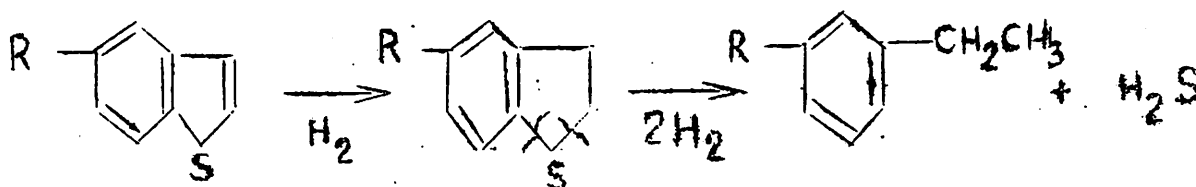
thiophane

La présence de composés sulfurés dans le pétrole cause la corrosion de l'appareillage et conduit à l'empoisonnement de certains catalyseurs des procédés chimiques du traitement du pétrole. Les essences et les kérosènes sulfurés mettent rapidement les moteurs hors d'usage.

Pour éliminer le soufre des produits pétroliers, on emploie les procédés de désulfuration par l'hydrogène en présence de catalyseur à base de  $N_i$  de Co et de Mo.

Les conditions de désulfuration sont habituellement les suivantes : la température de  $300^\circ$  à  $430^\circ$ , la pression de 17 à 70 atm. Dans le procédé Shell de désulfuration des gaz-oils, on utilise un catalyseur composé d'oxyde de cobalt (2,5 à 3 %), de trioxyde de molybdène (10 à 15%) et d'alumine (80%). La vitesse spatiale est de 1 à 3 kg de charge par heure et par litre de catalyseur, la température est de  $370^\circ$ , la pression - 50 atm.

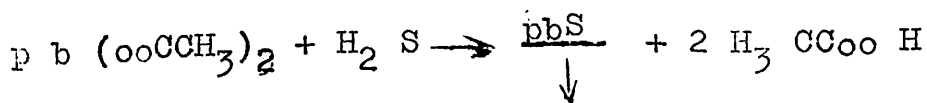
Au cours d'un procédé de désulfuration, il s'effectue la réaction d'hydrogénolise qui conduit à la décomposition des composés sulfurés avec la formation d'hydrogène sulfuré et d'hydrocarbures saturés.



Les carburants, les carburateurs ne doivent pas contenir plus de 0,1 % de soufre; les carburants pour moteur diesel - pas plus de 1 %; les mazouts pas plus de 3,5%. Pour déterminer la présence de soufre dans un produit pétrolier, on a recours à l'analyse qualitative.

#### Le décellement de l'hydrogène sulfuré.

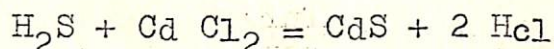
On agite  $10\text{ cm}^3$  du produit avec  $10\text{ cm}^3$  de solution à 2% d'hydroxyde de sodium. La couche aqueuse est acidifiée par l'acide sulfurique et est chauffée dans un tube à essai. Le dégagement de l'hydrogène sulfuré est décelé par un obscurissement d'un bout de papier imprégné par une solution à 10 % d'acétate de plomb.



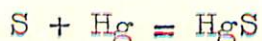


### Le décellement de soufre libre.

Après avoir enlevé au produit à analyser l'hydrogène sulfuré par une solution de chlorure de cadmium, on agite le pro-



duit avec une petite quantité de mercure épuré. L'apparition de taches noires de sulfure de mercure sur la surface du mercure indique la présence du soufre.



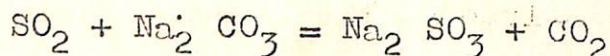
### Le décellement des mercaptanes (essai à plaque de cuivre)

On plonge une plaque de cuivre bien polie dans une éprouvette avec le combustible à analyser.

L'éprouvette est placée pour 3 heures dans un bain-mari où la température de 50° est maintenue. Si au bout de ce temps la plaque est couverte de taches noires, brunes ou grises, le combustible n'est pas accepté car dans ce cas il contient des composés sulfurés actifs ( $\text{H}_2\text{S}$ , s, HSR)

### Dosage du soufre.

Le principe du dosage du soufre consiste à transformer du soufre entrant dans la composition des substances sulfurées en  $\text{SO}_2$  par l'oxydation. On utilise les méthodes d'oxydation différentes selon le caractère du produit à analyser. Pour doser le soufre dans des produits légers, on utilise la méthode par combustion dans une lampe. L'essence contenue dans une lampe brûle en contact de l'air et les gaz résultants sont entraînés par l'air à l'aide d'une pompe à vide dans un absorbeur rempli par une solution titrée de soude (à 0,1 N). L'anhydride sulfuré formé par suite d'oxydation des composés sulfurés réagit avec la soude:



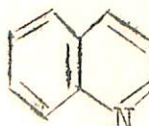
La soude qui n'a pas réagi est titré par l'acide chlorhydrique en présence d'indicateur coloré.

### §.3.- LES COMPOSES AZOTES DES PETROLES.

La teneur en azote des pétroles ne dépasse pas 0,3 %. L'azote entre dans la composition des composés hétérocycliques (dérivés de pyridine, de quinoléine etc).



Le pyridine



Le quinoline



Il est probable qu'une partie principale de l'azote entre dans la composition des substances résineuses. Au cours d'une distillation du pétrole, ces substances peuvent se décomposer avec la formation de composés azotés plus simple. Aussi dans les pétroles se trouvent des porphyrines qui sont des dérivés du pyrrole.



Les porphyrines ont une structure analogue à celles de l'hémoglobine du sang et de la chlorophylle des feuilles, mais leur molécules ne renferment pas d'atomes de métal (le Fe dans la molécule d'hémoglobine et le Mg dans celle du chlorophylle).

La présence des porphyrine dans les pétroles témoigne en faveur de la théorie de l'origine organique du pétrole.

#### §.4.- LES COMPOSÉS RESINEUX DU PETROLE.

Après avoir distillé les fractions légères et les fractions d'huile d'un pétrole, on obtient un résidu de distillation dit résidu sous vide qui est composé de substances résineuses à masse moléculaire élevée. Le bitume ou l'asphalte existe à l'état naturel, il imprégne les sables et les grès calcaires.

La teneur en composés résineux des pétroles peut atteindre de grandes valeurs ( 40 % et plus). Pour isoler les résines pétrolières et pour les séparer, un échantillon du pétrole est dilué de 20 fois par un solvant léger (le pentane l'heptane, l'essence disaromatisée au point final d'ébullition de 90°). Au bout d'un certain temps, un précipité insoluble tombe que l'on sépare par filtration. Ce précipité porte le nom d'asphaltènes. La partie soluble des résines est appelée maltènes. La solution de maltènes contient d'autres composants du pétrole.

Pour isoler les maltènes de cette solution, on la fait passer à travers une colonne en verre remplie de gel de silice. Les maltènes sont absorbés par le gel de silice. Tandis que les autres constituant du pétrole sortent de la colonne avec le solvant. Puis on peut désorber les maltènes par un mélange de benzène et d'alcool éthylique. Les maltènes se composent de résines neutres et d'acides asphaltogéniques. Ces derniers se distinguent par leur solubilité plus élevée que celle de résines neutres dans les solvants ordinaires.

Les maltènes sont des produits visqueux d'une couleur brune et d'une masse moléculaire de 400 à 1000. Sous l'action de la chaleur et de la lumière, les maltènes se transforment en asphaltènes



Asphaltènes. Ce sont des produits fragiles de couleur noire et de masse moléculaire de 800 à plusieurs milliers. Les asphaltènes se dissolvent difficilement dans les solvants ordinaires. Sous l'action de la chaleur ou de la lumière, les asphaltènes se transforment en produits d'une masse moléculaire encore plus élevée.

#### Acides esphaltogéniques.

Ce sont des produits visqueux à masse moléculaire de l'ordre de 800, solubles dans les alcalis. Leurs molécules renferment plusieurs groupes oxydryles. Il est probable que des groupements carboxyles s'y trouvent aussi:

Dans l'industrie pétrolière les asphaltes, les bitumes sont des produits importants : en 1964 les raffineries françaises ont vendu près de 1.800 000 tonnes de bitume dont la majeure partie près de 85%, a été absorbée pour l'exécution de travaux routiers et revêtements de berges.

Le dosage de substances résineuses dans les résidus de distillations sous pression atmosphérique (les résidus atmosphériques) permet d'apprécier leur qualité en tant que produits de base pour la fabrication des lubrifiants et en tant que matière première pour le cracking thermique.

Les substances résineuses altèrent les propriétés des lubrifiants. Au cours du cracking thermique ils favorisent la formation du coke.

La qualité des bitumes et des asphaltes destinés aux travaux routiers dépend de la teneur en différentes substances résineuses : la teneur élevée en asphaltènes assure une grande solidité des bitumes, augmente leur point de ramollissement. Les maltènes leur donnent de l'élasticité et augmentent leur cinématique.

#### § 5.- LES COMPOSES MINÉRAUX DU PÉTROLE.

Les pétroles contiennent toujours de l'eau et des sels minéraux qui se trouvent en dissolution dans l'eau. Ce sont les sels des métaux alcalins et alcalins-terreux ( $\text{Na Cl}$ ,  $\text{Ca Cl}_2$ ;  $\text{Mg Cl}_2$  etc). La teneur en composés minéraux ne dépasse pas quelques dixièmes de pourcent. On rencontre souvent dans les pétroles l'hydrogène sulfuré et ses sels. Si on fait brûler un échantillon de pétrole complètement, on obtient des composés minéraux de ce pétrole sous forme de cendre. L'analyse spectrocopique de ces cendres montre que dans leur composition entrent les éléments suivants disposés d'après le décroissement des teneurs des pétroles en ces éléments.

S, O, P, N, V, K, Ni, Si, Ca, Fe, Mg, Na

Al, Mn, Pb, Ag, Au, Cu, U, Sn, As,



## § 6.- ORIGINE DU PETROLE.

La question de l'origine du pétrole s'était posée depuis la découverte des premiers gisements pétroliers. Il a été émis plusieurs hypothèses parmi lesquelles les principales sont celles de l'origine minérale et de l'origine organique.

### Origine minérale.

En 1879 Mendéléef a émis l'hypothèse de l'origine minérale du pétrole en se basant sur les travaux dans le domaine de synthèse et de la transformation des carbures métalliques. Il a admis la présence de carbures métalliques dans des couches profondes de l'écorce terrestre qui pouvaient réagir sur de l'eau avec la formation des hydrocarbures. Il est bien connu que des carbures métalliques réagissent sur de l'eau avec la formation du méthane, de l'acétylène et d'autres hydrocarbures gazeux. Ces hydrocarbures peuvent se transformer en hydrocarbures plus complexes sous l'action de hautes températures et de pressions régnant dans l'écorce terrestre.

L'hypothèse de Mendéléef a été bien argumentée de son vivant. Mais à présent il existe plusieurs importantes objections contre cette hypothèse :

- 1.- Il n'est pas clair pourquoi l'eau peut pénétrer dans des zones de pression élevée et où des carbures métalliques peuvent se trouver
- 2.- A une profondeur de 50 km et à cause de la plasticité des roches, il n'y a pas de crevasses par lesquelles l'eau pourrait pénétrer dans des couches profondes.
- 3.- Les pétroles contiennent des composés organiques très complexes (composés ayant une activité optique - porphyrines composés hétérocycliques) ce qui ne peut être expliqué par l'hypothèse de l'origine minérale.

### 2.- Origine organique.

D'après cette hypothèse, les hydrocarbures naturels tirent leur origine des matières organiques mêlées aux sédiments des mers, des lagunes et des lacs des époques passées. Ces matières organiques doivent leur origine aux microorganismes qui habitent les mers, les lagunes et les lacs et que l'on groupe sous le nom de plancton. Ces microorganismes ont un rythme de reproduction très intense, ils meurent et se déposent au fond avec les sédiments apportés dans les mers par les fleuves.

Dans les fonds, le plancton sert de nourriture aux bactéries anaérobies qui transforment les matières organiques provenant du plancton en hydrocarbures. Les hydrocarbures étant formés ils se déplacent grâce aux forces capillaires et s'accroissent dans les gisements.



Au cours de leur migration, les hydrocarbures subissent des transformations sous l'action des rochers (argiles, oxydes métalliques) qui jouent le rôle de catalyseurs et sous l'action des températures et des pressions élevées qui régnent dans les couches profondes de l'écorce terrestre. Ces transformations conduisent à la formation d'un mélange très complexe d'hydrocarbures.



### CHAPITRE III. METHODES PHYSICO - CHIMIQUES EMPLOYEES POUR L'ETUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE.

L'étude de la composition chimique d'un pétrole est assez difficile. Lors de cette étude on passe d'un mélange très complexe d'hydrocarbures qui constituent le pétrole aux mélange moins complexes et enfin aux hydrocarbures individuels ou à leurs concentrats. D'abord on sépare le pétrole des gaz, parfois on élimine les asphaltènes. Ensuite le pétrole est coupé par distillation en fractions larges telles que fraction d'essence, fraction de kérosène, fraction d'huile. On caractérise chacune de ces fractions par des constantes nécessaires, et ensuite on procède à l'analyse de la fraction d'essence par famille d'hydrocarbures d'hydrocarbures (on trouve la teneur en aromatiques en naphthéniques en paraffiniques) et à l'analyse par structure de ces fractions de kérosène et d'huile (voir le chapitre IV)

Les fractions d'essence et de kérosène sont soumises alors à des analyses encore plus poussées. On les groupe en familles d'hydrocarbures (aromatiques et mélange de paraffiniques et de naphthéniques). Chacune de ces deux parties subit une distillation précise pour obtenir des fractions étroites à limites de distillation de l'ordre de 1°.

Après cela on procède aux recherches dans ces fractions des hydrocarbures individuels par des méthodes physico-chimiques. Considérons maintenant les principales méthodes physico-chimiques utilisées pour la séparation des mélanges d'hydrocarbures, pour l'isolation et l'identification des hydrocarbures individuels

#### § 1.- METHODES DE SEPARATION DES CONSTITUANTS DES MELANGES D'HYDROCARBURES.

##### 1. Distillation.

Il existe plusieurs sortes de distillation : distillation à la pression atmosphérique, distillation sous vide, distillation par injection de vapeurs d'eau, distillation azeotropique, distillation extractive, distillation moléculaire.

La distillation à la pression atmosphérique est utilisée pour l'isolation des hydrocarbures à température d'ébullition inférieure à 200°.

On utilise la distillation sous-vide

Pour éviter la décomposition thermique des hydrocarbures des fractions pétrolières à hautes température d'ébullition.

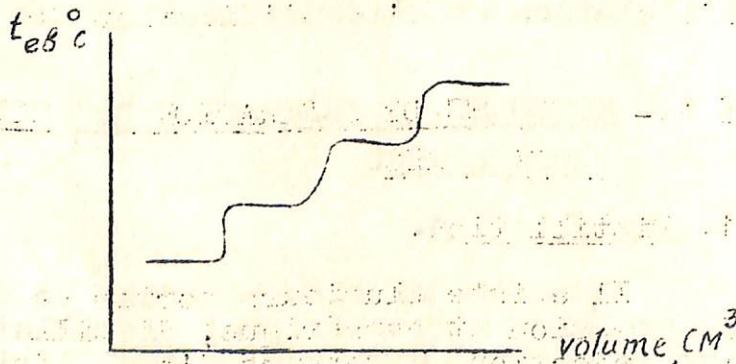


Pour la distillation ordinaire on utilise l'appareil Engler (ou l'appareil ASTM \*) et l'appareil Hempel. L'appareil Engler est utilisé pour les produits légers - 100 ml de produit à distiller sont placés dans un ballon Engler (ballon en verre de 140 ml muni d'une tubulure latérale faisant avec le col un angle de 75°). Un thermomètre maintenu dans le col par un bouchon possède un réservoir de mercure à hauteur de la tubulure. Le ballon est suivi d'un condenseur.

Le condensé est recueilli dans une éprouvette graduée. La distillation doit s'effectuer à la vitesse de 4 ml par minute. Au cours de la distillation on mesure des températures correspondantes à 10%; 50%; 90%; 97% distillés et on trace la courbe de distillation.

L'appareil Hempel sert à distiller des pétroles bruts afin de déterminer des proportions d'essence et d'autres fractions. La distillation précise ou superfractionnement, est utilisée dans des buts analytiques. Cette distillation s'effectue dans une colonne remplie par des spirales métalliques ou en verre. En bas de cette colonne il y a un ballon en verre on se trouve le produit à distiller. Les vapeurs du produit traversent la colonne de bas en haut et atteignent le réfrigérant à reflux où elles se condensent. Le condensé est recueilli partiellement mais une grande partie dit "flegme" s'écoule de haut en bas à la rencontre des vapeurs chaudes. Sous l'action de la chaleur les composants les plus volatils de "flegme" se vaporisent et sont entraînés par le "flegme". Dans chaque partie de la colonne il s'établit un équilibre entre l'état liquide et l'état de vapeur.

On conçoit facilement qu'en haut de la colonne se concentre le composant le plus volatil, tandis qu'au bas de la colonne se concentre le composant le moins volatil. On recueille lentement les fractions en haut de la colonne et on trace la courbe de distillation qui aura le caractère suivant (fig 7)



Les paliers de la courbe correspondent aux températures d'ébullition des composés individuels ou à celles des mélanges azéotropiques.

Pour la distillation des produits à température d'ébullition élevée, on utilise le vide profond (la pression restante de 0,1 à 0,0001 mm Hg) ; on procède parfois à la distillation dite "moléculaire" (la pression restante 0,0001 mm Hg).

\*) American society for testing Materials



Il existe un appareil spécial pour ce type de distillation qui se compose d'un système créant un vide profond et d'un ballon en verre où la distance entre la surface du liquide à distiller et la tubulure latérale est inférieure à la longueur du mouvement libre d'une molécule

### La distillation par injection de vapeur d'eau

Sert à séparer des fractions d'huile. Dans ce cas la distillation s'effectue à des températures inférieures aux températures d'ébullition de ces fractions à la pression atmosphérique. Cela s'explique par la réduction de la pression partielle des vapeurs du produit grâce à la pression partielle des vapeurs d'eau.

La distillation azeotropique et extractive sont utilisées pour la séparation des substances ayant les températures d'eb. voisines. La facilité de séparation de deux composants au cours d'une distillation se détermine par le coefficient de volatilité relative

$$\alpha = \frac{\gamma_1 \cdot p_1}{\gamma_2 \cdot p_2}$$

où  $p_1, p_2$  - pressions des vapeurs des composants;

$\gamma_1, \gamma_2$  - coefficients d'activité, caractérisant le degré de déviation d'une solution donnée, d'une solution idéale (parfaite).

Si  $\alpha = 1$  nous avons un mélange de deux composants bouillant à une température constante. Si l'on ajoute à ce mélange un troisième composants on peut changer de rapport entre  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  et augmenter  $\alpha$ .

Le troisième composants doit être choisi de manière que les substances à séparer possèdent des solubilités différentes dans ce composant. Si le troisième composant se rapproche par sa volatilité du mélange à séparer, il forme un mélange azeotropique avec l'un des deux composants. Cette distillation est dite azeotropique. Habituellement on utilise en tant que troisième composant, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'acide acétique.



A l'aide des alcools on peut séparer facilement le mélange d'un hydrocarbure aromatique et d'un hydrocarbure paraffinique ayant des températures d'ébullition voisines (par exemple le mélange le benzène et d'hexane. Dans ce cas l'alcool méthylique forme le mélange azéotropique avec le benzène).

A l'aide de l'acide acétique on peut séparer le mélange d'un hydrocarbure naphtéinique et d'un hydrocarbure paraffinique. Si la volatilité du troisième composant est faible, la distillation en présence de ce composant est appelée extractive. Le troisième composant reste alors en phase liquide et retient l'un des composants à séparer, à savoir celui qui se dissout mieux dans le troisième composant.

Grâce à la distillation extractive on sépare les mélanges d'hydrocarbures aromatiques et naphtéiniques. En tant que troisième composant on utilise habituellement le phénol et le furfural qui dissolvent de préférence les aromatiques.

## 2.- Cristallisation :

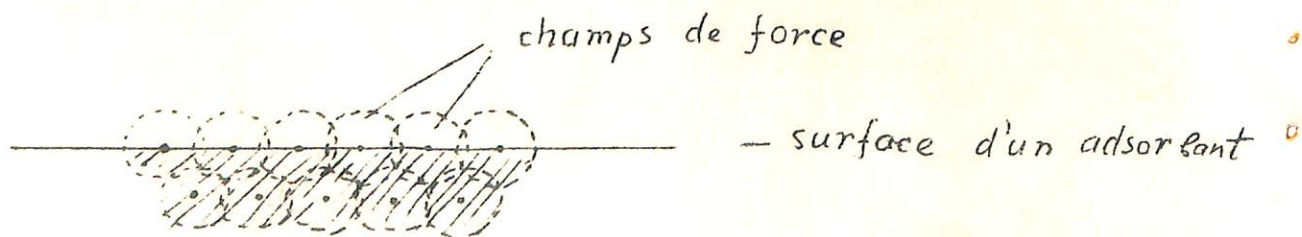
Un mélange d'hydrocarbures bouillant à des température voisines peut être séparé par cristallisation qui est effectué de deux façons .

- 1°) par refroidissement du mélange; à de basses températures l'un des composants se dégage sous forme de cristaux que l'on peut séparer par un centrifugation Le processus se répète plusieurs fois.
- 2°) par l'addition à la fraction d'un solvant convenable et volatil. (l'éthane, le propane, l'éther) avec un refroidissement ultérieur. Des solvants sont utilisés dans les cas d'une viscosité élevée du mélange à séparer, empêche une rapide cristallisation (de paraffinage des huiles).

## 3.- Adsorption. Chromatographie.

L'adsorption est une variante de la sorption c'est-à-dire une concentration d'une substance dans une des phases voisines. En cas d'adsorption la substance est adsorbée par la surface solide. L'adsorption est appelée physique quand elle est due aux forces d'attaction ( de Van-der-Vaals) et chimique quand elle est conditionnée par des forces valentes (chimiques).

Au cours d'une adsorption physique la molécule est retenue sur la surface de l'adsorbant par le champ de force des atomes de surface qui sont non - saturés du point de vue énergétique.





Les capacités d'adsorption des hydrocarbures de familles différentes se distinguent considérablement. Elles s'accroissent dans l'ordre suivant :

Paraffinique < naphténiqes < aromatiques.

En se basant sur cette régularité et en utilisant le procédé d'adsorption on peut séparer le mélange d'hydrocarbures. Pour la séparation des hydrocarbures d'un mélange il faut faire l'adsorption dans des conditions, quand l'adsorption chimique est impossible du fait que l'adsorption chimique peut modifier la structure des molécules. Pour éviter l'adsorption chimique on utilise des adsorbants inertes tels que gel de silice, l'alumine, le charbon actif et on effectue le procédé d'adsorption à basses températures.

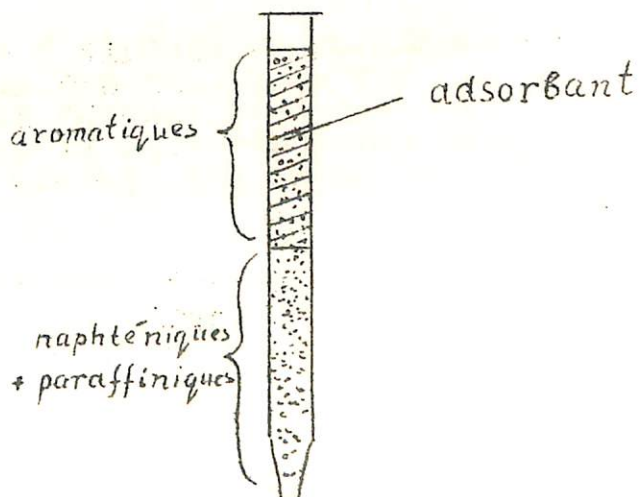
La méthode physique de séparation au cours de laquelle les substances à séparer sont réparties dans deux phases, dont l'une est la couche immobile avec une grande surface, l'autre est mobile, porte le nom de chromatographie.

Suivant le caractère de la phase immobile la chromatographie est subdivisée en a) Chromatographie d'adsorption.

La phase immobile est un corps dur et poreux : la phase mobile - un gaz ou un liquide. Si la phase mobile est un liquide, la chromatographie porte le nom de chromatographie d'adsorption en phase liquide. On utilise ce type de chromatographie pour séparer une fraction pétrolière en deux parties : aromatique et naphténo-paraffinique.

A cet effet on fait passer la fraction à séparer à travers une colonne remplie d'un adsorbant quelconque. Quand l'adsorbant sera imprégné complètement par la fraction, il y aura une distribution bien déterminée des hydrocarbures sur la surface de la couche d'adsorbant. Les aromatiques s'adsorbent plus facilement que les paraffiniques et naphténiqes, occuperont la partie supérieure de la colonne et la partie inférieure sera occupée par le mélange de naphténiqes et paraffinique (fig )

Pour déplacer les hydrocarbures de la surface d'adsorbant on utilise les substances qui s'adsorbent plus facilement que les constituants du mélange à séparer. Ce sont habituellement, l'alcool éthylique et l'eau distillée. C'est le mélange de naphténiqes et de paraffiniques qui sort de la colonne en premier lieu, ensuite les aromatiques et puis l'alcool éthylique.





b. Chromatographie de portage.

La phase immobile est un liquide qui est distribué sur le porteur solide poreux. La phase mobile - un gaz ou un liquide.

Si la phase mobile est un gaz (ou une vapeur) la chromatographie porte le nom de chromatographie de portage en phase gazeuse ou tout simplement chromatographie en phase gazeuse. Considérons brièvement le principe de la chromatographie en phase gazeuse.

Une colonne contenant un adsorbant (porteur) sur lequel est distribué un liquide est traversée par un courant de gaz inerte dit "gaz porteur".

On injecte dans ce courant l'échantillon de gaz ou de liquide (en cas de liquide la température à l'intérieur de la colonne doit assurer l'évaporation totale du liquide).

Cet échantillon est entièrement retenu par la première couche d'adsorbant, mais ses divers constituants sont plus ou moins solidement liés. Sous l'action du gaz porteur ils se déplacent le long de la colonne à des vitesses différentes et se séparent en couches distinctes, d'autant plus éloignées les unes des autres que la longueur de la colonne remplie d'adsorbant est plus grande. Au bout d'un certain temps le gaz porteur entraîne hors de la colonne le constituant le moins solidement lié, peu de temps après entraîne un autre constituant etc...

Le schéma principal d'une chromatographe en phase gazeuse est représenté sur la fig. 10. La colonne est remplie par une matière poreuse et inerte (sous forme de petites parcelles) qui sert de support pour la phase liquide immobile. Cette dernière se présente sous forme d'un liquide peut volatil (à la température du procédé) dont on fait imprégner le support. Comme liquide on utilise soit l'huile de pétrole à haute température d'ébullition soit des composés organiques, spécialement synthétisés. (des hydrocarbures aromatiques bouillant à de hautes températures, des composés de silicium, des éthers d'acide phtalique etc). La règle générale consiste à choisir, en tant que phase liquide un liquide polaire.

L'échantillon du produit à analyser (environ 0,01 g de liquide et de 0,5 à 5 ml de gaz est injecté par (1) et est entraîné dans la colonne par le courant de gaz porteur (ou gaz vecteur) (2) qui a été introduit dans l'appareil au préalable. On utilise habituellement comme gaz porteur l'azote, l'hydrogène, l'argon ou l'hélium.

La colonne et le catharomètre sont placés dans une étuve thermostatique. A la sortie de la colonne, le gaz porteur passe dans un détecteur qui permet de déceler le produit qu'il entraîne.



Il y a plusieurs sortes de détecteur.

On utilise souvent les détecteurs à conductibilité thermique. Le principe de la méthode repose sur le fait que la température d'un fil fin, chauffé par énergie électrique constante, dépend de la nature du gaz qui l'entoure.

Le détecteur se compose de deux cellules le long desquelles passent deux fils fins de platine dont les résistances sont égales ( $C_1$  et  $C_2$ ). Si ces cellules ne sont traversées que par le gaz porteur dont la conductibilité thermique est élevée, les fils s'échauffent relativement peu et également. Par conséquent leurs résistances sont égales et du moment que  $R_1$  est égal à  $R_2$  il n'y a aucune différence de potentiel entre les points A et B. Le pont est équilibré. (fig 8)

Mais si le gaz porteur est additionné d'un hydrocarbure ou d'un autre composé organique (dans la cellule  $C_2$  après la sortie de la colonne) sa conductibilité thermique devient plus faible, la température du fil correspondant s'élève aussi bien que sa résistance électrique. Cela conduit à un déséquilibre du pont.

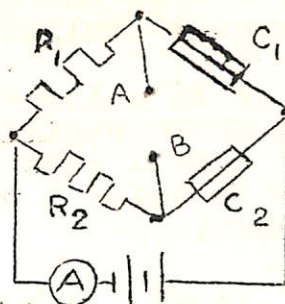


Fig 8 Détecteur à conductibilité thermique.

$C_1$  - cellule de comparaison  
 $C_2$  - cellule de mesure

La tension entre les points A et B se forme alors, elle est augmentée et enregistrée sur un diagramme d'un potentiomètre enregistreur sous forme de "pic". Quand tous les constituants du mélange seront sortis, on obtiendra un diagramme tel que celui représenté par la fig 9

La quantité d'un constituant est proportionnelle non à la hauteur du "pic" mais à la surface qu'il délimite. On se contente souvent de multiplier la hauteur du pic par sa largeur mesurée à mi-hauteur. Des résultats plus précis peuvent être obtenus par planimétrie. Il existe maintenant dans le commerce des intégrateurs entièrement automatiques déterminant et imprimant les résultats.

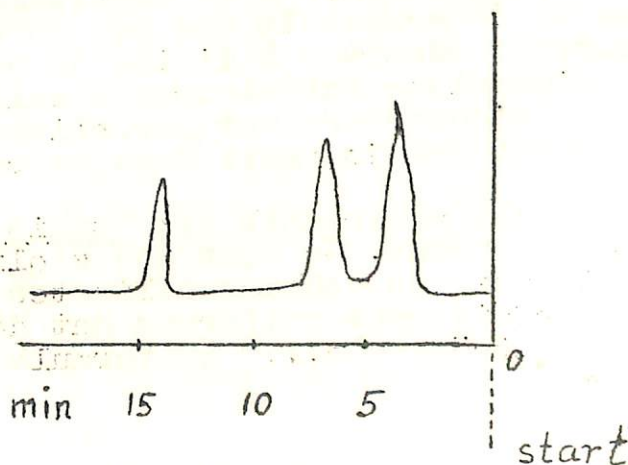


Fig 9 Chromatogramme



Dans des conditions opératoires données (température, longueur de la colonne, type d'adsorbant), le temps qui s'écoule entre l'injection du mélange et l'apparition d'un constituant à la sortie de la colonne est constant et indépendant, tant de la proportion de ce constituant que de la nature du gaz porteur.

A l'aide de la chromatographie en phase gazeuse on peut réaliser l'analyse qualitative et quantitative des mélanges à températures d'ébullition jusqu'à 300° (la température maximum dans la colonne est déterminée par la volatilité et la stabilité thermique de la phase liquide).

A l'aide d'une nouvelle modification de la chromatographie en phase gazeuse dite chromatographie préparative ou capillaire, on peut séparer avec une grande précision des substances dont les températures d'ébullition se distinguent très peu (de 0,1°).

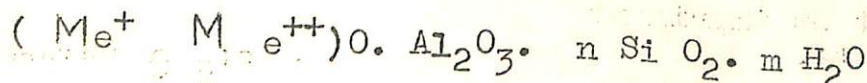
Au lieu de la colonne on utilise dans un chromatographe préparatif un tube capillaire dont la longueur atteint parfois 70 mètres. Un pareil tube capillaire est équivalent d'après sa capacité de séparation à une colonne de distillation à 1000 plateaux théoriques.

### Tamis moléculaires.

Un adsorbant ordinaire renferme un grand nombre de pores différents (petits et grands). Tous les pores ne font pas partie du procédé d'adsorption. Si les molécules de même espèce prennent part à l'adsorption. Seuls les pores dont les dimensions sont supérieures à celles des molécules à adsorber participent à l'adsorption. Si on a affaire à un mélange de substances de même nature dont les molécules ont des dimensions différentes on ne parvient pas à séparer ce mélange du fait qu'à la molécule de chaque substance correspondent des pores appropriés.

On peut en venir à la conclusion, que si un adsorbant quelconque ne se composait que des pores ayant les mêmes dimensions, on pourrait adsorber à l'aide de cet adsorbant seules des molécules à dimensions inférieures à celles des pores. D'autres molécules ne s'adsorbent pas, elles traverseraient la couche de l'adsorbant qui jouerait dans ce cas, le rôle d'un "tamis".

De tels adsorbants dit "tamis moléculaires" ont été mis en oeuvre récemment. Ce sont des zéolithes synthétiques, c'est-à-dire des cristaux des alumino-silicates de métaux alcalins dont les pores parfaitement uniformes ont des diamètres effectifs de 2,3,5 angströms etc... La formule générale des zéolites est la suivante :





$M e^{+}$  est un cation monovalent :  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Li$

$M e^{++}$  est un cation bivalent :  $Ca^{++}$ ,  $Ba^{++}$

Les tamis moléculaire peuvent adsorber de grandes quantités d'une substance de sa solution même exclusivement étendue ou d'un mélange gazeux où cette substance se trouve. Ainsi à l'aide des tamis moléculaires, on réalise dans l'industrie pétrochimique, le desséchement des gaz d'hydrocarbure destinés à un traitement chimique.

Les tamis moléculaires, possèdent une grande affinité par rapport à des composés non-saturés, ce qui permet de séparer par exemple, l'éthane de l'éthylène par l'adsorption sélective de ce dernier.

Au moyen des tamis moléculaires on peut séparer les aromatiques et les naphènes, les naphènes et les paraffines et même les paraffines et les isoparaffines.

Cette dernière séparation a une grande importance pour l'industrie pétrochimique, car elle permet :

- 1.- de préparer des n - paraffines en  $C_{10}$  à  $C_{14}$  pour la fabrication de détergents biodégradables tels que les sulfonates d'alkyl benzène et les sulfates d'alkyl.
- 2.- d'améliorer la qualité des carburateurs en diminuant leur teneur en n - paraffines pour abaisser leur point de congélation.
- 3.- de préparer des n - paraffines destinées à des synthèses chimiques

Le produit à séparer est envoyé à l'état de vapeur à travers la couche du tamis; les n - paraffines sont retenus et les autres hydrocarbures traversent l'adsorbent. La désorption se fait par abaissement de la pression.

#### 4.- L'extraction.

Un mélange d'hydrocarbures peut être séparé par la dissolution sélective de l'un de ces composants dans un solvant approprié. Ce procédé de dissolution sélective est appelé extraction.

Le solvant doit former une phase séparée à la température de l'extraction, c'est-à-dire, il ne doit pas se dissoudre dans ce mélange. Les proportions en poids entre le mélange d'hydrocarbures et le solvant doivent être strictement définies car en cas de prédominance du solvant le mélange à séparer peut se dissoudre complètement dans le solvant en cas de prédominance du mélange à séparer, c'est le solvant qui peut se dissoudre complètement dans ce mélange. Pour l'extraction des aromatiques d'une fraction pétrolière on utilise les solvants tels que le diéthylène glycol, l'anhydride sulfureux liquide, le phénol, le furfural et d'autres.



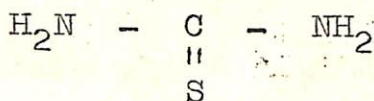
effective.

La méthode la plus d'extraction sélective est une méthode d'extraction à contre-courant. Le mélange à séparer entre dans la colonne ou il rencontre un contre-courant du solvant. Sur les plateaux il s'établit un équilibre entre deux phases. Du haut de la colonne sort le raffinat. Au bas de la colonne sort la solution de l'extrait dans le solvant.

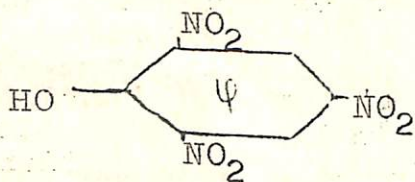
##### 5.- Formation des complexes.

Pour séparer les n- paraffines des iso-paraffines on utilise l'urée qui forme le complexe avec les n-paraffines. La formation du complexe s'effectue facilement à la température ordinaire. Le complexe cristallin formé est séparé par filtration et il est décomposé ensuite par l'eau chaude.

Les isoparaffines forment le complexe avec la thio-urée :



Les hydrocarbures aromatiques (naphtalène, ses homologues et d'autres hydrocarbures) donnent les complexes avec l'acide picrique.



pur Les hydrocarbures non-saturés tels que les oléfines, les dioléfinés, les hydrocarbures acétyléniques peuvent être isolés à l'état pur par l'intermédiaire de leurs complexes avec des sels de certains métaux (Hg, Cu, Ag).

Ainsi nous venons de considérer les méthodes principales de séparation et d'isolation des constituants d'un mélange d'hydrocarbures à l'état pur. Après l'isolation des hydrocarbures individuels d'une fraction pétrolière on procède à une nouvelle étape de l'investigation, à l'identification des hydrocarbures isolés. L'identification peut être soit chimique (détermination de la structure d'un hydrocarbure d'après ses propriétés chimiques) soit physico-chimique (méthodes spectrales, refractométrie). Les questions d'identification chimique ont été considérées lors de l'étude des hydrocarbures entrant dans la composition du pétrole.

Maintenant nous passons à l'étude des méthodes d'analyse spectrale et des méthodes basées sur la détermination des constantes physico-chimiques des substances à analyser.



## § 2. METHODES PHYSICO - CHIMIQUES DE L'IDENTIFICATION DES HYDRO-CARBURES PETROLIERS

### 1.- Méthodes d'analyse spectrale.

On sait que lors du passage d'un faisceau de lumière provenant d'une source d'émission à travers une substance quelconque cette dernière absorbe les rayons à longueur d'onde bien définie <sup>ou</sup> à fréquence bien définie (la fréquence est exprimée par le nombre d'oscillations par seconde). Alors, sur le spectre de cette lumière on peut voir les raies qui correspondent aux rayons absorbés. Ce spectre est appelé spectre d'absorption.

Si l'on chauffe la même substance jusqu'à des températures très élevées, elle émet les rayons de même longueur d'onde qu'elle à absorbés. Si l'on photographie le spectre de cette lumière émise par substance on obtient le spectre d'émission. Alors les raies blanches sur ce spectre d'émission correspondent aux raies noires sur le spectre d'absorption..

Si un faisceau de lumière <sup>mono</sup>chromatique, de fréquence  $N_0$  passe à travers une substance (solide, liquide ou gazeuse), cette dernière devient une source d'émission lumineuse observable généralement dans une direction normale au faisceau incident. Si on analyse cette lumière au moyen d'un spectrographe très dispersif, on y trouve à côté de la radiation excitatrice  $N_0$ , des radiations de moindre intensité, ayant d'autres fréquences. Ce phénomène est appelé "effet Raman". Et le spectre d'une substance obtenu par suite de ce phénomène est appelé "spectre Raman \*").

On conçoit bien que les propriétés spectrales d'une substance sont déterminées par les propriétés des molécules, composant cette substance. Donc, les molécules de chaque substance, donnent des fréquences caractéristiques du spectre d'absorption, du spectre d'émission ou du spectre Raman.

L'analyse spectrale qualitative (l'identification des hydrocarbures), consiste à déceler ces fréquences caractéristique dans le spectre de la substance étudiée et à comparer le spectre obtenu avec les spectres des substances individuelles.

En quoi consiste la cause de la capacité des composés organiques d'absorber les rayons électromagnétiques ?

---

\* L'effet de dispersion de la lumière monochromatique à été découvert par les savants soviétiques Mandelschtaumes, Lansberg et par le savant indien Raman.



Une molécule complexe d'un composé organique possède une réserve définie d'énergie interne. Cette énergie est composée d'énergie d'interaction des électrons avec les noyaux, d'énergie du mouvement vibratoire des atomes, d'énergie du mouvement rotatoire des atomes et des groupements d'atomes. L'énergie d'interaction des électrons avec les noyaux (l'énergie de transferts des électrons) dépasse de 10 à 20 fois celle du mouvement vibratoire et surpasse 1000 fois l'énergie du mouvement rotatoire à l'intérieur de la molécule.

Suivant les rayons du spectre électromagnétique passant à travers la substance il s'excite soit les mouvements rotatoires, soit les mouvements vibratoires soit par les transferts d'électrons ou tous les trois simultanément. Ce sont les rayons X (la longueur de 0,01 à 10 Å) qui possède l'énergie la plus grande, ensuite nous avons les rayons ultra-violet (la longueur de l'onde de 1 à 400 nm), ensuite la lumière visible (de 400 à 800 nm), puis les rayons infra-rouges (de 0,8 à 300 µ); ensuite les micro-ondes (de 0,03 à 100 cm) et plus loin les ondes de radio. L'énergie des ondes de radio est trop faible pour exciter les molécules organiques. L'énergie d'ondes infra-rouges ne peut exciter que les mouvements rotatoires à l'intérieur des molécules. Si les fréquences de ces ondes (nombre d'oscillations par seconde) coïncident avec la propre fréquence du mouvement rotatoire de certaines parties de la molécule, il se produit un effet d'absorption par résonance de l'énergie du rayonnement infra-rouge de même fréquence ce qui se reflète sur le spectre d'absorption.

Les spectres de telle sorte sont utilisés pour l'analyse fine et délicate des substances organiques (le calcul du moment de l'inertie des molécules, le calcul des dimensions géométriques et de configuration des molécules). Habituellement on obtient les spectres infra-rouges des molécules organiques en appliquant le rayonnement infra-rouge dans les limites des longueurs d'ondes de 2,2 à 25 µ.

Dans ce cas dans le spectre de la substance étudiée, apparaissent des lignes d'absorption grâce aux mouvements vibratoires et aux mouvements rotatoires.

A l'aide des spectres infra-rouges on détermine la présence dans une fraction pétrolière étudiée des hydrocarbures de familles différentes et des hydrocarbures isomériques jusqu'au décellement de structures voisines telles que les isomères-cis et les isomères-trans. On utilise ces spectres pour l'identification des hydrocarbures différents isolés à l'état pur et pour l'analyse quantitative des mélanges à deux ou plusieurs composants.

A chaque groupement fonctionnel ou à chaque groupement d'atomes d'une substance quelconque correspond sur son spectre une ou plusieurs lignes à longueur d'onde bien déterminée.



Si on fait passer à travers une substance étudiée des rayons ultra-violets et si l'on enregistre le spectre d'absorption, telle sorte de spectroscopie est appelée la spectroscopie ultra-violette.

Pour cette analyse on emploie le diapason de rayonnement ultra-violet dans les limites de 200 à 400 nm (de 2000 à 4000 Å). L'énergie des quantités d'un rayonnement ultra-violet est 20 fois plus grande que celle d'un rayonnement infra-rouge et se rapproche de la valeur de l'énergie nécessaire à la rupture des liaisons dans une molécule. C'est pourquoi le rayonnement ultra-violet excite fortement une molécule et cette molécule excitée se distingue de la molécule initiale. Principalement les spectres ultra-violets sont conditionnés par les variations de l'énergie des électrons; mais les spectres électroniques sont influencés par des variations de l'énergie des mouvements rotatoires et vibratoires, qui ont lieu simultanément avec des variations d'énergie des électrons. C'est pourquoi les spectres ultra-violets représentent une image assez complexe.

Les hydrocarbures paraffiniques et éthylénique ne donnent pas de spectres caractéristiques dans le domaine ultra-violet. Les dioléfines à doubles liaisons conjuguées absorbent le rayonnement ultra-violet dans les limites de 210 à 240 nm.

La spectroscopie ultra-violette a la plus grande importance pour l'étude des hydrocarbures aromatiques; le benzène et le toluène donnent des lignes d'absorption caractéristiques entre 240 et 280 nm; les paraffines, les naphthènes et les oléfines ne l'empêchent pas. Les composés sulfurés et les dioléfines; doivent être éliminés au préalable du produit à analyser; parce qu'ils empêchent l'analyse.

Dans une fraction de kérosène on peut déceler le naphthalène et ses dérivés qui absorbent dans l'intervalle de 260 à 310 nm. Analogiquement aux spectres ultra-violets et infra-rouges, les spectres de diffusion ou les spectres Raman dépendent aussi de la structure de la molécule et des groupements entrant dans sa composition.

Ainsi, par exemple sur la photographie du spectre de la lumière d'une lampe à mercure dispersée par la substance étudiée de nouvelles lignes de plus faible intensité apparaissent en plus des lignes spectrales de mercure. Chaque ligne d'une source de la lumière conduit à l'apparition d'un système de satellites disposés symétriquement par rapport à la ligne excitatrice principale, à des distances correspondant aux fréquences des lignes des spectres rotatoires et vibratoires de la substance étudiée. Ainsi, les spectres Raman donnent la possibilité de déterminer les propres fréquences infra-rouges d'une substance sans nécessité de les traiter dans le domaine infra-rouge.



L'étude de la composition des mélanges d'hydrocarbures et de la structure des hydrocarbures à l'aide des spectres Raman, est employée largement. On a déterminé les fréquences et les intensités des lignes dans les spectres Raman de nombreux hydrocarbures individuels. Les fréquences étudiées se trouvent entre 176 et 3167  $\text{cm}^{-1}$ . Les lignes à fréquences de 0 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  sont conditionnées par les vibrations des atomes moyens et lourds (Cela concerne C, O, N, S, halogènes, groupements  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ). Les lignes se trouvant entre 1500 et 1800  $\text{cm}^{-1}$  s'expliquent par la présence d'une double liaison dans la molécule; les lignes entre 2000 et 2500  $\text{cm}^{-1}$  par la présence d'une triple liaison. Les lignes à fréquences de 2000 à 3300  $\text{cm}^{-1}$  sont provoquées par des vibrations des atomes d'hydrogène par rapport aux autres atomes.

Chaque hydrocarbure individuel, est caractérisé par ses propres fréquences. Ces données peuvent être trouvées dans les ouvrages scientifiques, et grâce à elles on peut déchiffrer le spectre d'une fraction pétrolière et établir sa composition chimique.

D'après le spectre d'un hydrocarbure pétrolier on peut identifier cet hydrocarbure.

### 3.2 IDENTIFICATION DES HYDROCARBURES PETROLIERS PAR LA REFRACTOMETRIE.

La caractéristique optique très importante d'une substance organique est sa réfraction moléculaire R qui est égale au produit de la réfraction spécifique (r) par sa masse moléculaire :

$$R = r \cdot M$$

La réfraction spécifique à son tour est une fonction de la densité et de l'indice de réfraction de la substance :

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

où

n - indice de réfraction.

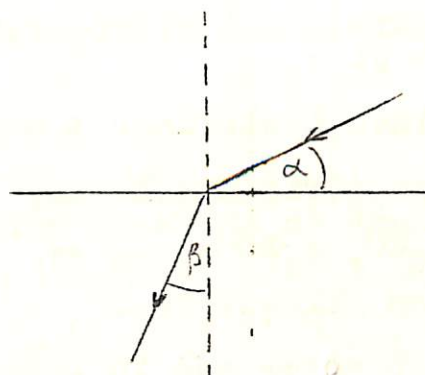
d - densité.

L'indice de réfraction n caractérise la capacité des corps de réfracter un rayon de lumière, c'est-à-dire de modifier sa vitesse et sa direction. L'indice de réfraction est égal au rapport entre le sinus de l'angle d'incidence ( $\sin \alpha$ ) et le sinus de l'angle de réfraction ( $\sin \beta$ ).

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$



L'indice de réfraction est une constante physique des substances individuelles. La valeur de  $n$  pour chaque substance donnée dépend de la longueur d'onde du rayon de lumière et de la température. Pour la détermination de l'indice de réfraction des corps, on utilise les rayons à longueur d'onde bien définie (habituellement  $\lambda_0 = 5896 \text{ \AA}$ ,



ce qui correspond à la raie jaune du sodium D) et on effectue la détermination à  $20^\circ \text{ C}$ .

Dans ce cas l'indice de réfraction est désignée comme suit:  $n_D^{20}$ . On détermine l'indice de réfraction à l'aide d'appareils spéciaux, dits réfractomètres avec une précision de l'ordre de 0,0001 à 0,00001.

Les indices de réfraction des hydrocarbures de familles différentes décroissent dans l'ordre suivant :

aromatiques > naphténiqes > oléfine  
> paraffines.

S'il est question des hydrocarbures de même famille, leurs indices de réfraction croissent avec la densité. Les indices de réfraction des hydrocarbures aromatiques à cycles condensés sont plus élevés que ceux des hydrocarbures monocycliques.

L'indice de réfraction est une constante additive, ce qui permet de déterminer la teneur en constituants d'un mélange binaire si l'on connaît l'indice de réfraction de ce mélange et ceux des constituants.

$$n_m \cdot 100 = n_1 \cdot x + n_2 (100 - x).$$

où

$n_m$  - indice de réfraction du mélange

$n_1$  - celui du premier constituant

$n_2$  - celui du second.

Habituellement, on détermine l'indice de réfraction à  $20^\circ \text{C}$ . A la même température, on détermine la densité relative du corps à analyser. La densité relative ou tout simplement la densité est le rapport de la masse volumique d'un corps à  $20^\circ$  à la masse volumique de l'eau à  $4^\circ$ .

$$d_4^{20} = \frac{d^{20}}{d_4}$$



Les densités des hydrocarbures s'accroissent dans l'ordre suivant :

paraffines < oléfines < naphtènes < aromatiques.

Dans une série homologue, les densités augmentent avec l'accroissement de la masse moléculaire. En connaissant les valeurs de  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$  et de  $M$  du corps à analyser, on détermine sa réfraction moléculaire.

Il est à noter que la réfraction moléculaire ainsi que l'indice de réfraction est une constante additive. Il a été établi que la réfraction moléculaire d'un corps chimique est la somme des réfractions atomiques des éléments constitutants augmentée d'un incrément tenant compte des liaisons multiples.

Après avoir trouvé la réfraction expérimentale du corps à analyser (en se basant sur  $n_D^{20}$ ,  $d_4^{20}$  et  $M$  du corps), on procède au calcul de la réfraction moléculaire théorique d'après la formule chimique développée du corps à analyser et les données sur les réfractions atomiques trouvées dans les ouvrages de référence.

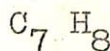
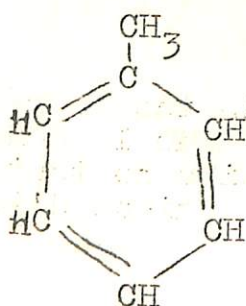
Par exemple, on a obtenu à la suite de la distillation précise d'une fraction pétrolière, un hydrocarbure liquide ayant les constantes suivantes : température d'ébullition de 110 à 111°;  $n_D^{20}$  1,4955;  $d_4^{20}$  0,866;  $M$  92.

En se basant sur ces constantes, nous pouvons supposer que cet hydrocarbure est le toluène (le toluène pur a les constantes t.eb. 110, 6°;  $n_D^{20}$  1,4969;  $d_4^{20}$  0,8669;  $M$  92,1). Pour le prouver, il faut déterminer la réfraction moléculaire, calculer la réfraction théorique et ensuite comparer les deux valeurs.

Réfraction moléculaire trouvée:  $R = \frac{(1,4995)^2 - 1}{(1,4995)^2 + 2} \cdot \frac{92}{0,866} = 30,528$

Réfraction moléculaire théorique :

La molécule de toluène est formée de 7 atomes de carbone; de 8 atomes d'hydrogène et elle renferme 3 doubles liaisons.





D'après le tableau N .7 Calculons la réfraction théorique du toluène.

Carbone  $2,418 \times 7 = 16,926$

Hydrogène  $1,100 \times 8 = 8,800$

Double liaison  
(incrément)  $1,733 \times 3 = 5,199$

---

au total 30,925

T A B L E A U N.7...

Refraction atomique de certains atomes et groupements.

Atomes groupement	Réfraction.
Carbone	2,418
Hydrogène	1,100
Chlore	5,967
Liaison double	1,733 *)
Liaison triple	2,398

La coïncidence de la réfraction déterminée par analyse et de la réfraction calculée est considérée comme une confirmation de la structure supposée. Une différence admissible de 0,2 à 0,5 entre ces deux valeurs est attribuée aux erreurs d'expérience.



CHAPITRE IV. METHODES DE DETERMINA-  
TION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES  
FRACTIONS PETROLIERES.

§ 1.- ANALYSE DES FRACTIONS D'ESSENCE.

Nous venons de considérer les méthodes physico-chimiques de séparation, d'isolation et d'identification des hydrocarbures pétroliers. En connaissant toutes ces méthodes, on conçoit bien que l'analyse complète (la détermination de la composition chimique en hydrocarbures individuels) d'une fraction pétrolière, même la fraction d'essence, représente une tâche très complexe.

C'est pourquoi, on a recours à l'analyse des hydrocarbures individuels très rarement, seulement dans des cas spéciaux.

Habituellement, on se borne à l'analyse dite analyse par familles d'hydrocarbures.

La méthode d'analyse par familles d'hydrocarbures est basée sur la distinction des propriétés physico-chimiques des hydrocarbures de familles différentes, telles que la densité, l'indice de réfraction et le point d'aniline.

Le point d'aniline d'un produit pétrolier est la température à laquelle un volume de ce produit se dissout complètement dans le même volume d'aniline ou en d'autres termes : le point d'aniline est la température minimum à laquelle il faut porter un mélange en proportions volumétriques égales d'aniline et du produit pour qu'il y ait miscibilité complète. Plus facilement un hydrocarbure se dissout dans l'aniline, moins grand est son point d'aniline. La solubilité dans l'aniline des hydrocarbures différents croît dans l'ordre suivant :

Paraffines < naphtènes < aromatiques.

Tandis que, le point d'aniline décroît dans l'ordre inverse.

Avant l'analyse, <sup>l'aniline</sup> doit être distillée en présence de poudre de zinc et sa pureté est vérifiée par la détermination du point d'aniline de l'heptane (l'heptane pur a le point d'aniline de 70,1°).



L'expérience est mise en pratique de la façon suivante : on chauffe le mélange d'aniline et de produit à analyser dans un tube à essai, tout en agitant le mélange.

On mesure la température du mélange au moyen d'un thermomètre plongé dans le mélange (fig 11). Quand la miscibilité complète se produit, on marque la température et on arrête le chauffage pour que le mélange puisse se refroidir lentement. L'apparition du trouble dans le liquide qui ne disparaît pas après l'agitation, correspond à la température qui est considérée comme le point d'aniline.

Outre le point d'aniline, on utilise le point d'aniline maximum ou la température critique de dissolution (T C D). Cette température est déterminée par la maximum de la courbe représentant la variation de la température de miscibilité complète en fonction de la teneur en produit pour des mélanges divers produit-aniline.

Le point d'aniline et la température critique de dissolution sont presque égaux pour les fractions des aromatisées bouillant aux températures allant jusqu'à 300°C. La différence peut atteindre de 5 à 7° pour les fractions riches en aromatiques.

Une différence sensible entre les points d'aniline des hydrocarbures de familles différentes se trouvent à la base de la méthode d'analyse par familles d'hydrocarbures dite la méthode de points d'aniline. Cette méthode est utilisée pour les essences straight-run.

Pour faire l'analyse par familles d'hydrocarbures d'une essence, on coupe l'essence en plusieurs coups.

1. jusqu'à 60°
2. de 60° à 95° (fraction de benzène)
3. de 95° à 122° ( - " - de toluène)
4. de 122° à 150° ( - " - de xylène )
5. de 150° à 200°

Chaque fraction est examinée séparément. On détermine dans chaque fraction, le pourcentage en aromatiques en se basant sur le point d'aniline de cette fraction  $T_1$  et sur le point d'aniline  $T_2$  déterminé après l'élimination de cette fraction des hydrocarbures aromatiques. La teneur en aromatique (% en poids) est calculée d'après la formule suivante :

$$x = k (T_2 - T_1)$$

K : coefficient qui est égal à la teneur en aromatiques correspondant à un abaissement du point d'aniline de 1°.



Les valeurs de coefficient k représentées sur le tableau N 8 on été déterminées pour les fractions différentes d'après les points d'aniline et les teneurs en hydrocarbures aromatiques des mélanges artificiels d'hydrocarbures. En connaissant les teneurs en aromatiques de ces mélanges artificiels (x) et leurs points d'aniline (avant et après la désulfuration) on trouve facilement les coefficients k.

$$K = \frac{x}{T_2 - T_1}$$

Valeurs du coefficient k

Tableau N 8

teneurs en aromatiques (% en volume) trouvées approxi-  
par sulfonations des fraction

FRACTIONS	1	3 à 5	5 à 10	10 à 20	20 à 30	30 à 40	40 à 50	50 à 60	60 à 70
60 - 95	1,00	1,17	1,16	1,12	1,09	1,05	1,00	0,96	0,91
95 - 122	1,00	1,17	1,15	1,12	1,09	1,05	1,00	0,96	0,91
122 - 150	1,00	1,21	1,21	1,19	1,15	1,09	1,00	0,99	0,94
150 - 200	1,00	1,26	1,28	1,29	1,27	1,22	1,17	0,94	1,06



TABLEAU N 9

Teneur en hydrocarbures naphténiqnes des fractions  
d'essence en fonction de leurs points d'aniline.

points d'aniline ! Teneur en hydrocarbures naphténiqnes % en poids					points d'aniline ! Teneur en hydrocarbures naphténiqnes % en poids				
° C	60° 95	95° 122	122° 150	150° 200	° C	60° 95	95° 122	122° 150	150° 200
1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
76	-	-	-	0	55	47	60	77	-
75	2	-	-	5	54	50	63	83	-
74	-	-	-	10	53	52	67	85	-
73	-	-	0	15	52	55	70	88	-
72	-	-	4	20	51	58	74	92	-
71	0	0	9	25	50	61	77	96	-
70	3	4	13	30	49	64	81	100	-
69	6	8	18	35	48	67	84	-	-
68	9	12	22	40	47	70	87	-	-
67	12	16	26	45	46	73	90	-	-
66	15	19	31	50	45	75	93	-	-
65	18	23	35	65	44	77	97	-	-
64	21	27	40	60	43	80	100	-	-
63	24	31	44	65	42	82	-	-	-
62	27	34	48	70	41	85	-	-	-
61	30	38	52	75	40	87	-	-	-
60	33	42	56	80	39	90	-	-	-
59	36	45	60	85	38	92	-	-	-
58	39	49	65	90	37	95	-	-	-
57	42	53	69	95	36	98	-	-	-
56	44	56	73	100	35	100	-	-	-



Ayant déterminé la teneur en aromatiques d'une fraction à analyser, on trouve la teneur en naphthènes en utilisant les données du tableau N 9

Dans ce tableau, sont données pour chaque fraction désaromatisée, les teneurs en naphthènes en fonction de leurs points d'aniline.

Citons un exemple.

Supposons que l'on a à analyser la fraction 60 - 95° d'une essence straight-run.

Le point d'aniline de cette fraction est 48°

Le point d'aniline de la même fraction désaromatisée est 59°

La teneur approximative en aromatique (% en volume) trouvée à la suite de la sulfonation est égale à 12 %, par conséquent  $k = 1,15$  (tableau N ) et teneur en aromatiques, % en poids

$$x = 1,15 (59 - 48) = 12,65 \%$$

D'après le tableau N on trouve que la fraction 60 - 95° désaromatisée et dont le point d'aniline est égal à 59° contient 36 % des naphthènes. Par conséquent, la fraction initiale en contient 31,45 %

$$\frac{100 - 12,65}{100} \cdot 36 = 31,45 \%$$

La teneur en paraffines de la fraction 60 - 95° se détermine par différence :

$$100 - 12,65 - 31,45 = 55,9 \%$$

Ainsi, la composition par familles d'hydrocarbures de la fraction 60 - 95° est la suivante :

aromatiques -	12,65 %
naphthènes -	31,45 %
paraffines -	55,9 %



Dans le cas des essences de réforming et de cracking, il faut déterminer en plus la teneur en oléfines. On peut le faire à l'aide des méthodes d'indice de brome et d'iode qui consistent en titrage des échantillons d'une essence au moyen des solutions de brome ou d'iode; mais il existe des méthodes chromatographiques qui permettent de doser en même temps les oléfines, les aromatiques, et la somme des naphthènes et des paraffines.

Ainsi, une méthode d'analyse par adsorption en présence d'un colorant fluorescent est utilisée largement dans la pratique. Le principe de cette méthode est le suivant :

La coupe d'essence à analyser est fractionnée par adsorption sélective sur le gel de silice en trois groupes d'hydrocarbures : aromatiques, oléfines, saturés (paraffines plus naphthènes). Un indicateur fluorescent ajouté à l'avance au produit à analyser permet de repérer directement dans la colonne, sous illumination ultraviolette, les limites entre les groupes d'hydrocarbures : saturés - oléfines, oléfines - aromatiques, aromatiques - désorbant (l'alcool éthylique). On mesure sur la colonne, les longueurs correspondant aux zones aromatique éthylénique, et saturée et l'on calcule ensuite les pourcentages en volume des différents types d'hydrocarbures, en admettant que les longueurs des zones sont proportionnelles au volume.

Récemment a été mise au point une nouvelle méthode d'analyse par familles d'hydrocarbures des essences légères basée sur la chromatographie en phase gazeuse et qui permet, en même temps, de déterminer la composition de la fraction d'essence en hydrocarbures individuels.

D'après cette méthode, une fraction d'essence subit d'abord la chromatographie en phase liquide afin d'obtenir la partie aromatique et la partie naphthéno - paraffine. Ensuite, on élimine de la partie naphthéno - paraffinique les naphthènes cyclohexaniques par la méthode de deshydrogénation (transformation des naphthènes cyclohexaniques en aromatiques avec leur élimination ultérieure par chromatographie en phase liquide). Donc après toutes ces opérations, on a la partie aromatique et la partie naphthéno-paraffinique (sans cyclohexanique) de la fraction initiale et les hydrocarbures aromatiques obtenus à partir des naphthènes cyclohexaniques.

Après cela, on analyse chaque partie séparément. On introduit dans la colonne du chromatographe capillaire, un échantillon de chaque partie de l'essence à analyser. Les hydrocarbures entrant dans la composition de chaque partie de l'essence sont séparés à la sortie de la colonne en donnant sur la chromatogramme des "pics" isolés. Chaque pic, sur le chromatogramme, peut être identifié si l'on a des étalons, c'est-à-dire des hydrocarbures individuels synthétisés au préalable, dont la présence est attendue dans l'essence à analyser.



## § 2. L'ANALYSE DES FRACTIONS DE KÉROSENE.

La composition par familles d'hydrocarbures d'une fraction de kérosène peut être déterminée par la méthode de points d'aniline, mais approximativement du fait que les coefficients K pour les fractions de kérosène sont bien approximatif \*) C'est pourquoi il a été mis au point une méthode combinée basée sur l'emploi de la chromatographie en phase liquide et de la formation du complexe avec l'urée. La fraction de kérosène subit d'abord une chromatographie sur le gel de silice pour la séparation des naphtènes et des paraffines d'une part et des hydrocarbures aromatiques de l'autre part. A cet effet on fait passer la fraction à analyser à travers une colonne en verre remplie de gel de silice finement divisé.

Quand le produit est absorbé complètement par gel de silice, on ajoute dans la colonne un peu de gel de silice (de 1 à 2 ml) et on verse de l'isopentane (le révélateur) à raison de 0,35 ml pour 1g de gel de silice.

Après l'adsorption de l'isopentane, on ajoute encore 2 ml de gel de silice et on verse dans la colonne de l'alcool éthylique (pour le déplacement des hydrocarbures) à raison de 0,3 à 0,4 ml pour 1g de gel de silice et après son absorption on verse de l'eau. Le liquide découlant au bas de la colonne est recueilli dans une éprouvette. C'est le mélange de paraffines et de naphtènes qui découle en premier lieu, ensuite leur mélange avec l'isopentane, puis l'isopentane pur; le mélange d'isopentane et d'aromatiques, les aromatiques purs; leur mélange avec l'alcool éthylique et enfin l'alcool éthylique pur.

Le procédé de chromatographie est contrôlé par la détermination de l'indice de réfraction et au moyen de la réaction de Nastukov (la fraction contenant même de petites quantités d'aromatiques se colore en brun en présence d'aldéhyde formique et d'acide sulfurique concentré).

La fraction naphténo-paraffinique et la fraction aromatique sont recueillies séparément. Après avoir chassé les solvants on obtient ces fractions à l'état pur. On les pèse et on calcule la teneur en hydrocarbures aromatiques, et en mélange de paraffines et de naphtènes de la fraction analysée.

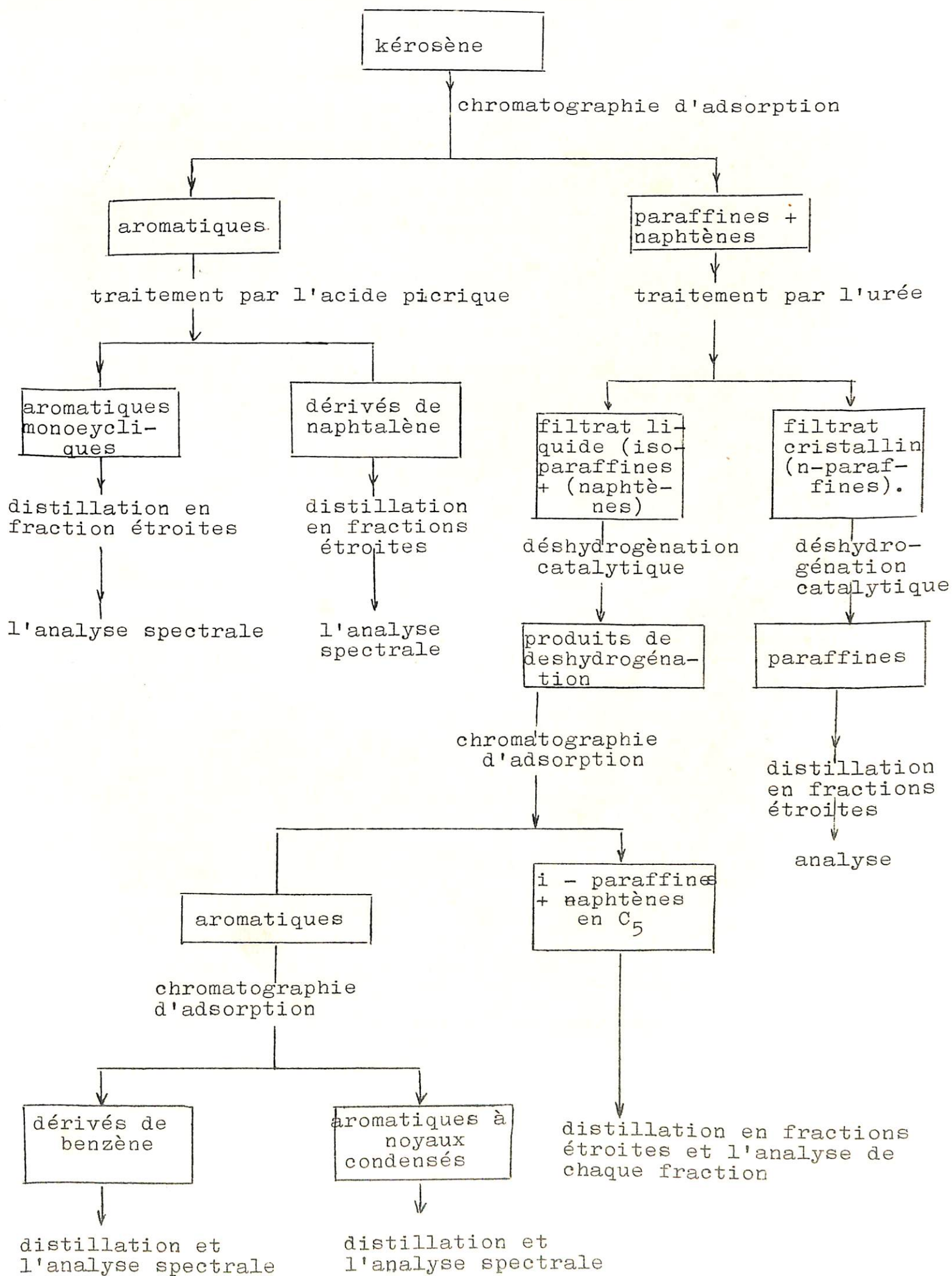
La teneur en paraffine normale, est déterminée par un traitement de la partie naphténo-paraffinique à l'urée.

L'analyse complète en hydrocarbures individuels des fractions de kérosène est impossible en raison de la grande complexité de leur composition chimique. Cependant certains hydrocarbures et les types d'hydrocarbures peuvent être identifiés dans les fractions étroites de kérosène, par les méthodes chimiques et spectrales.

\*) La composition chimique des fractions de kérosène est très complexe et si dans le cas des essences on peut composer le mélange artificiel qui correspondrait à la composition chimique d'une fraction d'essence, il est impossible de le faire dans le cas des fractions de kérosène.



Le schéma d'analyse détaillée des fractions de kérosène est représenté sur le tableau .10.









### § 3. L'ANALYSE DES FRACTIONS D'HUILE.

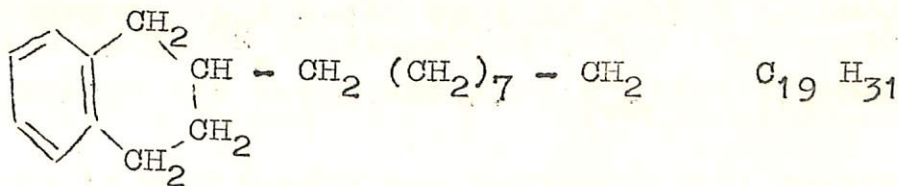
Comme nous l'avons déjà dit, l'analyse par familles d'hydrocarbures fournit des résultats précis en cas de benzines et des résultats bien approximatifs en cas de kérosènes. On ne peut pas appliquer cette méthode à l'analyse des fractions d'huile. Cela tient à la composition chimique très complexe de ces fractions. Plus la température d'ébullition d'une fraction pétrolière est élevée, plus sa composition est complexe. Les fractions pétrolières aux températures d'ébullition élevées peuvent contenir des hydrocarbures, dont les molécules renferment en même temps un noyau aromatique un noyau naphénique et une longue chaîne paraffinique. A quel famille d'hydrocarbures faut-il rapporter un tel hydrocarbure ?

Même dans le cas des hydrocarbures ayant le noyau benzénique et une longue chaîne latérale paraffinique il est difficile de d'assimiler cet hydrocarbure aux hydrocarbures aromatiques du fait que ses propriétés physico-chimiques ressemblent beaucoup à celles des hydrocarbures paraffiniques, en raison de sa longue chaîne latérale. C'est pourquoi pour l'analyse des huiles pétrolières on emploie une méthode d'analyse spéciale dite l'analyse par structure.

#### L'analyse par structure.

Le but de l'analyse par structure consiste à déterminer le pourcentage en groupes structuraux entrant dans la composition d'une molécule hypothétique dite "moyenne" qui correspond à la masse moléculaire d'huile; c'est-à-dire, à déterminer le pourcentage de l'huile en atomes de carbone constituant les noyaux aromatiques (% C<sub>A</sub>) les noyaux naphéniques (% C<sub>N</sub>), les chaînes paraffiniques (% C<sub>P</sub>). A l'aide de cette méthode on détermine également le nombre de noyaux contenus dans une huile. Supposons, que nous avons une fraction pétrolière dont la masse moléculaire et la composition correspondent au

β - nonyltétéaline qui joue dans ce cas le rôle d'un hydro-



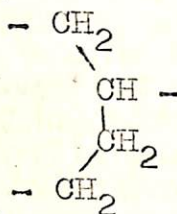
carbure "moyen" pour cette fraction. Cet hydrocarbure contient en même temps le radical aromatique



6 atomes de carbone

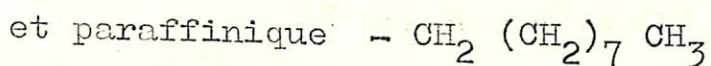


naphténique



4 atomes de carbone

et paraffinique



9 atomes de carbone

Il en résulte que le pourcentage en atomes de carbone constituant le noyau atomatique

$$\% C_A = \frac{4}{19} \cdot 100 = 31,5 \%$$

en atomes de carbone constituant le noyau naphténique

$$\% C_N = \frac{4}{19} \cdot 100 = 21 \%$$

en atomes de carbone constituant la chaîne paraffinique

$$\% C_P = \frac{9}{19} \cdot 100 = 47,5 \%$$

Il existe plusieurs méthodes d'analyse par structure mais la plus simple et la plus commode parmi elles est la méthode n-d-u. D'après cette méthode, qui a été proposée par le savant Hollandais Tadéma, il faut déterminer exactement l'indice de réfraction  $n_D^{20}$ , la densité  $d_4^{20}$  et la masse moléculaire d'une fraction à analyser (pour des huiles visqueuses t de l'analyse est de 30°)

La composition par structure est calculée à l'aide des équations spéciales ou nomogrammes.

Tadéma a découvert une corrélation linéaire entre la composition d'une huile et les constantes de cette huile:

$$\% C = a \cdot \Delta d + b \Delta n + \frac{C}{M}$$

$$K = a' M \Delta d + b' M \Delta n + \frac{C'}{M}$$



% C - pourcentage en atomes de carbone constituant un groupe de structure quelconque.

K - nombre de noyaux (aromatiques ou naphténiques ou le nombre total des noyaux) contenus dans la molécule "moyenne".

a, b, c, a', b', c'; - constantes

d - différence entre la densité d'une huile et la densité d'un hydrocarbure paraffinique hypothétique à chaîne droite, à nombre d'atomes de carbone tendant à l'infini et à l'état liquide.

n - différence correspondante pour l'indice de réfraction.

Ces équations ont été déduites en admettant que tous les noyaux entrant dans la composition des huiles sont noyaux hexagonaux et s'il y a plus d'un noyaux dans la molécule, les noyaux sont cata-condensés \*.

Pour l'hydrocarbure paraffinique hypothétique ont été choisies les constantes suivantes :

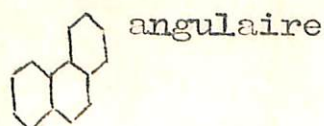
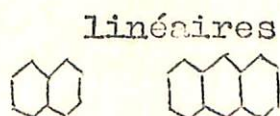
$$n_D^{20} = 1,4750 \quad ; \quad n_D^{70} = 1,4600$$

$$d_4^{20} = 0,8510 \quad ; \quad d_4^{70} = 0,8280$$

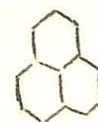
La composition d'huile est calculée à l'aide des formules écrites ci-dessous.

La composition des structures d'une huile peut être déterminée à l'aide des nonogrammes spéciaux (fig 12-15). Cette méthode n'est valable que pour des huiles contenant plus de 2% de soufre, de 0,5 % d'azote, de 0,5 % d'oxygène et ne contenant pas d'oléfines.

\*)



cata-condensés



péry -  
-condensé



FORMULES POUR LA METHODE n - d - M.

L'analyse à 20°		L'analyse à 70°	
On calcule		On calcule	
$V = 2,51 (n - 1,4750) - (d - 0,8510)$ $n = (d - 0,8510) - 1,11 (n - 1,4750)$		$x = 2,42 (n - 1,4600) - (d - 0,8280)$ $y = (d - 0,8280) - 1,11 (n - 1,4600)$	
% C <sub>A</sub>	si $V > 0$ % C <sub>A</sub> = $430 V + 3660 \frac{1}{M}$	% C <sub>A</sub>	si $X > 0$ % C <sub>A</sub> = $410 x + 3660 \frac{1}{M}$
	si $V \leq 0$ C <sub>A</sub> = $670 V + 3660 \frac{1}{M}$		si $X \leq 0$ C <sub>A</sub> = $720 x + 3660 \frac{1}{M}$
% C <sub>noyaux</sub>	si $w > 0$ C <sub>n</sub> = $820 n - 35 - 10000 \frac{1}{M}$	% C <sub>noyaux</sub>	si $y > 0$ C <sub>n</sub> = $775 y - 35 + 11500 \frac{1}{M}$
	si $w \leq 0$ C <sub>n</sub> = $1440 w - 35 + 10600 \frac{1}{M}$		si $y \leq 0$ C <sub>n</sub> = $1400 g - 35 + 12100 \frac{1}{M}$
% C <sub>N</sub>	% C <sub>N</sub> = % C <sub>n</sub> - % C <sub>A</sub>	% C <sub>N</sub>	% C <sub>N</sub> = % C <sub>n</sub> - % C <sub>A</sub>
% C <sub>p</sub>	% C <sub>p</sub> = 100 - % C <sub>n</sub>	% C <sub>p</sub>	% C <sub>p</sub> = 100 - % C <sub>n</sub>
K <sub>A</sub>	si $V > 0$ K <sub>A</sub> = $0,44 + 0,055 M V$	K <sub>A</sub>	si $X > 0$ K <sub>A</sub> = $0,41 + 0,055 M x$
	si $V \leq 0$ K <sub>A</sub> = $0,44 + 0,080 M V$		si $X \leq 0$ K <sub>A</sub> = $0,41 + 0,080 M x$
K <sub>tota1</sub>	si $w > 0$ K <sub>t</sub> = $1,33 + 0,146 M (w - 0,0055)$	K <sub>tota1</sub>	si $y > 0$ K <sub>t</sub> = $1,55 + 0,146 (y - 0,0055)$
	si $w \leq 0$ K <sub>t</sub> = $1,33 + 0,180 M (w - 0,0055)$		si $y \leq 0$ K <sub>t</sub> = $1,55 + 0,180 M (y - 0,0055)$
K <sub>N</sub>	K <sub>N</sub> = K <sub>t</sub> - K <sub>A</sub>	K <sub>N</sub>	K <sub>N</sub> = K <sub>t</sub> - K <sub>A</sub>

Remarque: S - teneur en soufre



## CHAPITRE V. COMPOSITION CHIMIQUE DES FRACTIONS DU PETROLE.

La composition chimique des fractions différentes du pétrole est examinée dans un différent degré. Les fractions d'essence sont étudiées d'une façon détaillée; on a déterminé la composition par famille d'hydrocarbures et même la composition en hydrocarbures individuels d'un nombre considérable des essences légères des pétroles différents.

Récemment, à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse on a isolé et identifié tous les hydrocarbures entrant dans la composition de certaines essences bouillant jusqu'à 150°.

Les fractions d'essence bouillant jusqu'à 200° et les fractions de kérosène sont moins étudiées. Quant aux fractions supérieures, nos connaissances sur leur composition sont très restreintes.

### Essence straight-run.

Les essences straight-run sont composés d'hydrocarbures de trois types : aromatiques, naphéniques, paraffiniques. Elles ne contiennent pratiquement pas d'oléfinés. Le nombre total d'hydrocarbures individuels constituant les essences n'est pas grand en comparaison avec le nombre d'isomères théoriquement possibles. Le nombre d'hydrocarbures isomériques théoriquement possibles dans une fraction d'essence au point final d'ébullition de 150° peut être jusqu'à 500 .

En effet il a été établi que dans n'importe quelle essence le nombre d'hydrocarbures constituants est de l'ordre de 30° à 40° .

Ainsi 75% de l'essence de la région de Ponka (USA) bouillant entre 55° et 145° sont constitués par 31 hydrocarbures.

Les hydrocarbures paraffiniques sont représentés dans les essences par les structures peu ramifiées. (des hydrocarbures normaux, des hydrocarbures à carbone tertiaire)? Des hydrocarbures à carbone quaternaire sont presque absents dans les essences. La teneur en hydrocarbures paraffiniques des essences est à peu près de 20° à 70% selon le type des essences (paraffinique, naphénique etc).



Les hydrocarbures naphténiques, sont représentés par des dérivés de cyclopentane et de cyclohexane mono-, di et trisubstitué; avec cela des dérivés de cyclohexane prédominant souvent. La teneur en naphténes des essences varie à peu près de 15% à 70 %.

Dans les essences se trouvent habituellement des hydrocarbures benzéniques suivant : benzène, toluène, méthylbenzènes di, triméthylbenzènes; éthylbenzène, méthyléthylbenzènes, propylbenzène, isopropylbenzènes.

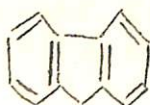
La teneur en hydrocarbure aromatiques des essences est à peu près de 3 à 40%. Lors du passage des fractions inférieures aux fractions supérieures des essences la teneur en hydrocarbures aromatiques s'accroît tandis que la teneur en hydrocarbures paraffiniques décroît.

#### Kérosène et gaz-oils.

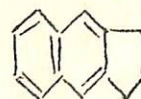
Les fractions de kérosène et de gaz-oil contiennent à côté des paraffines; des naphténes monocycliques et des aromatiques monocycliques, des hydrocarbures bicycliques aromatiques et naphténiques et des hydrocarbures naphténo-aromatiques. Le nombre d'isomères théoriquement possibles de ces hydrocarbures est énorme. C'est pourquoi l'analyse par hydrocarbures individuels des kérosènes et des gaz-oils est pratiquement impossible.

Cependant, on a isolé de certaines fractions de kérosène et de gaz-oil et on a identifié quelques hydrocarbures individuels ce qui permet de se faire une idée des structures des hydrocarbures constituant ces fractions. Ce sont les hydrocarbures suivant :

- 1.- hydrocarbures paraffiniques normaux. Par exemple, on a isolé 5 paraffines normales de dodécane  $C_{12}H_{26}$  à l'heptadécane  $C_{17}H_{36}$  à parti des pétroles différents.
- 2.- tous les tetraméthylbenzènes; naphthalène et ses homologues (méthyl-naphthalènes, diméthyl-naphthalènes, triméthyl-naphthalènes, tetraméthyl-naphthalènes, diméthylisopropyl-naphthalènes) acénaphène et cyclopentanonaphthalène



acénaphène

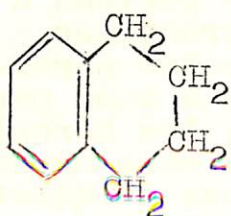


cyclopentanonaphthalène.

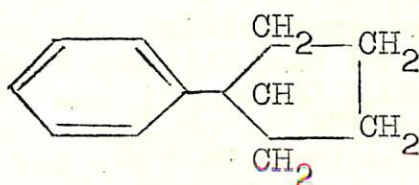


3.- tétraline et ses homologues

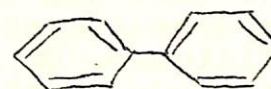
4.- hydrocarbures polycycliques à noyaux non-condensés (phénylcyclopentane); diphényl, 3 - méthyldiphényl.



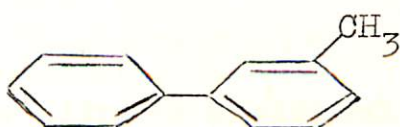
tétraline



phénylcyclopentane

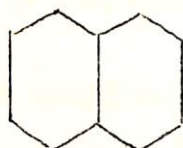


diphényl

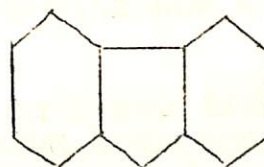


3 - méthyldiphényl

décaline et ses homologues (méthyl - diméthyl et triméthyl-décaines); perhydroacénaphène



décaline



perhydroacénaphène

La composition par familles d'hydrocarbures des kérosènes et des gaz-oils peut être déterminée à l'aide de la méthode de points d'aniline et à l'aide de la méthode d'adsorption. Par l'adsorption on peut déterminer séparément la teneur en mélange "paraffines-naphtènes"; en trois groupes d'hydrocarbures aromatiques (légers, moyens, lourds) et en substances résineuses.

On distingue trois groupes d'hydrocarbures aromatiques d'après leurs indices de réfraction.

- 1) hydrocarbures "légers" (nonocycliques), indices de réfraction est jusqu'à 1,5300.
- 2) hydrocarbures "moyens" (bicycliques), indices de réfraction est de 1,5300 à 1,5900
- 3) hydrocarbures "lourds" (polycycliques) indices de réfraction est plus que 1,5900



Les plus importantes données sur la composition chimique des kérosènes et des gaz-oils, qui ont permis d'évaluer leurs caractéristiques d'exploitation, ont été obtenues grâce à la méthode n-D-M.

C'est au moyen de cette méthode que l'on est parvenu à établir que dans la composition des kérosènes entrent les hydrocarbures mono et bicycliques à chaînes latérales paraffiniques. On a établi également que les kérosènes à base paraffinique contiennent 70% de chaînes paraffiniques, les kérosènes à base naphénique - jusqu'à 55%, les kérosènes à base asphaltiques (aromatique) jusqu'à 50%. Il est à noter que l'indice de cétane des kérosènes et des gaz-oils dépend de cette teneur. Plus cette dernière est élevée, plus grand est l'indice de cétane.

#### Fractions d'huile.

La composition chimique des fractions d'huile est exclusivement complexe. La méthode la plus fréquemment utilisée pour l'analyse des huiles qui permet de caractériser une fraction d'huile du point de vue de sa composition chimique est la méthode d'analyse par groupes structuraux (l'analyse par structure).

A l'aide de cette méthode et des méthodes d'analyse physico-chimiques (distillation sous vide, chromatographie d'adsorption, absorption, formation des complexes, diffusion thermique etc) on peut avoir une idée de la composition chimique d'une fraction d'huile.

Il a été établi que dans la composition des huiles raffinées entrent les hydrocarbures suivants :

- 1) homologue du benzène, de naphthalène, du phénanthrène à chaînes paraffiniques longues.
- 2) hydrocarbures naphéniques mono-bi et tricycliques à chaînes paraffiniques.
- 3) hydrocarbures naphéno-aromatiques à 2 ou 3 noyaux dans la molécule et à chaîne paraffiniques.

A la différence des huiles raffinées, les fractions d'huile obtenues par suite de distillation du pétrole contiennent de la paraffine, des hydrocarbures polycycliques à nombre de noyaux supérieur à 3, des substances résineuses et des composés sulfurés.



## CHAPITRE VI. LES BASES CHIMIQUES DES PROCEDES THERMIQUES ET THERMO-CATALY- TIQUES DU TRAITEMENT DU PETROLE.

Les procédés thermiques et thermo-catalytiques de transformation des produits pétroliers jouent un rôle prédominant dans l'industrie du raffinage.

Ce sont les procédés de cracking thermique et catalytique, de pyrolyse, de reforming, de cokéfaction etc...

Le mot "cracking" est un mot anglais qui signifie désagrégation. En principe un procédé de cracking consiste à décomposer les molécules des produits pétroliers lourds afin d'obtenir les produits plus légers et les gaz riches en oléfines.

Si la décomposition n'est effectuée que sous l'action de la chaleur, le procédé est appelé cracking thermique ou pyrolyse. Le procédé de cracking sous l'action de la chaleur et d'un catalyseur est appelé cracking catalytique.

Considérons d'abord les caractéristiques principales des procédés thermiques du traitement du pétrole.

### § 1.- PROCEDES THERMIQUES.

Dans l'industrie de raffinage existent les procédés suivants :

#### 1.- Procédés sous pression élevée.

Cracking léger. est effectué à 470 - 480° et sous pression de 20 à 25 atmosphères. La charge est le mazout. On obtient de l'essence (10% des produits formés) et une fraction large qui sert de charge pour cracking thermique profond.

Cracking profond. est effectué à 500 - 520° et sous pression jusqu'à 50 atm. Le rendement en essence à indice d'octane de 70 est de 50%.

#### 2.- Procédés sous pression basse.

Cracking en phase de vapeur est effectué à des températures de 550 à 600° et sous pression de 1 à 5 atm.



En tant que charge on emploie des gaz-oils. On obtient 50% d'essence de 20 à 35% de gaz riches en oléfines (jusqu'à 45%).

Pyrolyse est effectué à des températures de 670 à 750° et sous pression atmosphérique. La charge est des kérosènes. On obtient 45% de gaz et 50% de résine légère qui contient du benzène, du toluène, des xylènes du naphthalène, du phénol et de l'anthracène.

Cokéfraction. La charge est des résindus lourds. L'intervalle de température utilisé habituellement est de 510° à 550°. On obtient du distillant qui sert de charge pour le cracking catalytique et du coke sans cendre.

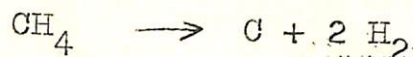
Considérons maintenant quelles sont les transformations possibles des hydrocarbures entrant dans la composition des charges pour le cracking thermique.

#### Cracking thermique des hydrocarbures individuels.

Paraffines. L'hydrocarbure paraffinique le plus stable est le méthane. L'énergie libre de la formation du méthane à partir des éléments est plus basse que celles de tous les autres hydrocarbures paraffiniques.

A la température de 25° (298°K)  $\Delta Z_{CH_4} = -12140$  cal/mole.

L'énergie libre de l'inverse réaction c'est-à-dire, de la réaction de décomposition du méthane.



est de même valeur mais à signe contraire :

$$+ 12,140 \text{ cal/mole}$$

Par conséquent la décomposition du méthane est thermodynamiquement impossible à 25°C.

Si on considère le pentane  $C_5H_{12}$ , son énergie libre de la formation à partir des éléments est de  $-1960$  cal/mole et celle de la décomposition est respectivement de  $+1960$  cal/mole. Donc, le pentane est moins stable que le méthane.

L'énergie libre dépend de la température conformément à l'équation suivante :

$$\Delta Z = A + BT \quad (1)$$



En connaissant les valeurs de  $\Delta Z$  pour deux températures on peut calculer les coefficients A et B. Ainsi, pour le méthane  $\Delta Z_{298^\circ K} = -12140$  cal/mole et  $\Delta Z_{700^\circ K} = -3050$  cal/mole;

donc,

$$\Delta Z_{298} = A + B \cdot 298^\circ$$

$$\Delta Z_{700} = A + B \cdot 700^\circ$$

d'où

$$B = \frac{\Delta Z_{700} - \Delta Z_{298}}{700 - 298} = \frac{-3050 - (-12140)}{402} = 22,6$$

En utilisant l'équation (1) on peut calculer A.

$$\Delta Z_{700} = A + 22,6 \cdot 700^\circ :$$

d'où

$$A = \Delta Z_{700} - 22,6 \cdot 700 = -3050 - 15820 = -18870$$

Alors l'équation (1) pour le méthane prend la forme suivante :

$$\Delta Z_{CH_4} = -18870 + 22,6 T \quad (2)$$

D'après cette équation on peut calculer la température à laquelle la décomposition du méthane devient possible.

En supposant que  $\Delta Z_{CH_4} = 0$ , on trouve T

$$0 = -18870 + 22,6 T$$

d'où

$$T = \frac{+18870}{22,6} \simeq 835^\circ K$$

Par conséquent à des températures supérieures à  $835^\circ K$  ( $562^\circ C$ ) la décomposition du méthane est possible.

Cependant le méthane ne se décompose qu'avec une vitesse considérable à la température de  $900^\circ$  à  $1400^\circ$ . Le méthane se décompose complètement et si le temps de contact est extrêmement court on peut parvenir à isoler, à côté de l'hydrogène et du noir de carbone, l'éthylène et l'acétylène.

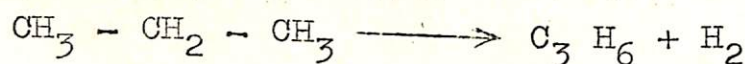


L'éthane est moins stable que le méthane. La <sup>de</sup> composition visible a lieu au-dessus de 500°. A 800° l'éthane se décompose avec une vitesse considérable. La réaction principale lors de sa décomposition est celle de deshydrogénation :



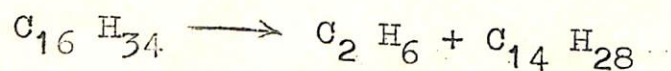
Cependant la rupture de la liaison C-C a lieu.

Le propane se décompose plus facilement que l'éthane (la décomposition visible s'effectue au dessus de 450°) :



Les butanes se décomposent visiblement au-dessus de 430° de la même façon que le propane, c'est-à-dire que la deshydrogénation se produit en même temps que la rupture des liaisons C-C.

Quant aux autres hydrocarbures paraffiniques le rapport entre ces deux réactions dépend de leur masse moléculaire : plus cette dernière est élevée, moins est le rôle de la réaction de deshydrogénation. Ainsi, les paraffines à masse moléculaire élevée ne subissent que la réaction de cracking. Le cracking s'effectue de manière que la rupture de liaison C-C ait lieu au bout de la molécule avec la formation des homologues légers du méthane et les oléfines relativement lourdes qui sont les oléfines -  $\alpha$ .

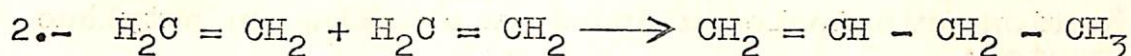
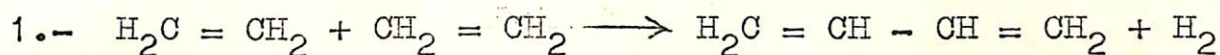


#### Hydrocarbures non-saturés.

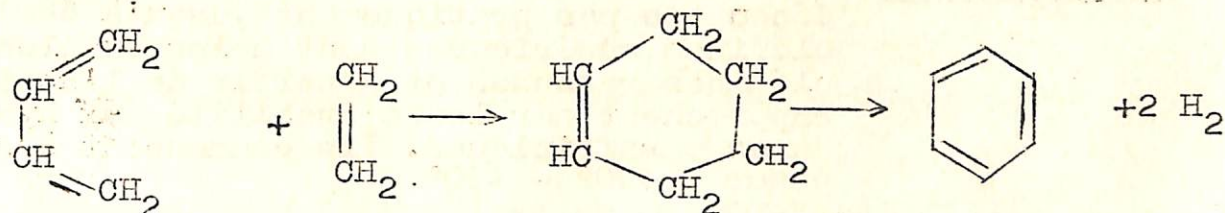
Les oléfines sont plus stable que les paraffines. Lors du cracking des oléfines les réactions de décomposition ont lieu en même temps que celles de la polymérisation. Du fait que la liaison double (C = C) est plus solide que la liaison (C - C) cette dernière se rompt en première lieu (l'énergie de double liaison est de 123 kcal/mole, celle de liaison simple est de 71,1 kcal/mole). Les réactions de polymérisation et de condensation sont théoriquement possible jusqu'à 550°.



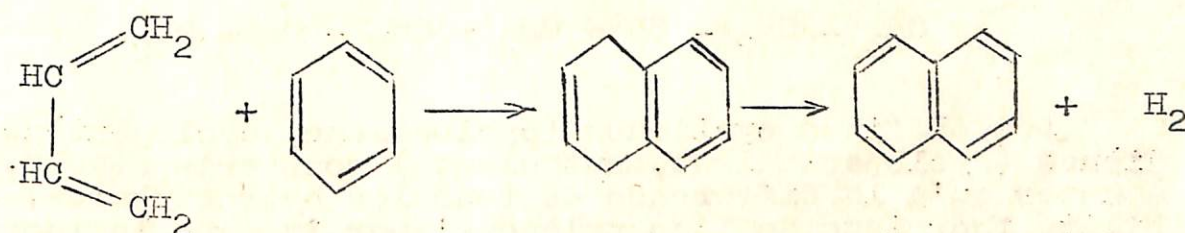
L'oléfine la plus stable est l'éthylène; la transformation visible à lieu à des températures au-dessus de 600° et s'effectue dans deux sens principaux :



Le butadiène formé peut réagir avec l'éthylène et d'autres oléfines pour former le benzène et d'autres hydrocarbures aromatiques :



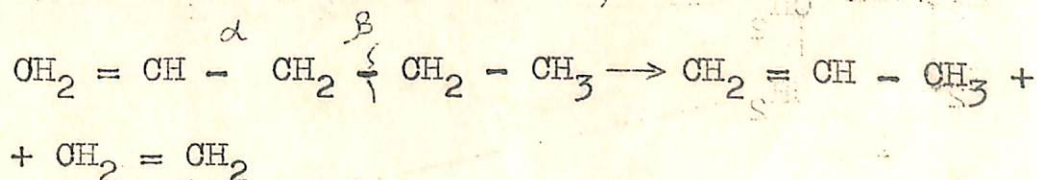
ou



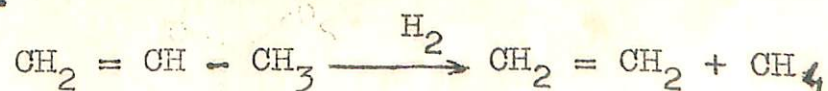
A 700° la rupture de double liaison de l'éthylène est possible.

### Propylène et butylène.

Jusqu'à la température de 550° ces hydrocarbures se polymérisent. Au-dessus de 550° ils commencent à se décomposer visiblement. Les liaisons simples se rompent en premier lieu, surtout les liaisons situées dans la position  $\beta$  par rapport à la double liaison.

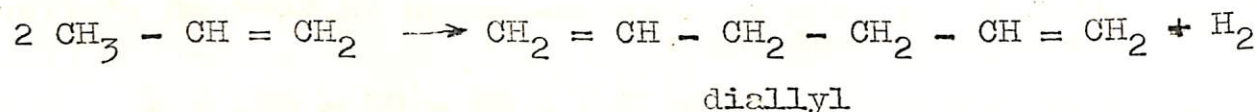


Le propylène se transforme en éthylène et méthane en présence d'hydrogène.

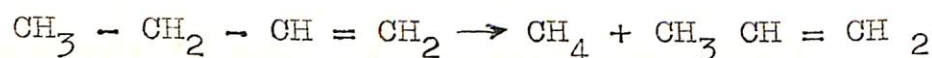




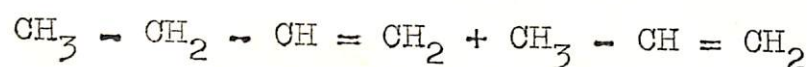
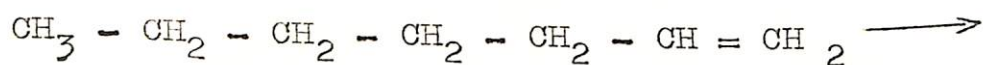
L'hydrogène nécessaire pour cette réaction est fourni par la réaction suivante :



La réaction principale au cours du cracking du butylène est la suivante :



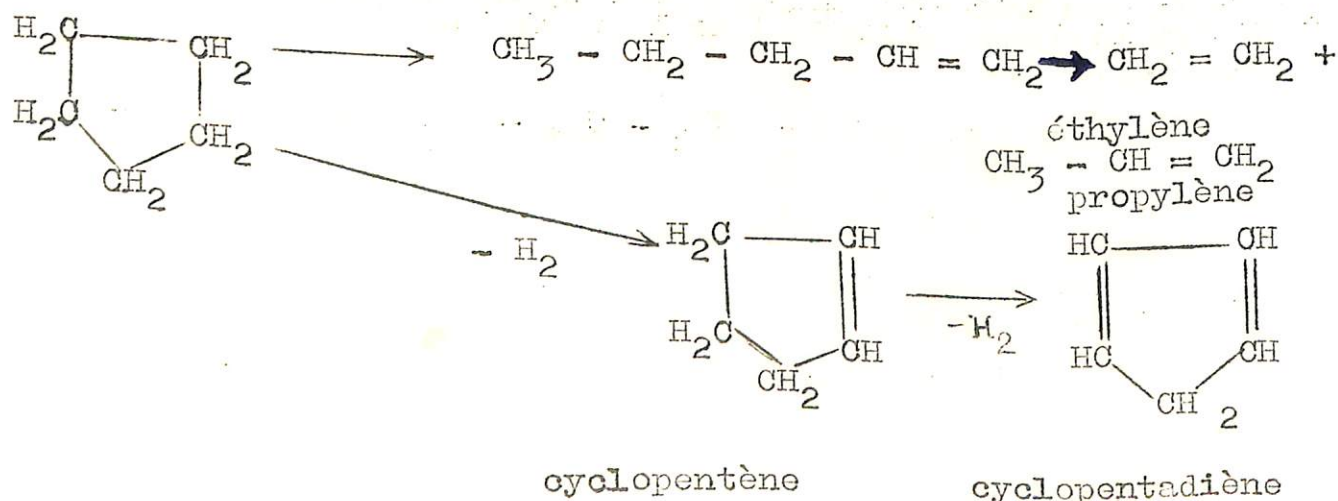
L'isobutylène est plus stable que les butylènes; il ne se décompose pas pratiquement jusqu'à 600°. Des oléfines supérieures sont moins stables que des oléfines gazeuses et à partir de l'heptène se rapprochent par leurs stabilité aux hydrocarbures paraffiniques. Ils commencent à se décomposer à 430° - 450°.



Les oléfines cycliques (cyclohexène, cyclopentène) et diènes (cyclopentadiène, butadiène) sont très stables. Il est à noter qu'à la différence de tous les hydrocarbures, la stabilité thermique de l'acétylène s'accroît avec la température.

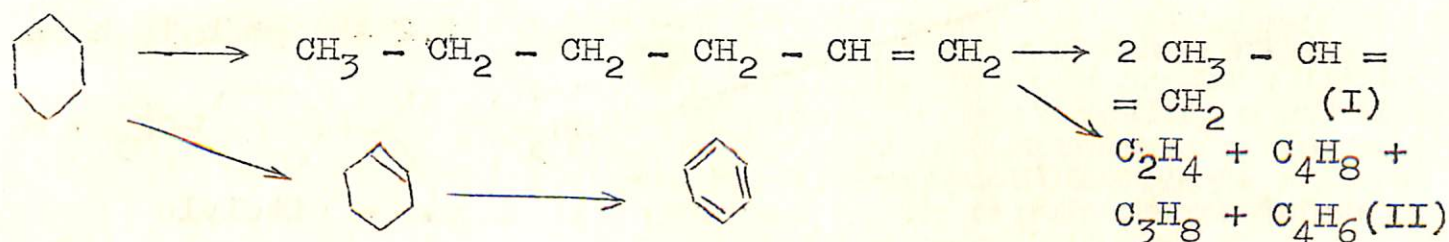
Ainsi à 298 °k (25°c) l'énergie libre de la formation de l'acétylène à partir des éléments  $\Delta Z = 50$  kcal/mole et à 1500°k (1227°)  $\Delta Z = 34,4$  kcal/mole.

Naphtènes. Ces hydrocarbures sont plus stables que les paraffines. Le cyclopentane commence à se décomposer au-dessus de 600° d'après le schéma suivant :

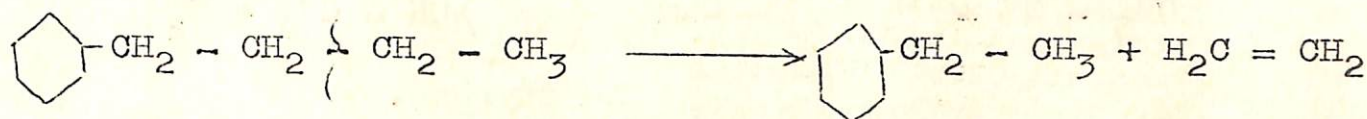




Le cyclohexane se décompose aussi au-dessus de 600° d'après le même schéma

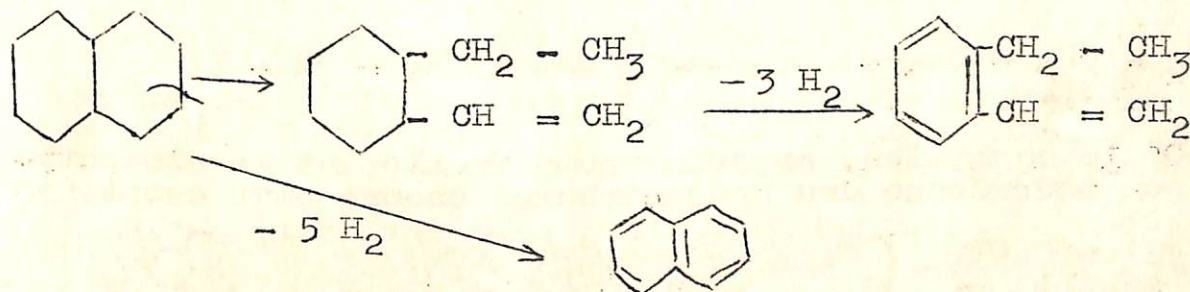


Les naphthènes à chaînes latérales longues se décomposent à 430°, avec cela les chaînes latérales se décomposent en tout premier lieu :



A des températures plus élevées se rompt le noyau.

Les naphthènes bicycliques, par exemple la décaline, peuvent se transformer d'après les schémas suivants :



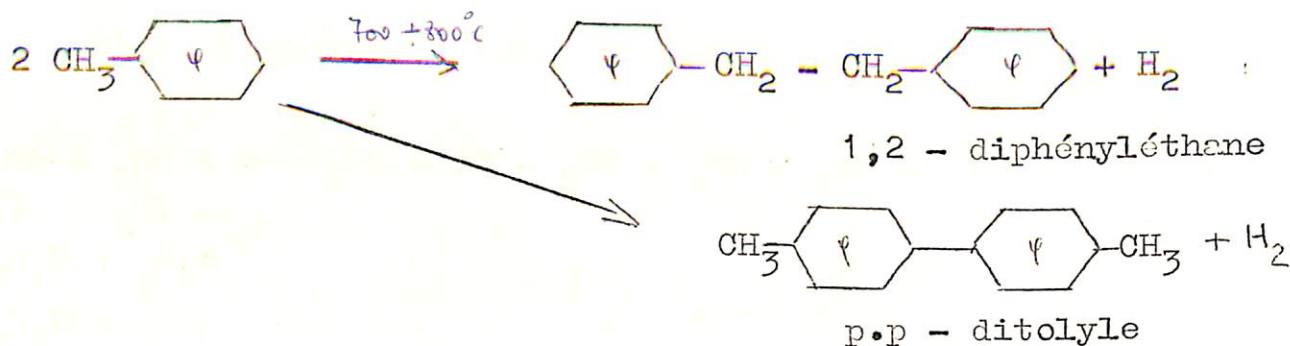
### Hydrocarbures aromatiques.

Après l'acétylène le benzène est le plus stable de tous les autres hydrocarbures. Cela tient à ce que la molécule du benzène contient un système de double liaisons conjuguées. C'est pourquoi le noyau benzénique est un noyau très stable, il ne se rompt pas sous l'action de la température même élevée. A 700 - 750° le benzène subit la rupture des liaisons C - H avec la formation du diphenyle

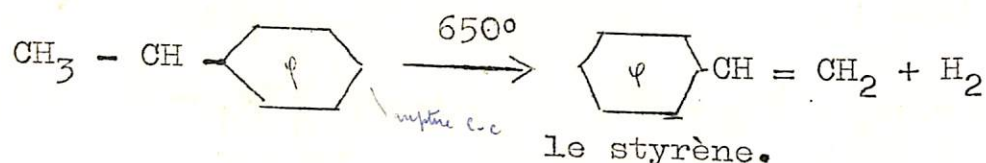


Le toluène est moins stable que le benzène. Il se décompose en deux sens :

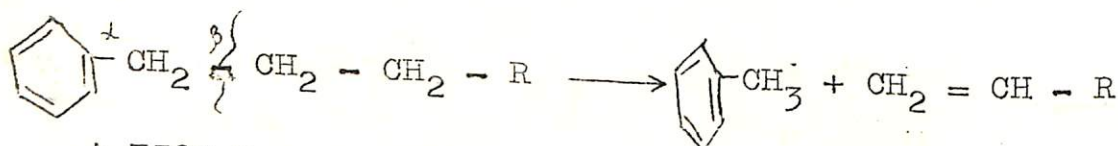




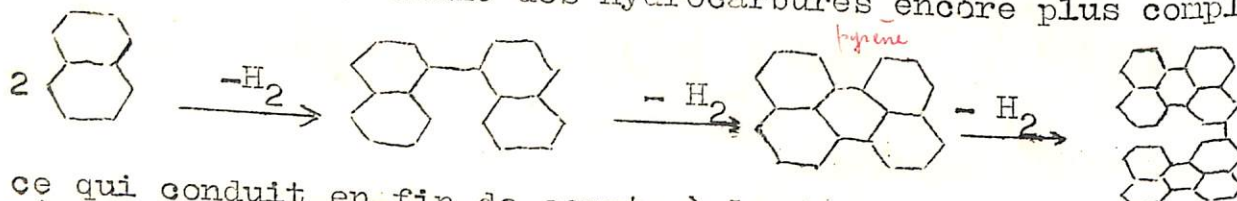
La réaction principale que subit l'éthylbenzène est la suivante :



Les homologues de benzène à chaîne latérales longues subissent le cracking déjà à 450°. La rupture des chaînes latérales s'effectue tout d'abord. La liaison située dans la position β par rapport au noyau se rompt en premier lieu :



A 750° le naphthalène se transforme facilement en dinaphtylène qui à son tour donne des hydrocarbures encore plus complexes



ce qui conduit en fin de compte à la formation du "coke". De la même façon l'autracène et le phénanthrène se transforment facilement en "coke".

*à côté de ces composés de molécules polymériques les complexes.*

### Chimie des procédés différents du cracking thermique et de pyrolyse

#### Cracking léger.

La charge est le mazout qui contient les substances à des masses moléculaires élevées : paraffines, naphthènes, aromatiques (bitricycliques à chaîne latérales), substances résineuses.

Au cours de ce procédé il se produit la décomposition des paraffines et des chaînes latérales des aromatiques et des naphthènes, des substances résineuses se désagrègent très facilement.



Sous l'action de la température et de la pression élevée les oléfines se polymérisent et avec la participation des diènes et des aromatiques polycycliques ces polymères contribuent à la formation du "coke".

Cracking profond. La charge est le gaz oil. Il s'effectue des transformations suivantes : desintégration profonde des paraffines et des chaînes latérales paraffiniques; la destruction partielle des cycles naphténiques (surtout dans le cas des naphténes polycycliques) la polymérisation des oléfines et la formation du "coke".

Cracking sous pression basse (cracking en phase de vapeur)

La charge est le gaz-oil. Les réactions suivantes ont lieu: la destruction considérable des paraffines; des chaînes paraffiniques. Une destruction partielle des noyaux naphténiques; dans un degré considérable il se produit la déshydrogénation des dérivés de cyclohexane avec la formation des hydrocarbures aromatiques et dans un moindre degré la synthèse diénique. Il n'y a pas de polymérisation des oléfines, mais la condensation des aromatiques qui conduit à la formation du "coke" a lieu.

Pyrolyse.

La charge est kérosène. Il se produit la destruction des paraffines, des chaînes paraffiniques; des noyaux naphténiques, d'où une formation intense des aromatiques par la déshydrogénation des dérivés de cyclohexane et par la synthèse diénique.

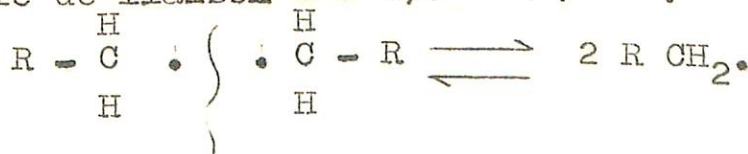
La condensation des aromatiques polycycliques se produit dans une proportion considérable. La composition des produits de pyrolyse dépend dans un moindre degré de la composition de la charge du fait que lors du procédé de pyrolyse il se produit pas seulement la décomposition mais en même temps la synthèse.

Mécanisme du cracking thermique

A présent il est universellement reconnu que le cracking thermique des hydrocarbures se passe d'après le mécanisme radical "en chaîne."

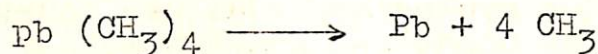
Ce mécanisme a été proposé pour la première fois par le chimiste américain Raisen.

Sous l'action de la température élevée il se produit d'abord la destruction de la molécule d'hydrocarbure sur une liaison C - C (La destruction sur une liaison C - H s'effectue plus difficilement du fait que l'énergie de liaison C - H est plus grande que celle de liaison C - C).

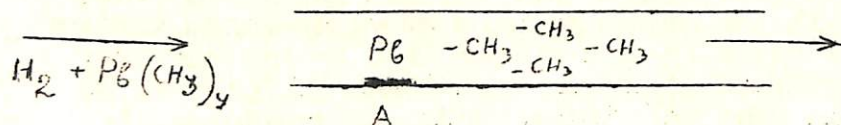




L'existence des radicaux libres a été expérimentalement confirmée par des travaux de Gonberg et Paneth. Gonberg a prouvé l'existence de complexes radicaux aromatiques. Paneth a découvert le plus simple des radicaux aliphatique - le méthyle - en décomposant le plomb tetranéthyle

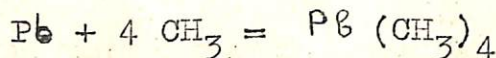


Paneth a réussi à déterminer la durée de vie du méthyle et de l'éthyle. Il a fait passer à travers un tube en quartz les vapeurs de plomb tetranéthyle avec un courant d'hydrogène. Il a chauffé le tube dans un endroit (A) et constaté la formation d'un miroir de plomb.



Le plomb tetranéthyle se décomposait à l'endroit A, le plomb couvrait le tube dans le même endroit et les méthyles étaient entraînés par l'hydrogène.

Si on mettait à la voie des radicaux un autre miroir de plomb (B), celui-ci disparaissait vite en raison de la réaction suivante :



Mais si la distance entre A et B était tellement grande que les radicaux libres avait le temps de se recombinaer et de former les molécules :



le miroir B ne disparaissait pas. En connaissant cette distance, la vitesse moyenne de l'hydrogène on pouvait calculer le temps de vie du radical libre. Paneth a trouvé que ce temps pour le méthyle est de 0,002 sec.

Des radicaux, formés au cours du cracking thermique, possèdent une grande activité et ils peuvent subir des transformations suivantes :

#### 1. - Addition de deux radicaux.









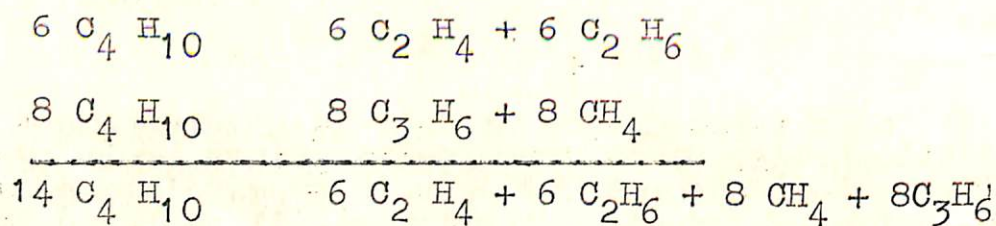
La molécule de butane renferme 6 atomes d'hydrogène primaire et 4 atomes secondaire. La probabilité de l'élimination d'un atome d'hydrogène primaire est égale au produit du nombre d'atomes d'hydrogène primaire par la vitesse relative de l'élimination de ce type d'atomes (sens N 1)

$$6 \times 1 = 6$$

En appliquant les mêmes raisonnements, on trouve pour le sens N 2:

$$4 \times 2 = 8$$

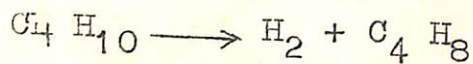
Donc, 14 moles de butane se décomposent de sorte que 6 moles se transforment suivant le sens N 1 et 8 moles suivant le sens N2.



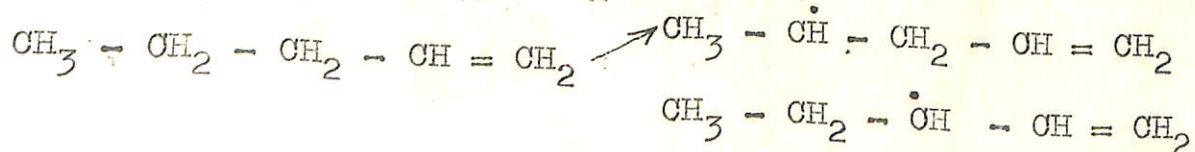
Si on calcule le pourcentage molaire du mélange de gaz obtenu, on le trouve comme suit :

l'éthane	-	21,6 %.
l'éthylène	-	21,6
le méthane	-	28,4 %.
le propane	-	28,4 %.

Cette composition calculée théoriquement coïncide assez bien avec celle trouvée par voie expérimentale. La différence entre les données expérimentales et théoriques est conditionnée par la réaction de deshydrogénation du butane qui a lieu dans une moindre proportion :



Au cours du cracking thermique les oléfines peuvent se transformer en radicaux soit par suite de la rupture de la liaison C - C soit par suite de l'élimination des atomes d'hydrogène actifs liés aux atomes de carbone  $\alpha$  ou  $\beta$





§ 2.- PROCEDES THERMO-CATALYTIQUES DU TRAITEMENT DES FRACTIONS PETROLIERES.

Procédés principaux de ce type sont les suivants :

- 1.- Cracking catalytique.
- 2.- Réforming catalytique.

Le réforming catalytique sera considéré dans un autres chapitre .

Cracking catalytique \* La création du procédé de cracking catalytique a été conditionnée par la nécessité d'atténuer les conditions du cracking des produits pétroliers (diminuer les températures et les pressions et d'améliorer le rendement en essences et leur qualité). Les catalyseurs permettent à une température égale la transformation plus profonde des produits pétroliers dans un sens voulu.

Le catalyseur de cracking le plus actif est le chlorure d'aluminium. Pour la première fois, le cracking en présence d' $AlCl_3$ , a été observé par le savant russe Goustavson. Sous l'action du chlorure d'aluminium, le cracking des hydrocarbures commence à se produire même à 150 - 200°. à 300° le cracking s'effectue avec une vitesse élevée.

Les produits du cracking en présence de ce catalyseur sont une essence à haut indice d'octane et un gaz riche en isobutane et le "coke". Cependant ce procédé n'a pas été appliqué dans l'industrie à cause de la consommation élevée de chlorure d'aluminium et de la formation de chlorure d'hydrogène très corrosif.

A présent on utilise en tant que catalyseurs de cracking des catalyseurs aluminosilicates. Ces derniers sont moins actifs que le chlorure d'aluminium mais ils possèdent une stabilité thermique et mécanique très élevée et ils peuvent être facilement régénérés (réactivés) \*) par combustion du coke déposé sur leur surface.

Considétons maintenant la nature chimique de l'aluminosilicate. L'aluminosilicate est un produit de la réaction entre le gel de l'acide silicique et le gel d'hydroxyde d'aluminium qui se présente sous forme d'un réseau à trois dimensions de l'acide polysilicique dont une partie des atomes de silicium est remplacée par les atomes d'aluminium.

---

\*) Au cours du cracking le catalyseur se recouvre de matière carbonneuses dites "coke" qui diminuent son activité.



Approxinativement, un aluminosilicate peut être considéré comme constitué par l'alumine  $Al_2O_3$  et par la silice qui sont liées chimiquement. Ni l'oxyde d'aluminium ni l'oxyde de silicium séparément ne possèdent pas l'activité catalytique, mais la moindre quantité l'une dans l'autre provoque une augmentation considérable de l'activité.

L'aluminosilicate synthétique dont la teneur en oxyde d'aluminium est de 30% possède la plus grande activité.

On fabrique des catalyseurs aluminosilicates soit synthétiquement à partir du gel d'acide silicique et du gel d'hydroxyde d'aluminium soit à partir des argiles naturelles à la suite de leur traitement par des acides forts afin d'éliminer des oxydes de  $F_2$ ,  $Mg$ ,  $Ca$  et d'autres.

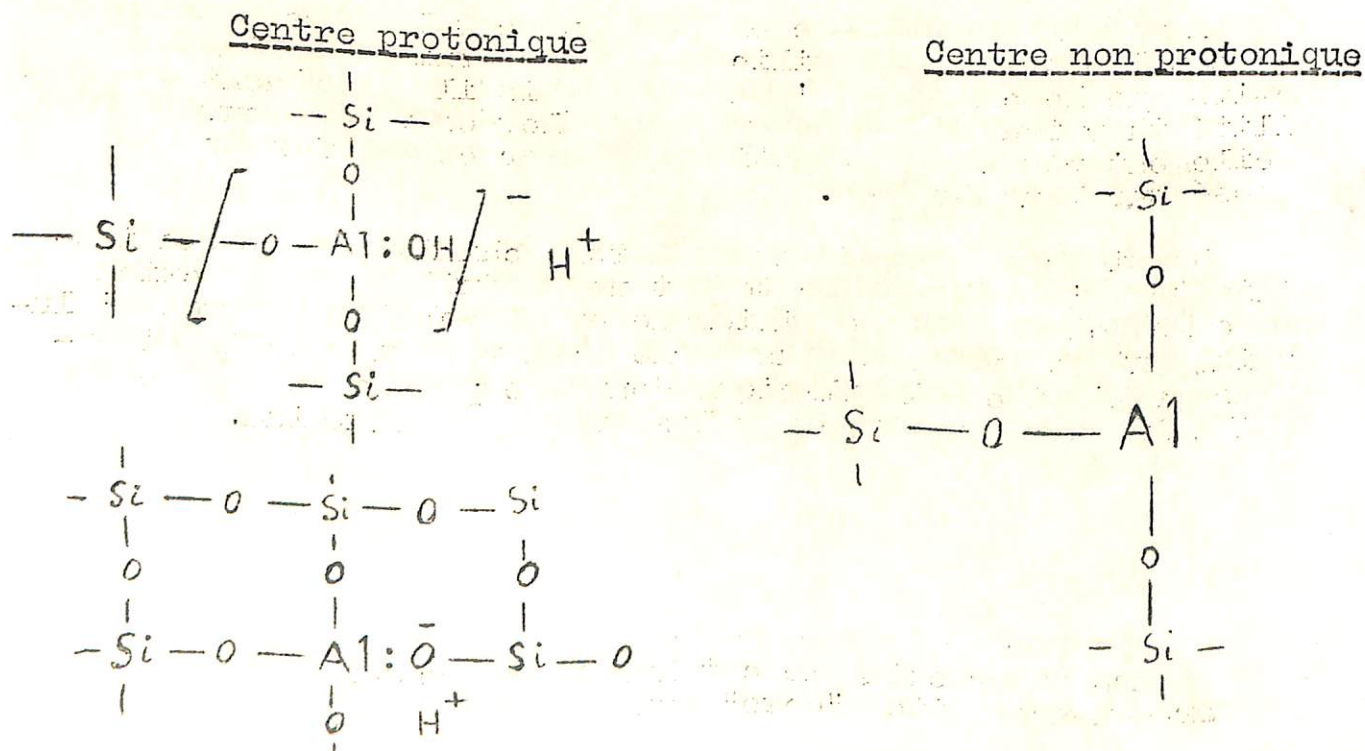
La plupart des catalyseurs synthétiques industriels contiennent de 10 à 15 % d' $Al_2O_3$  et de 85 à 90 % de  $SiO_2$ . A part l'oxyde d'aluminium et le silicium ces catalyseurs renferment de l'eau incluse chimiquement dans le réseau cristallin et l'eau physiquement adsorbée par la surface.

L'eau chimiquement liée joue un grand rôle dans le procédé de catalyse. Si l'on élimine toute l'eau d'un échantillon du catalyseur (en le chauffant jusqu'à  $1000^\circ$ ) ce catalyseur perd complètement son activité.

L'eau physiquement adsorbée sur la surface du catalyseur diminue son activité. C'est pourquoi, avant l'utilisation, on calcine des catalyseurs pendant plusieurs heures à  $500 - 600^\circ$  afin d'éliminer un excès d'eau adsorbée physiquement.

Les catalyseurs aluminosilicates sont des acides faibles qui peuvent être titrés par des bases organiques (par exemple par le butylamine).

Conformément aux idées modernes, il existe sur la surface des catalyseurs aluminosilicates deux types de centres catalytiques : centre protoniques et centre non protoniques; dans le centre actif de chaque type entre obligatoirement l'atome d'aluminium.





Dans les centres protoniques la fonction catalytique est attribuée au proton  $H^+$ , dans les centres non protonique - à l'atome d'aluminium qui est comme le proton capable d'accepter un doublet électrique.

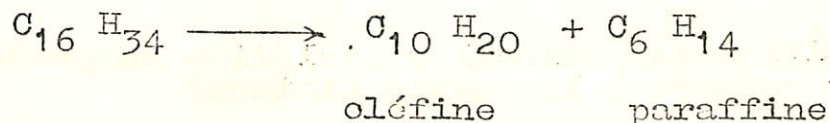
Dans l'industrie le procédé de cracking catalytique est effectué à une température de l'ordre de  $480^\circ$  et sous la pression atmosphérique.

En tant que charge on utilise le kérosène ou le gaz-oil, et on obtient habituellement une essence à raison de 40 - 47% (l'indice d'octane est de 80 et plus), un gaz-oil à raison de 40 - 45% (qui sert de combustible pour les moteurs diesels ou de charge pour le cracking thermique) et jusqu'à 15 % de gaz contenant 20% d'isobutane. La composition par familles d'hydrocarbures des essences de cracking catalytique est à peu près la suivante (aromatiques - 15%; oléfines - 13 %; naphtènes - 23%; paraffines - 44%).

#### Chimisme du cracking catalytique des hydrocarbures individuels

Paraffines. Le cracking des paraffines à  $500^\circ$  se passe avec une vitesse 45 à 60 fois plus grande que celle du cracking thermique.

La régularité générale du chimisme du cracking catalytique des paraffines est la même que celle du chimisme du cracking thermique, c'est-à-dire, une molécule d'hydrocarbure paraffinique se transforme en une molécule d'hydrocarbure paraffinique et en une molécule d'hydrocarbure éthylénique.



Mais à la différence du cracking thermique où l'endroit de la rupture de molécule porte un caractère fortuit, au cours du cracking catalytique il se rompt des liaisons rapprochées au centre de la molécule. A la différence du cracking thermique les produits du cracking catalytique contiennent beaucoup d'isoparaffines, ce qui s'explique par la réaction d'isomérisation.

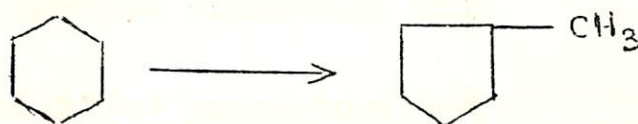
Les isoparaffines se craquent avec une vitesse plus élevée, que celle des paraffines à chaîne droite. La vitesse du cracking des paraffines augmente avec leur masse moléculaire.





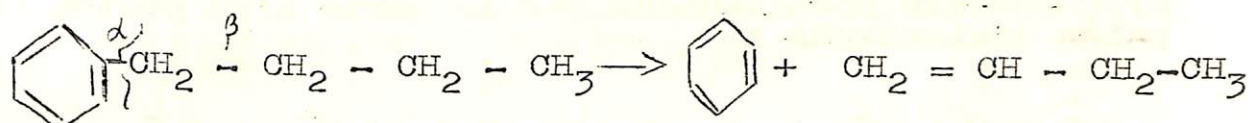


A côté de la décomposition à lieu la réaction d'isomérisation des naphtènes cyclohexaniques en naphtènes cyclopentaniques :

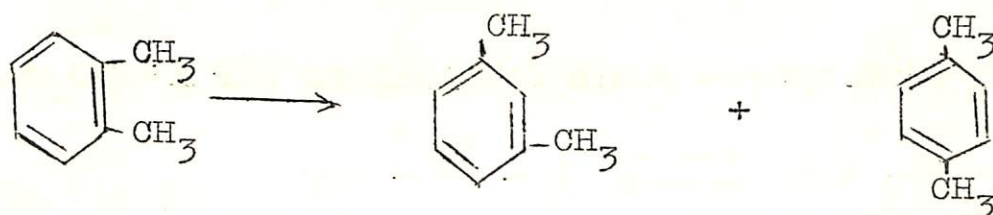


Les naphtènes cyclohexaniques se déshydrogènent et se transforment en aromatiques.

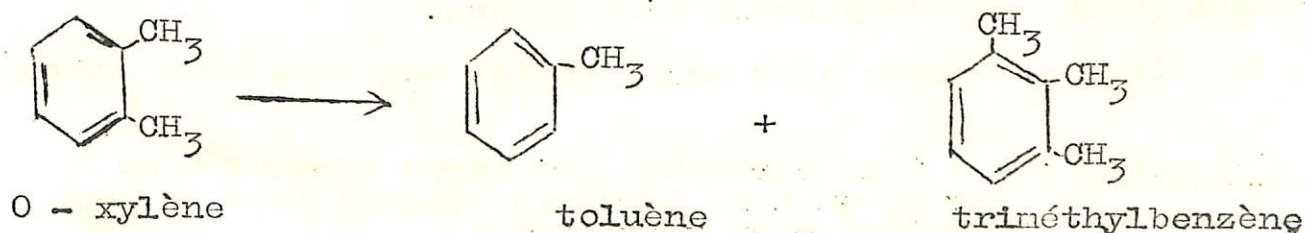
Aromatiques . Au cours du cracking catalytique les alcoylbenzènes se transforment en benzène et en oléfines (c'est la liaison  $\alpha$  qui se rompt tandis qu'au cours du cracking thermique c'est la liaison  $\beta$



Les dialcoylbenzènes s'isomérisent :



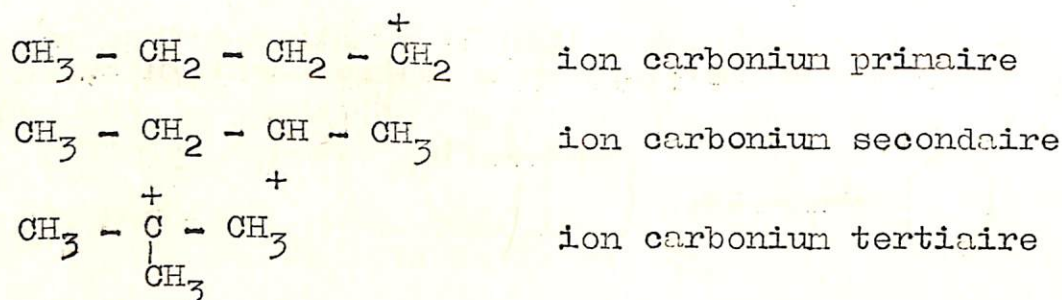
et subissent une réaction conjuguée d'aldéylation - désaldéylation.



### Mécanisme du cracking catalytique

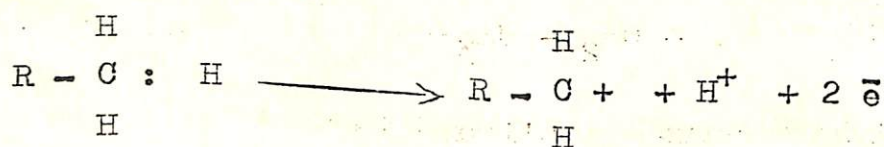
Lors du cracking catalytique les réactions s'effectuent par le mécanisme d'ion carbonium. L'ion carbonium est un ion d'hydrocarbure positif dont la charge est située sur l'atome de carbone. Les ions carbonium sont divisés en primaires, secondaires et tertiaires :



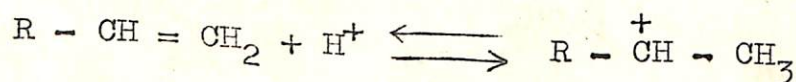


L'ion carbonium tertiaire est le plus stable des tous les ions carbonium, du fait que la charge positive de cet ion est neutralisée partiellement grâce au voisinage de trois radicaux - CH<sub>3</sub> qui sont des donneurs d'électrons plus forts que d'autres radicaux d'hydrocarbures.

Les ions carbonium peuvent se former soit à partir d'un hydrocarbure paraffinique par la perte d'un proton et d'une paire d'électrons :



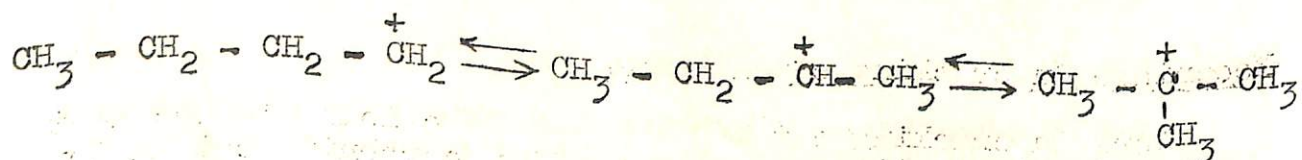
Soit à partir d'un hydrocarbure éthylénique par l'addition d'un proton.



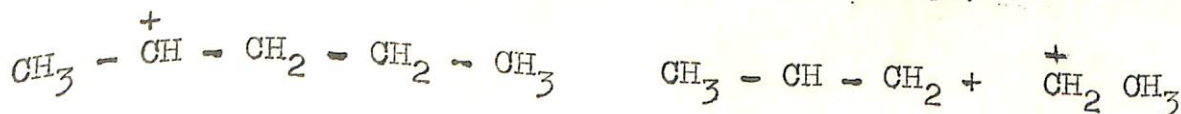
Les ions carbonium possèdent une très grande activité chimique du fait que l'atome de carbone positivement chargé tend à capter une paire d'électron. En d'autres termes, les ions carbonium sont des accapareurs d'électrons.

Les ions carbonium sont susceptibles aux réactions suivantes:

Isonérisation : Les ions carbonium primaires tendent à se transformer en ions carbonium secondaires et ses derniers - en tertiaires.

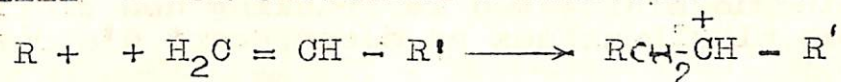


Décomposition. L'ion carbonium se décompose par la liaison (par rapport au carbone chargé).

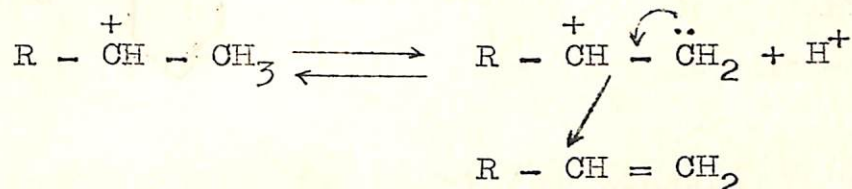




Addition. L'ion carbonium s'additionne à la double liaison :



Stabilisation. L'ion carbonium se stabilise par la perte d'un proton et se transforme en oléfine.



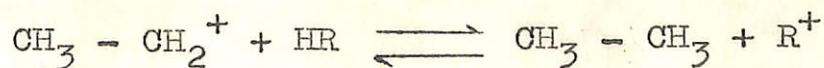
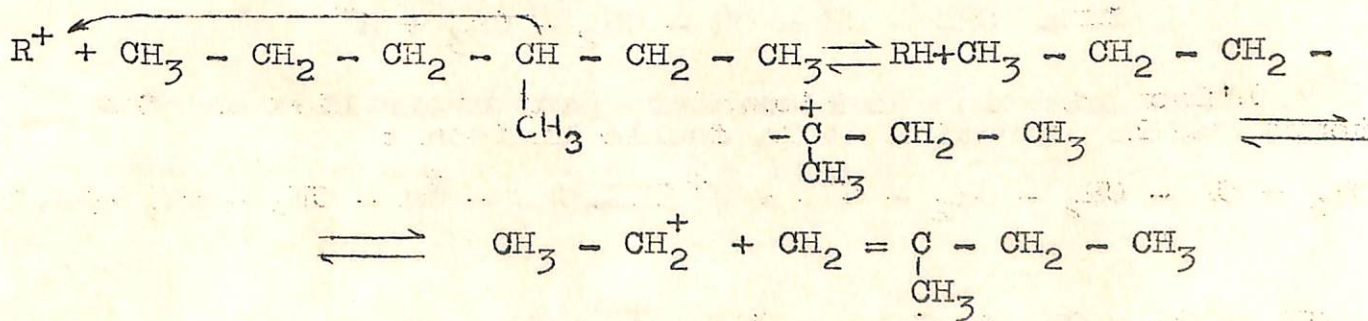
La formation d'ion carbonium au cours du cracking catalytique s'effectue par le mécanisme suivant : d'abord il se produit la décomposition purement thermique de certaines molécules de la charge et il se forme des oléfines.

Les oléfines formées donnent naissance aux ions carbonium ce qui accélère la réaction de cracking les centaines de mille fois.

Ce mécanisme a été prouvé expérimentalement : on a trouvé que les hydrocarbures paraffiniques d'une pureté extrêmement élevée, se décomposent à une température donnée avec une très faible vitesse, tandis qu'en présence de traces d'oléfines la réaction s'accélère énormément.

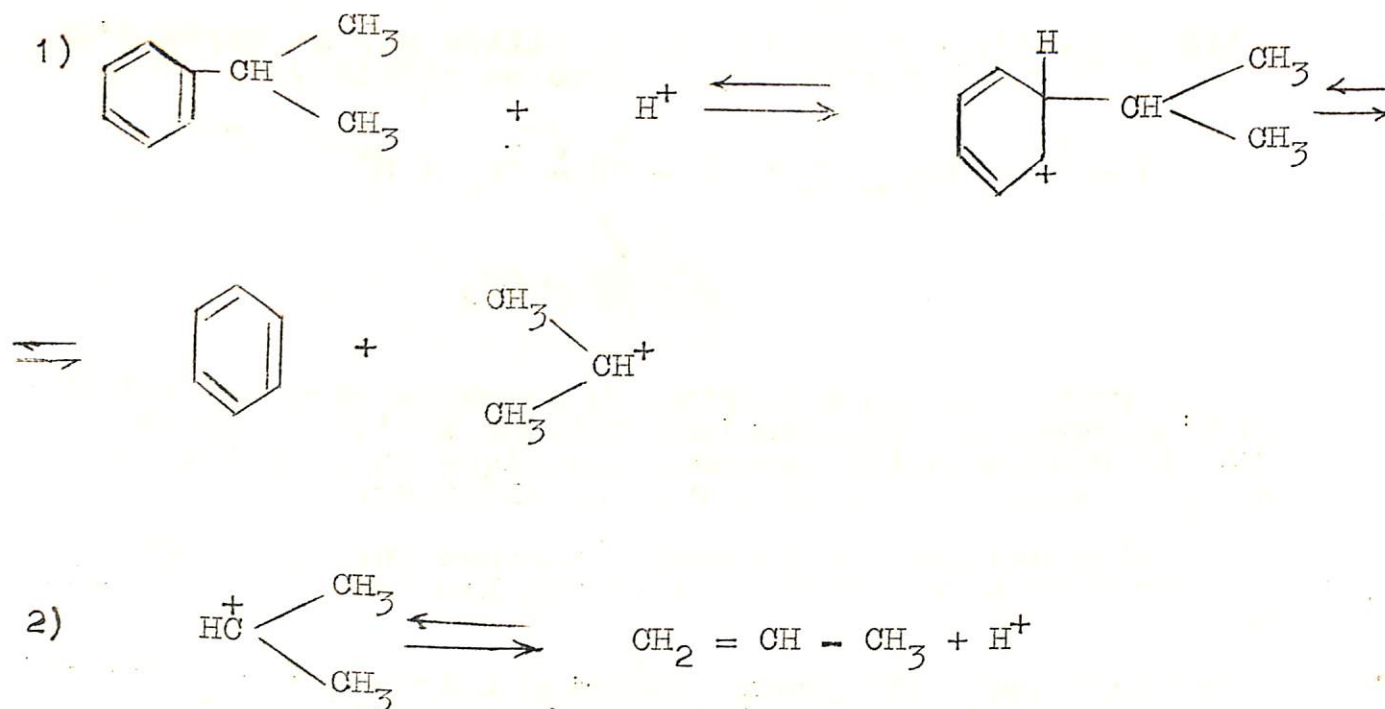
Considérons maintenant le mécanisme de principales réactions ayant lieu lors du cracking catalytique.

#### Décomposition des hydrocarbures.

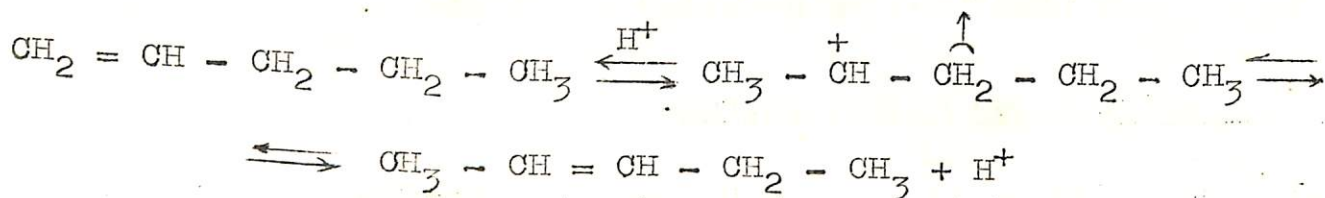




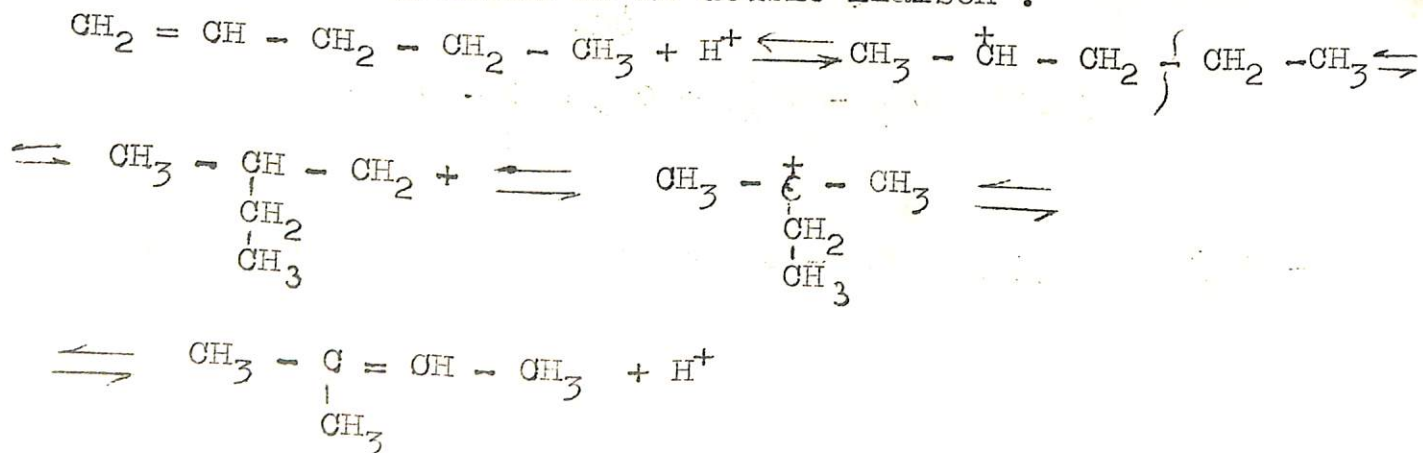
D'une façon analogue s'effectue le cracking des oléfines et des naphthènes. Des alkylbenzènes se décomposent d'après le schéma ci-dessous :



Isonérisation. La migration de la double liaison des oléfines s'effectue d'après le schéma suivant :

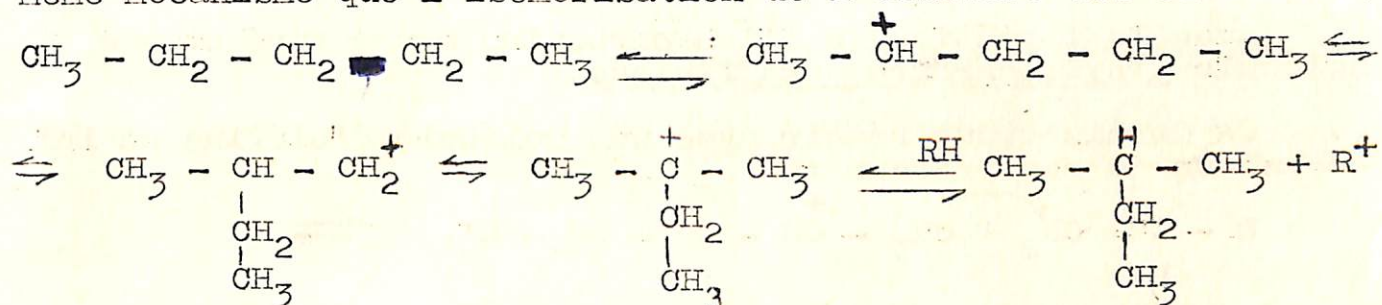


L'isonérisation de l'ossature peut avoir lieu en même temps que la migration de la double liaison :

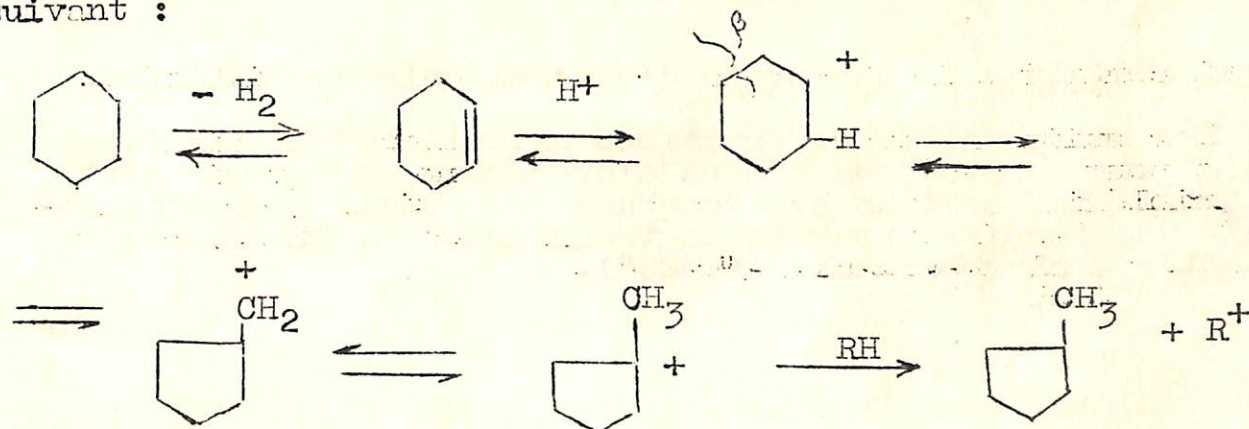




L'isomérisation des hydrocarbures paraffiniques obéit au même mécanisme que l'isomérisation de l'ossature des oléfines :

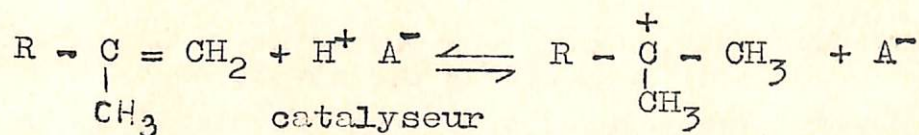


L'isomérisation des naftènes s'effectue par le mécanisme suivant :

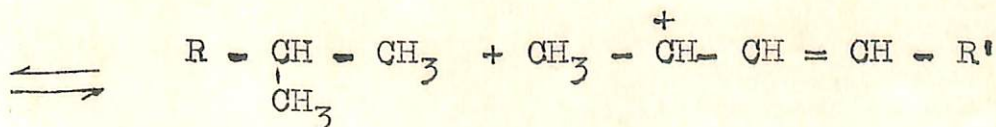
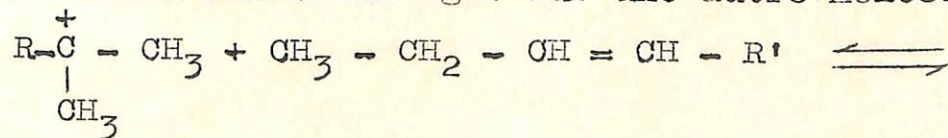


### Réaction conjuguée d'hydrodés-hydropolymérisation.

D'abord il se forme l'ion carbonium à partir d'une oléfine et d'un proton du catalyseur acide.



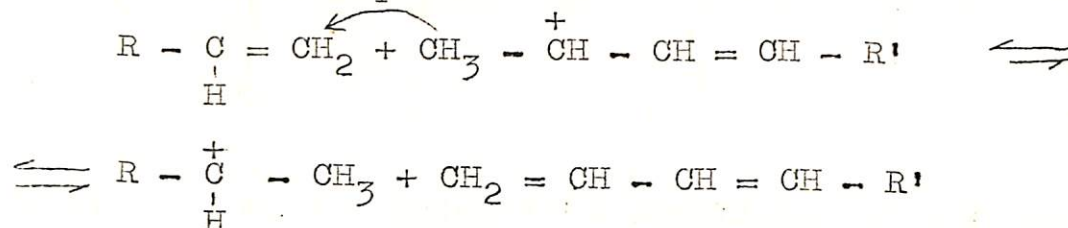
Ensuite l'ion carbonium agit sur une autre molécule d'oléfine





Avec la formation de l'ion carbonium non saturé et une molécule d'hydrocarbure paraffinique.

Ce dernier peut réagir avec une molécule d'oléfine en lui cédant un de ces protons :



ce qui conduit à la formation d'une molécule de dioléfine.

Par suite des transformations ultérieures la dioléfine formée peut perdre deux atomes d'hydrogène et devenir soit une trioléfine soit un hydrocarbure aromatique (par cyclisation). Ces derniers peuvent se transformer en fin de compte en matières carbonneuses ("coke").



## CHAPITRE VII.-

### PROCEDES DE SYNTHESE DES COMBUSTIBLES, DES LUBRIFIANTS ET D'AUTRES PRODUITS CHIMIQUES UTILISES POUR L'AMELIORATION DES CARACTERISTIQUES D'EXPLOITATION DES PRODUITS PETROLIERS FINIS.

L'évolution de la technique moderne émet de sévères exigences aux produits pétroliers : les indices d'octane élevés pour les essences, des stabilités thermiques et antioxydantes, une capacité de graissage, des indices de viscosité et d'autres caractéristiques très élevées pour les lubrifiants.

Il est à noter que les produits pétroliers (essences et lubrifiants) provenant directement du pétrole ne peuvent pas souvent satisfaire à ces exigences. C'est pourquoi, il a été mis en œuvre dans l'industrie pétrolière des procédés spéciaux pour la fabrication des combustibles, des lubrifiants synthétiques de plus haute qualité que ceux provenant directement du pétrole ainsi que des additifs aux combustibles et aux lubrifiants pétroliers afin d'améliorer leurs caractéristiques d'exploitation.

#### § 1. Obtention des combustibles et des hydrocarbures aromatiques par procédé de réforming catalytique.

Il convient d'entendre par procédé de réforming, le processus de transformation des hydrocarbures d'une fraction d'essence à la suite duquel l'indice d'octane de cette fraction augmente considérablement.

Par suite du réforming catalytique, on obtient des essences aux indices d'octane élevés (85 à 95).

Il y a plusieurs types de réforming catalytique :

1. Platforming : En tant que catalyseurs, on utilise : le platine sur l'alumino-silicate et le platine sur l'alumine activée par l'acide fluorhydrique (la teneur en platine est de 0,3 à 0,8%). Conditions : température de 440 - 510°, pression de l'hydrogène de 14 à 40 atm .
2. Hydroforming: Catalyseurs : trioxyde de molybdène sur support d'alumine. Conditions : température de 470° à 540°, pression de l'hydrogène de 10 à 14 atm.
3. Hyperforming: Catalyseur : l'oxyde de chrome et trioxyde de molybdène sur support d'alumine. Conditions : température de 470° à 485°; pression de l'hydrogène - 28 atm.



Les produits de réformage catalytique sont utilisés en tant que composants à haut indice d'octane des combustibles pour moteur et en tant que matières premières pour la fabrication des hydrocarbures aromatiques.

# CHIMISME ET MECANISME DES REACTIONS PRINCIPALES AYANT LIEU LORS DU REFORMING CATALYTIQUE.

Par suite du réformage catalytique, la composition de la charge change considérablement (table n° 11 ).

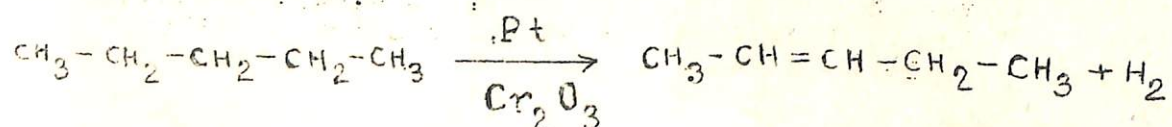
Table n° 11 .

Hydrocarbures	Teneur, % en volume	
	de la charge	des produits de reforming
Aromatiques	10	50
Naphténiques	40	4
Isoparaffines	15	28
Paraffines	35	18

Ce changement de composition de la charge est conditionné par les réactions suivantes :

## 1. Isomérisation des paraffines.

Par suite de cette réaction il se produit <sup>l'augmentation de</sup> l'indice d'octane des essences. L'isomérisation des paraffines s'effectue par l'intermédiaire de la formation des oléfines, qui se forment sur les centres de déshydrogénation du catalyseur.

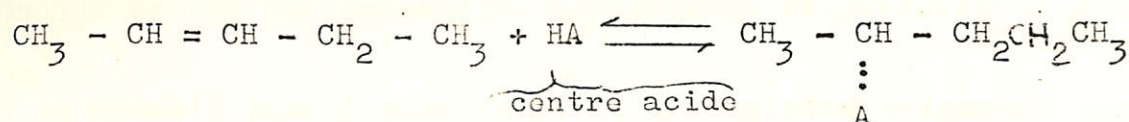


Les oléfines formées s'adsorbent sur les centres acides du catalyseur (\*).

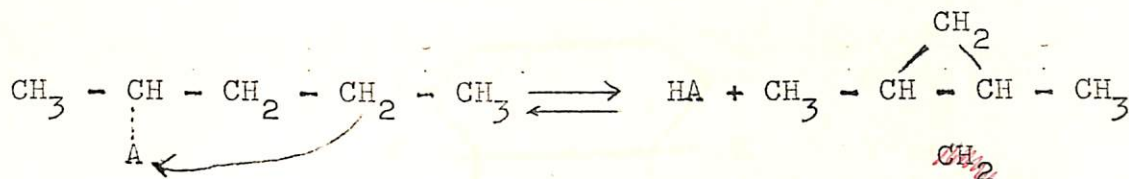
---

(\*) Les catalyseurs de réformage sont bifonctionnels : ils renferment en même temps les centres catalytiques acides et les centres catalytiques de déshydrogénation.

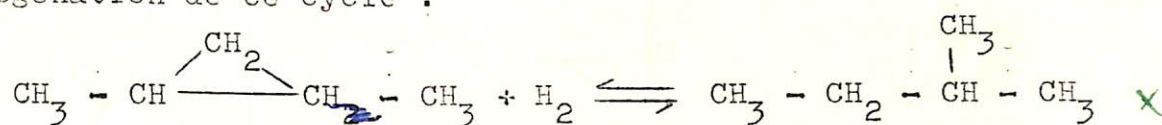




Ensuite s'effectue l'élimination de la molécule d'oléfine adsorbée avec la formation du cycle trigonal.



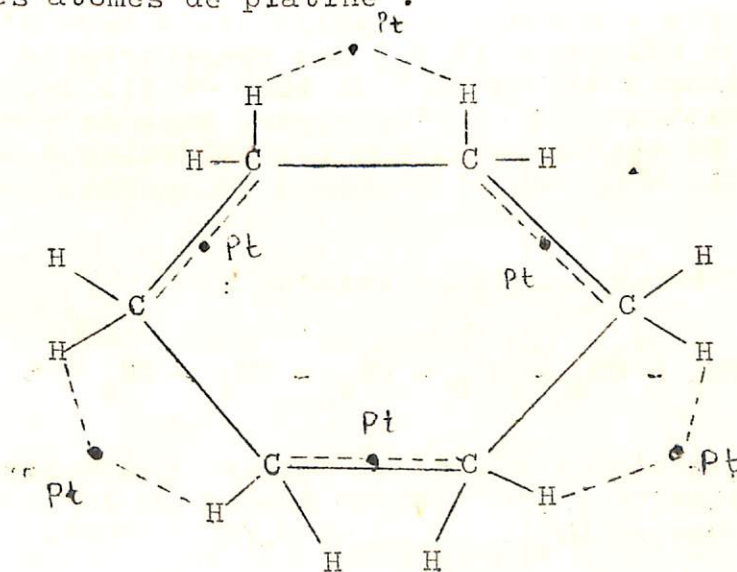
et l'hydrogénation de ce cycle :



## 2. Déshydrogénation des naphthènes cyclohexaniques.

Cette réaction s'effectue par le mécanisme sextuor (si le catalyseur est à base de platine) et par le mécanisme de double (en cas de catalyseur à base de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MoO<sub>3</sub>).

Un centre catalytique de platine est formé de 6 atomes de platine situés de telle façon que 6 atomes de carbone du cyclohexane sont adsorbés par 3 atomes de platine et 6 atomes d'hydrogène sont adsorbés par 3 autres atomes de platine :



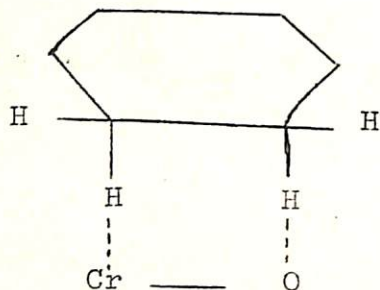
La rupture de 6 liaisons C - H et la formation de 3 molécules d'hydrogène et 3 liaisons C = C avec la désorption ultérieure de la molécule de benzène formé font partie du processus catalytique de



déshydrogénation du cyclohexane en benzène sur un catalyseur à base de platine.

Un centre catalytique du catalyseur à base d'oxyde de chrome est constitué par un atome de chrome et un atome d'oxygène.

L'adsorption du cyclohexane sur ce centre catalytique peut être représentée par le schéma suivant :

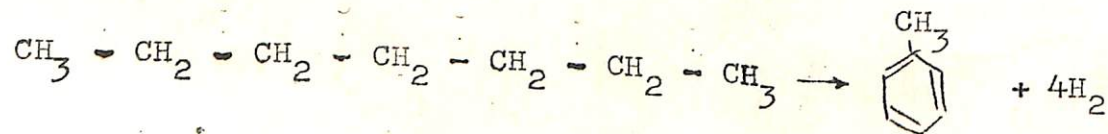


La rupture de 2 liaisons C - H et la formation d'une liaison C = C et d'une molécule d'hydrogène représentent le premier acte du processus catalytique de transformation du cyclohexane en benzène sur un catalyseur à base d'oxyde de chrome ou de molybdène. De la même façon des dérivés d'alkyl du benzène se déshydrogènent (à part 1,1 - dialkylcyclohexanes)

### 3. Réaction de déshydrocyclisation des hydrocarbures paraffiniques.

Cette réaction conduit à la formation des aromatiques. Elle a été découverte par les savants russes Moldavski et Kamouchev en 1935. Ceux-ci ont fait passer à travers des catalyseurs à base d'oxyde de chrome ou de sulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) des hydrocarbures paraffiniques liquides à des températures au dessus de  $400^\circ$  et ils ont obtenu, des hydrocarbures aromatiques et de l'hydrogène dans de grandes proportions. Les savants se sont aperçus que les molécules des aromatiques obtenus comprennent le même nombre d'atomes de carbone que les molécules des paraffines.

Or, l'héptane se transformait en toluène :



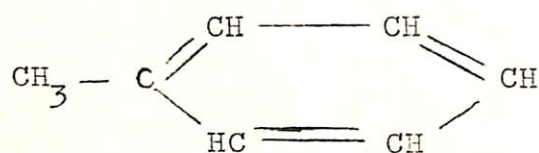
Un peu plus tard, cette réaction fut exercée par Kazanski et Platé en présence de platine à  $300^\circ$  et par Karjev et ses collaborateurs sur un catalyseur composé de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à  $500^\circ$ .

Si la déshydrocyclisation de l'hexane et de l'heptane conduit respectivement à la formation du benzène et du toluène, la déshydrocyclisation des hydrocarbures paraffiniques à masse moléculaire plus élevée résulte de l'obtention d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques.









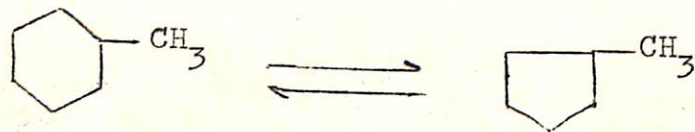
toluène

La déshydrogénation s'effectue probablement soit par le mécanisme séxuo, soit par le mécanisme de double.

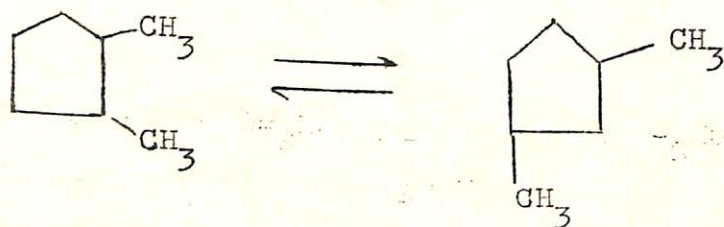
#### 4. Réaction d'isomérisation et de déshydroisomérisation des naphènes.

Lors du réformage catalytique, les naphènes subissent différentes réactions d'isomérisation :

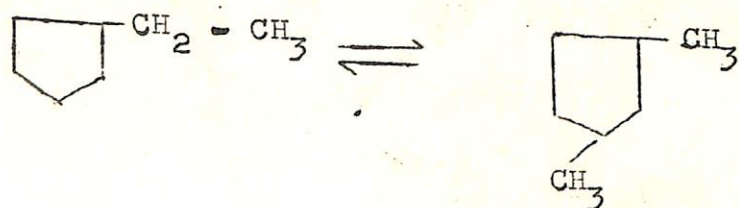
##### 1. Elargissement ou rétrécissement du noyau



##### 2. Déplacement des alkyls dans le noyau

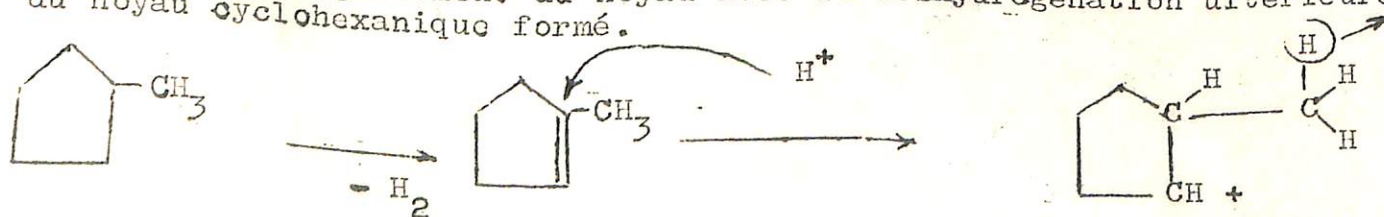


##### 3. Augmentation du nombre d'alkyl dans le noyau

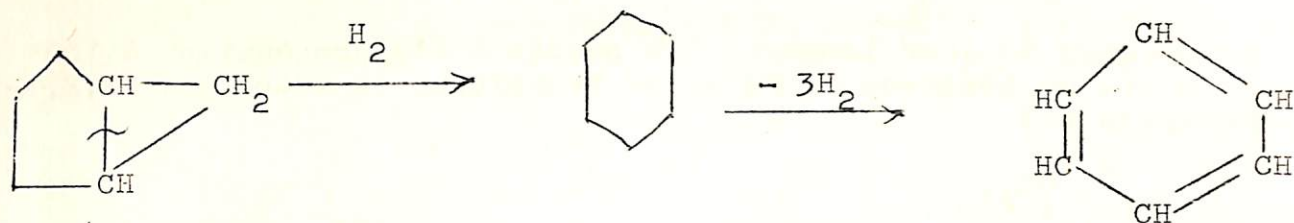


Toutes ces réactions s'effectuent par l'intermédiaire de la formation des oléfines.

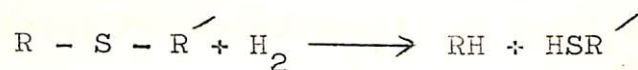
La réaction de déshydroisomérisation est une modification de la réaction d'élargissement du noyau avec la déshydrogénation ultérieure du noyau cyclohexanique formé.







Lors du réformage catalytique, des composés sulfurés subissent l'hydrocracking; ce qui conduit à la formation de l'hydrogène sulfuré et des hydrocarbures :

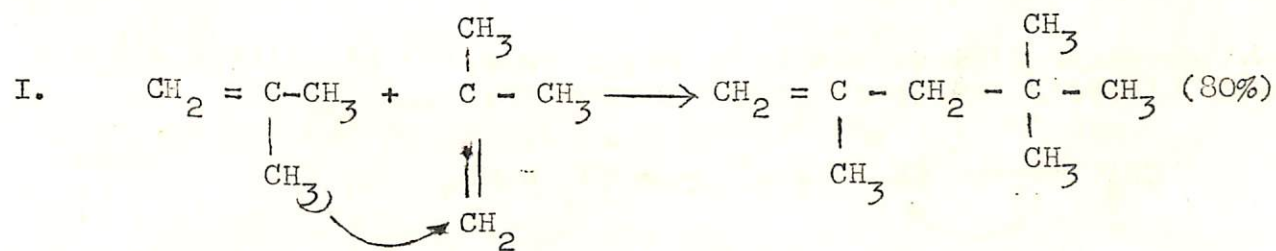


§ 2. Synthèse des combustibles et des hydrocarbures individuels à base de réactions de polymérisation, d'alkylation et d'isomérisation.

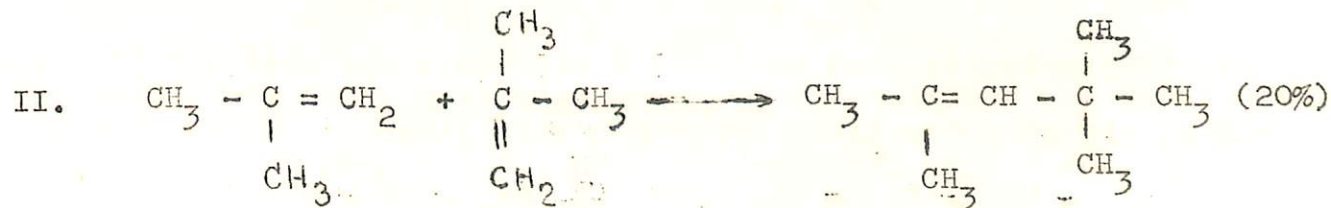
X Polymérisation en addition de l'isobutylène.

Par polymérisation en addition de l'isobutylène ( $C_4H_8$ ), on prépare dans l'industrie le diisobutylène ( $C_8H_{16}$ ).

En tant que catalyseurs, on utilise le  $H_2SO_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $H_2PO_4$ ,  $BF_3$  etc. la réaction s'effectue dans les deux sens :



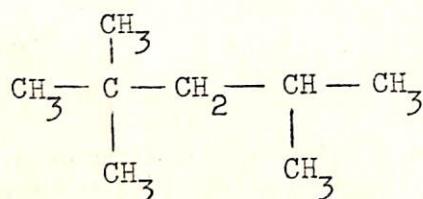
2,4,4-triméthylpentène - 1



2,4,4-triméthylpentène - 2

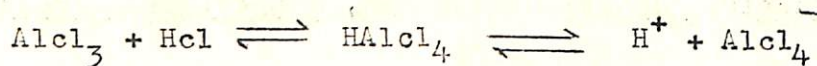
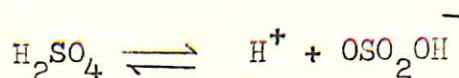


Le mélange de deux isomères est soumis à l'hydrogénation à 160° et sous 5 at. en présence de Ni et se transforme en isooctane (2,2,4-triméthylpentane).



La polymérisation en addition de l'isobutylène s'effectue par le mécanisme d'ion carbonium.

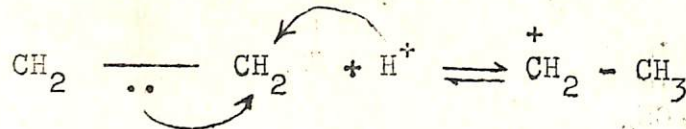
Des catalyseurs acides servent soit de sources de protons :



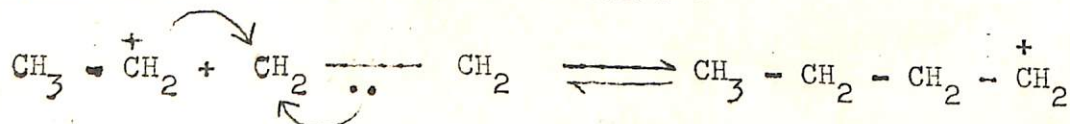
soit d'accepteurs d'électrons (s'ils renferment les atomes (\*) accepteurs d'électrons).



L'accepteur d'électrons (proton par exemple) s'additionne à une molécule d'oléfine et forme un ion carbonium.



L'ion carbonium formé s'additionne à une autre molécule d'oléfine avec la formation de l'ion carbonium du dimère :



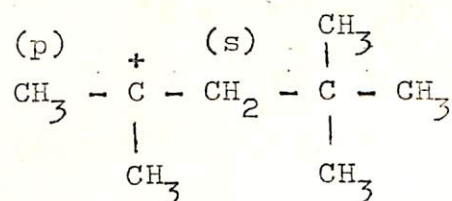
Cet ion carbonium peut se fixer à une troisième molécule d'oléfine et former un ion carbonium du trimère, mais il peut se stabiliser en perdant un proton et se transformer alors en dimère :



(\*) Le proton est aussi un accepteur d'électrons.



Dans le cas de l'isobutylène, l'ion carbonium du dimère a la structure suivante :



Pour se stabiliser, cet ion doit perdre soit un proton du carbone primaire (p) soit un proton du carbone secondaire. Le proton du carbone primaire s'élimine 4 fois plus rapidement que celui du carbone secondaire. C'est pourquoi 2,4,4 - triméthylpentène - 1 constitue 80% du mélange des dimères.

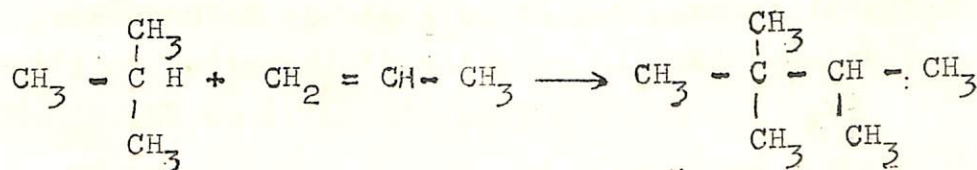
Dans l'industrie, le procédé de polymérisation de l'isobutylène est effectué soit en présence d'acide sulfurique à 70 % à la température de 20° à 35°, soit en présence d'acide phosphorique à 200° et à 25 atm. Parfois, on utilise en tant que charge de polymérisation un mélange d'oléfines (butènes + pentènes) et on obtient une essence polymère à limites de distillation 60° et 200° et à nombre d'octane de 80 à 84 (après l'hydrogénation).

#### Alkylation. X

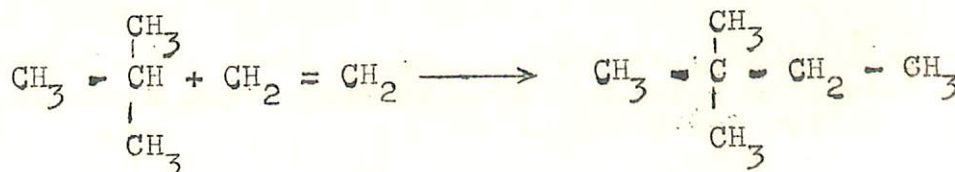
Dans l'industrie pétrolière, on utilise les procédés d'alkylation pour la préparation des isoparaffines individuels à haut indice d'octane : isooctane, triptane, néohexane.

Tous les procédés d'alkylation peuvent être divisés en deux groupes principaux : procédés d'alkylation thermique et ceux d'alkylation catalytique. L'alkylation thermique est effectuée sous l'action de hautes températures et de hautes pressions.

Ainsi la synthèse du triptane (2,2,3 - triméthylbutane) à partir de l'isobutane et du propylène se fait à 500° et 350 atm.

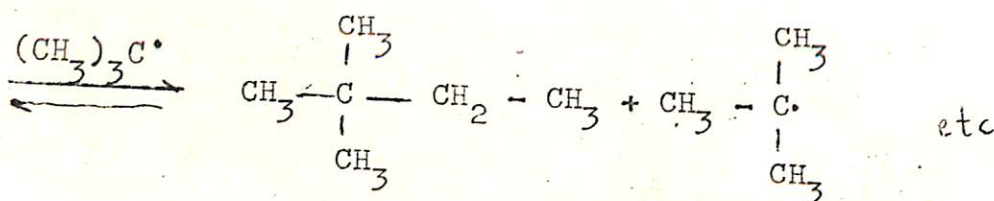
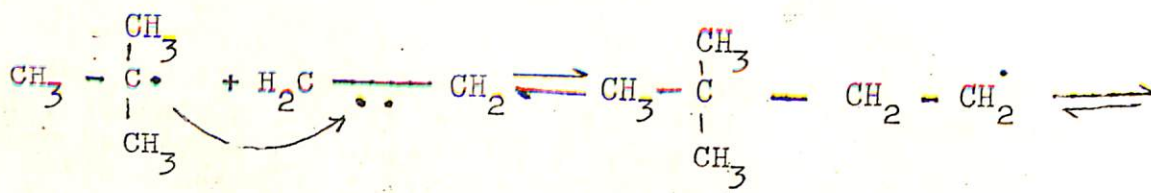
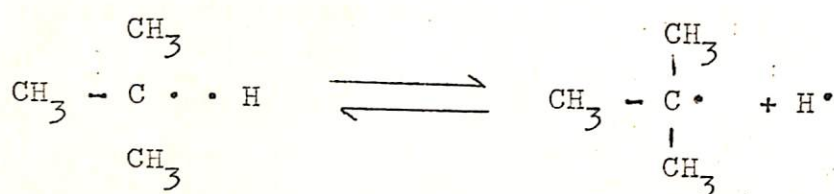


et la synthèse du néohexane (2,2 - diméthylbutane), à partir de l'éthylène et de l'isobutane s'effectue à 300 atm et à 500°.



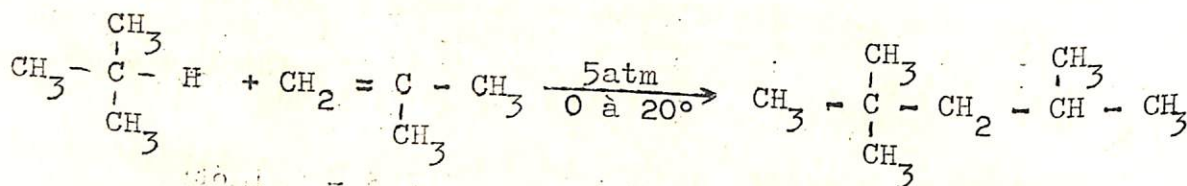
Il est à noter que l'alkylation thermique est accompagnée par des sous-réactions qui conduisent aux hydrocarbures isomériques (le rendement en triptane et en néohexane est de 40 à 60 %). La réaction d'alkylation thermique s'effectue par un mécanisme radical :





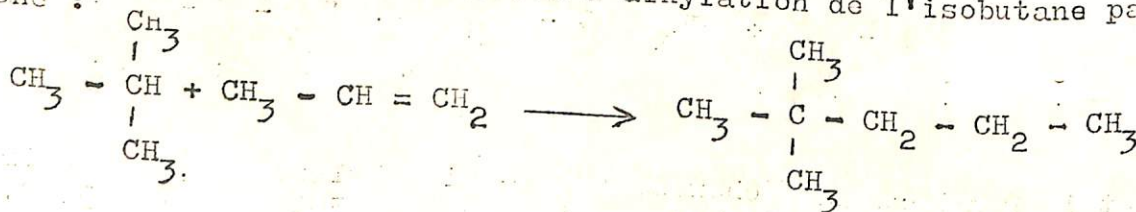
L'alkylation catalytique a lieu à des températures peu élevées et sous des pressions allant jusqu'à 10 atm. En tant que catalyseurs, on utilise  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{AlCl}_3$ . *(général au catalyseur acide)*

L'alkylation de l'isobutane par l'isobutylène en présence d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 96 - 98 % permet d'obtenir l'isooctane (2,2,4 - triméthylpentane) avec un rendement élevé.



La réaction s'effectue contre la règle de Markovnikov.

Il en est de même pour la réaction d'alkylation de l'isobutane par le propylène :



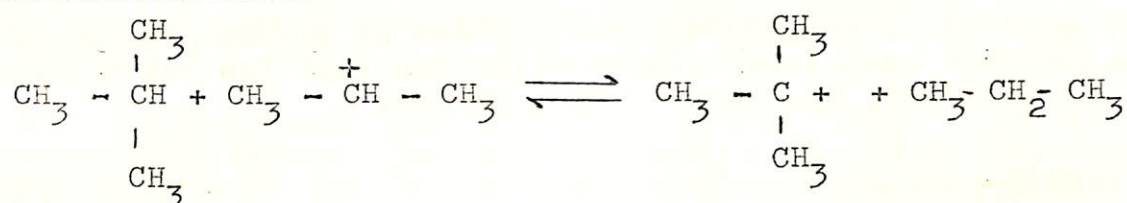
Au lieu du triptane, on obtient par suite de cette réaction 2,2 - diméthylpentane. Cela s'explique par le mécanisme d'ion carbonium de la réaction d'alkylation catalytique.

#### 1. Formation d'ion carbonium.

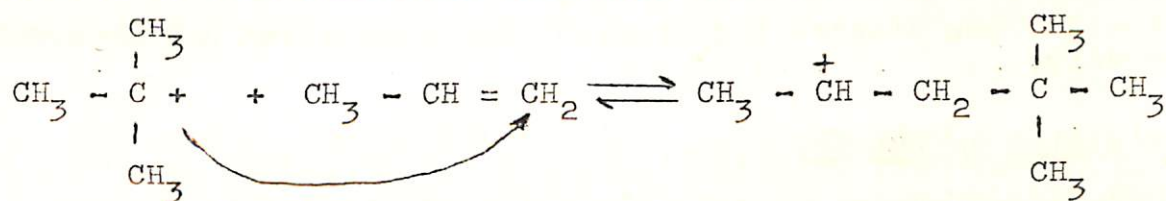




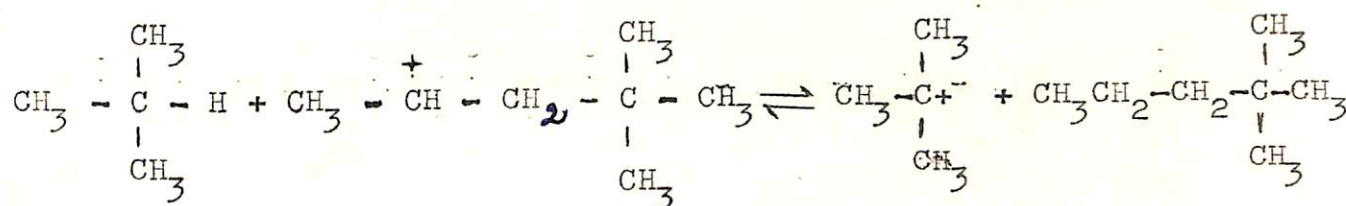
2. Echange de proton.



3. Réaction de l'ion carbonium tertiaire avec une molécule d'oléfine :



4. Echange de protons avec l'isobutane :



L'alkylation catalytique de l'isobutané par l'éthylène aboutit à un petit rendement en 2,2-diméthylbutane.

Cela tient à ce que la réaction d'alkylation est accompagnée par des réactions de polymérisation des oléfines et d'isomérisation des produits d'alkylation.

Le procédé d'alkylation du benzène par le propylène est utilisé dans l'industrie pour la préparation du cumène (l'isopropylbenzène).

Ce dernier sert de composant des combustibles pour l'aviation et de produit de départ pour la fabrication du phénol et de l'acétone.

L'alkylation du benzène par le propylène se fait en présence de différents catalyseurs acides :  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  et aluminosilicates.

Les catalyseurs les plus fréquemment utilisés sont  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{AlCl}_3$ . Cependant, on a commencé à utiliser en tant que catalyseur du procédé d'alkylation des catalyseurs aluminosilicates qui sont bien connus comme catalyseurs de procédés de Cracking. Les catalyseurs aluminosilicates sont faciles à régénérer; ils peuvent fonctionner longtemps, ils sont chimiquement neutres vis à vis des réactifs, d'autres catalyseurs ne le sont pas), ce qui excepte le problème des eaux d'égout.



Les conditions de procédé d'alkylation du benzène par propylène en présence d'un catalyseur aluminosilicates sont les suivantes : température de 300°, pression de 20 à 25 atm.

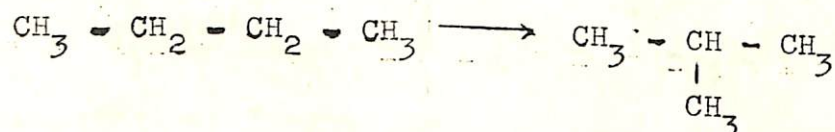
### Isomérisation.

La réaction d'isomérisation est utilisée dans l'industrie pour l'obtention des hydrocarbures individuels et des composants des carburateurs.

Considérons d'abord les procédés de préparation des hydrocarbures individuels.

### Isomérisation du butane.

Ce procédé avait une importance lors de la deuxième guerre mondiale à cause d'un besoin d'isobutane nécessaire pour la production des essences d'aviation à haut indice d'octane. La réaction était effectuée en présence de chlorure d'aluminium, à 100 - 150° et sous une pression de 9 à 18 atm.

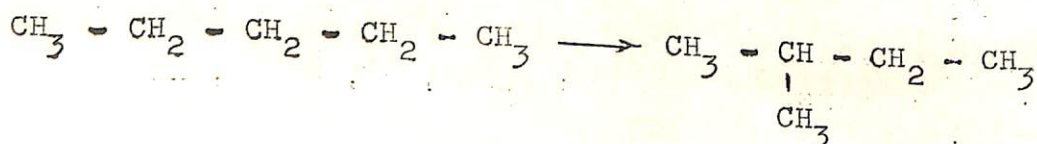


A présent, ce procédé a perdu son importance presque complètement du fait que le butane lui-même sert de matière première très importante pour la fabrication du butadiène.

### Isomérisation du pentène.

Le procédé d'isomérisation du pentane a une grande importance pour l'industrie pétrochimique, car l'isopentène obtenu par ce procédé sert de matière première pour l'obtention de l'isoprène.

L'isomérisation se fait à 100° et sous pression de 20 atm en présence de chlorure d'aluminium additionné de Hcl.



L'isomérisation des paraffines (C<sub>15</sub> à C<sub>18</sub>) a pour but d'obtenir les composants des carburateurs ayant de basses températures de congélation. La température de congélation et celle d'apparition du trouble d'un carburateur déterminent la possibilité d'utilisation.

L'apparition du trouble dans un carburateur est due à la formation de cristaux d'hydrocarbures paraffiniques à chaîne droite.



Ces cristaux peuvent obstruer le filtre du combustible et par conséquent conduire à la cessation de l'alimentation du moteur en combustible.

Les hydrocarbures paraffiniques à chaîne ramifiée possèdent des températures de cristallisation plus basses que celles des hydrocarbures à chaîne droite, ce qui fait des isoparaffines des composants nécessaires pour les carburateurs.

L'isomérisation des paraffines est effectuée soit en présence de catalyseurs bifonctionnels contenant en même temps des centres catalytiques métalliques et acides, soit en présence de sulfures métalliques (par exemple  $WS_2 - NiS - Al_2O_3$ ).

La température est de  $350^\circ$  à  $450^\circ$  et la pression de l'hydrogène est de 20 à 50 atm. Par suite de ce procédé, la paraffine ayant la température de congélation de  $18^\circ$  à  $27^\circ$  se transforme à 40% en isoparaffines dont la température de congélation est de  $-42^\circ$  à  $-52^\circ$ . x

### § 3. Huiles lubrifiantes synthétiques.

Comme nous l'avons déjà montré, les lubrifiants pétroliers ne satisfont pas souvent aux exigences de la technique moderne. Par exemple, une huile lubrifiante pour un moteur d'avion à réaction doit fonctionner parfois à des températures de  $-60^\circ$  à  $300^\circ$  et plus. On conçoit que les huiles lubrifiantes pétrolières dans l'atmosphère d'oxygène d'air ne peuvent pas résister longtemps à des températures élevées, où ils ne peuvent pas conserver leur fluidité à des températures tellement basses. C'est pourquoi de nos jours, le problème des lubrifiants synthétiques a acquis une grande importance. Les exigences auxquelles doivent satisfaire les huiles synthétiques sont les suivantes : indices de viscosité élevés, basses températures de congélation, stabilité contre l'oxydation, stabilité contre l'hydrolyse, basse capacité d'évaporation, haute capacité de protection des métaux contre l'usure, etc...

Des lubrifiants synthétiques utilisés actuellement peuvent être divisés en groupes suivants :

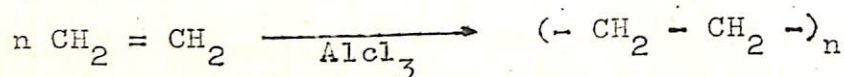
1. huiles d'hydrocarbures
2. Esters
3. Polyalkylèneglycols
4. Fluor et chlore carbures
5. Silicones (polysiloxanes)

#### 1. Huiles d'hydrocarbures.

Les huiles lubrifiantes à bons indices de viscosité et à basses températures de congélation s'obtiennent dans l'industrie par polymérisation de l'éthylène en présence d' $AlCl_3$  et par polymérisation des  $\alpha$ -oléfinés résultant du cracking thermique de la paraffine (à  $500^\circ$  -  $600^\circ$  et sous pression de 1 à 3 atm.)



La polymérisation de l'éthylène se fait à 120 - 130° et sous une pression allant jusqu'à 15 atm.



où  $n = 100$

Le produit de polymérisation est coupé en plusieurs distillats dont l'un est une huile d'aviation possédant les caractéristiques suivantes :

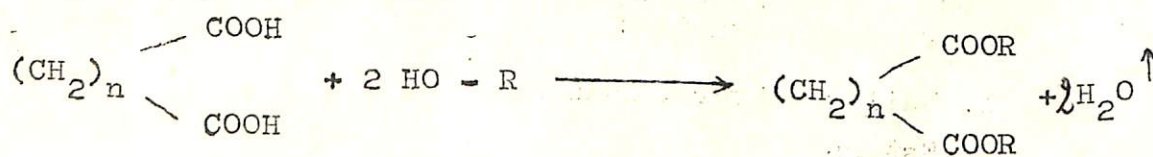
$d_4^{20}$  0,850 ; J.V. 115 ;

temp de congélation - 22 + - 37°. Une huile lubrifiante de bonne qualité peut être obtenue par suite de la polymérisation des  $\alpha$  - oléfines supérieures en présence de chlorure d'aluminium.

## 2. Huiles de type esters.

Ces huiles possèdent de très bonnes caractéristiques : hauts indices de viscosité, basses température de congélation, basse capacité d'évaporation, haute stabilité thermique et haute stabilité contre l'oxydation. Elles sont utilisées pour la lubrification des joints de friction des mécanismes et des machines fonctionnant dans de sévères conditions de température et de pression. Elles peuvent être utilisées en tant que liquides hydrauliques.

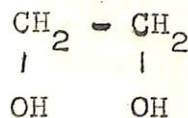
Les produits de départ pour la synthèse des huiles de ce type sont les diacides carboxyliques : ( $\text{C}_6$  à  $\text{C}_{10}$ ) et les alcools à 6 + 12 atomes de carbone (habituellement les alcools octyliques et nonyliques à chaînes ramifiées). La réaction d'esterification s'effectue en présence de catalyseurs acides avec une élimination continue d'eau formée par suite de la réaction.



En tant que catalyseurs, on utilise l'acide sulfurique, l'acide benzsulfonique, des cationites etc...

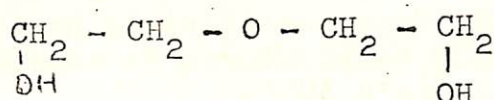
Dans les mêmes conditions, on prépare les esters à partir des polyalcools et des monoacides carboxyliques on utilise les acides gras à 6 - 8 atomes de carbone et les polyalcools suivants :

glycols : éthyloneglycol

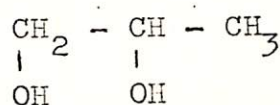




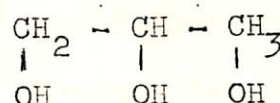
diéthylèneglycol



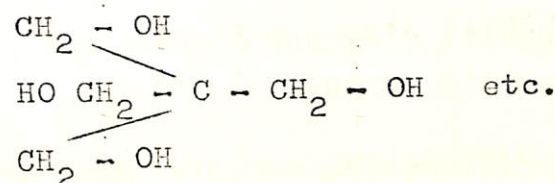
propylèneglycol



glycérine



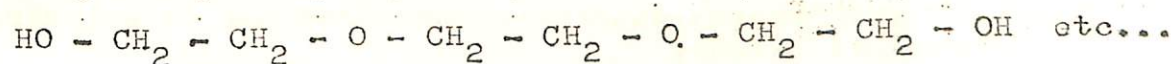
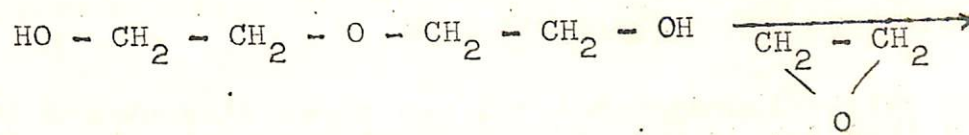
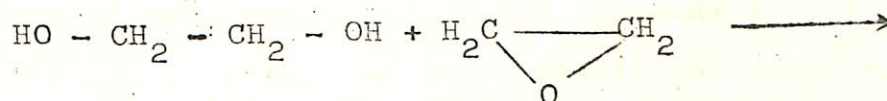
pentaérytrite



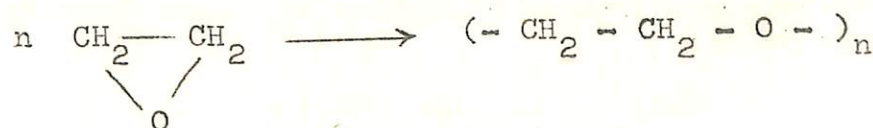
Il est à noter que des huiles de type ester se trouvent parfois dans des conditions de fonctionnement très dures où la température peut atteindre 250° - 350°. Dans ces cas on utilise alors des additifs, car dans ces conditions et sans additifs ces huiles sont rapidement mises hors d'usage.

### 3. Polyalkylèneglycols.

Ces lubrifiants s'obtiennent soit par la condensation des glycols avec l'oxyde d'éthylène ou de propylène :



soit par la polymérisation de l'oxyde d'éthylène qui a lieu à des températures peu élevées et en présence des catalyseurs suivants : NaOH, KOH, amines,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_4$ .





Les huiles de ce type possèdent de hauts indices de viscosité, (130 à 180), de basses températures de congélation (jusqu'à - 70°). Elles sont stables jusqu'à 300°.

#### 4. Fluor-chlor carbures.

Le Fluor et les chlore carbures ainsi que les esters partiellement fluorurés possèdent une série de propriétés importantes :

1. Ininflammabilité, stabilité contre l'oxygène jusqu'à 320°, stabilité thermique jusqu'à 500°.
2. Basse capacité d'évaporation.,
3. Bonne capacité de lubrification.

Mais ces lubrifiants se caractérisent par des températures de congélation élevées et de mauvais indices de viscosité.

#### Préparation des fluorcarbures.

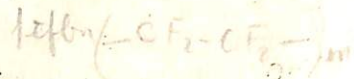
On prépare les fluorcarbures par la fluoruration des hydrocarbures au moyen de fluorure de cobalt.

Les vapeurs des hydrocarbures passent à travers une couche de  $\text{CoF}_3$  à 300° pendant 2 - 3 min. Le fluorure de cobalt perd une partie du fluor et se transforme en  $\text{CoF}_2$ . Le  $\text{CoF}_2$  peut être transformé par une fluoruration ultérieure en  $\text{CoF}_3$  et le processus se poursuit.

On utilise en tant que matière première pour la préparation des fluorcarbures, des fractions de kérosène ou d'huile. Le produit de fluoruration subit une distillation par suite de laquelle on obtient, par exemple, une fraction 150 à 220° (10 mm Hg) qui se présente sous la forme d'un liquide lourd sans odeur que l'on utilise comme lubrifiant.

#### Préparation des chlor fluorcarbures.

Des chlor fluorcarbures ont une série d'avantages en comparaison avec les fluorcarbures : ils possèdent une meilleure capacité de lubrification et de plus hauts indices de viscosité que les fluorcarbures. On prépare les chlore fluorcarbures par la polymérisation trifluorchloréthylène.



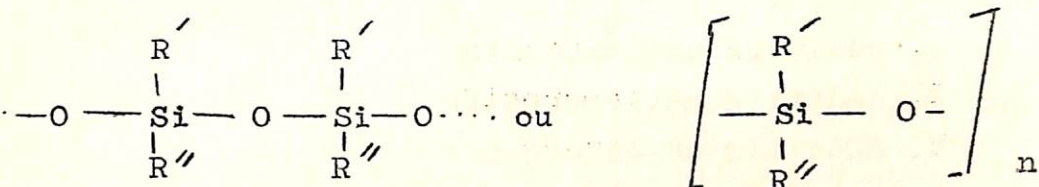
Par distillation du produit de polymérisation, on obtient une fraction qui se présente sous forme d'un liquide assez lourd (d 1,9) sans couleur et sans odeur.

La fraction typique que l'on utilise habituellement a les limites de distillation suivantes : 100 et 240° à 0,3 mm Hg



## 5. Silicones (polysiloxanes).

Les polysiloxanes ou les silicones ont la structure suivante :

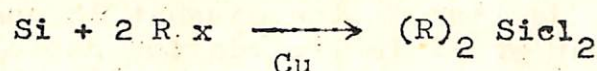


où  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''$  sont  $-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ;  $-\text{C}_6\text{H}_5$  et d'autres.

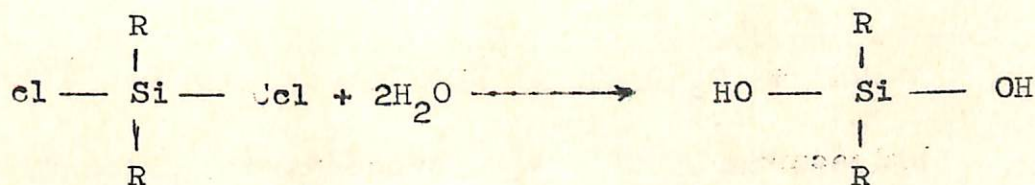
Les silicones ont les caractéristiques suivantes :

1. hauts indices de viscosité
2. Stabilité thermique allant jusqu'à  $300^\circ$
3. basses températures de congélation
4. basse capacité d'évaporation
5. bonnes propriétés isolantes.

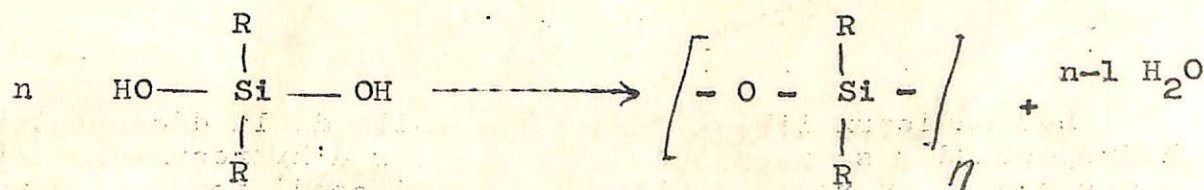
On prépare ces lubrifiants à partir des dialkyldichloresilanes qui s'obtiennent dans l'industrie par l'action des chlorures d'alkyl sur le silicium :



Les dialkyldichloresilanes réagissent facilement avec l'eau et donnent des silanediols.



Ces derniers se condensent sous l'action de la chaleur et se transforment en silicones.



## § 4. Additif aux huiles et aux combustibles (x).

Les additifs sont des corps que l'on ajoute à raison de petites

---

(x) Dans ce chapitre, il ne s'agira pas des antidétonants qui ont été considérés auparavant.



proportions aux huiles lubrifiantes et aux combustibles pour améliorer les caractéristiques d'exploitation de ces derniers. Suivant leurs fonctions, les additifs peuvent être classés en :

1. additifs antioxydants
2. additifs anticorrosifs
3. additifs de détergence
4. additifs contre l'usure
5. additifs de viscosité
6. additifs dépressants
7. additifs à plusieurs fonctions.

### 1. Additifs antioxydants.

Des lubrifiants et des combustibles subissent l'oxydation par l'oxygène de l'air lors du stockage et du fonctionnement surtout à des températures élevées. Ce procédé d'oxydation est accéléré sous l'action des surfaces métalliques.

Lors de l'oxydation, il se forme des gommes et des corps solides qui obstruent des filtres et se déposent sur les pièces du moteur et dans le système de circulation de l'huile.

Les produits acides de l'oxydation causent la corrosion des surfaces métalliques. Pour prévenir l'oxydation rapide des huiles et des combustibles, on utilise les antioxydants. L'action des antioxydants consiste en interaction avec les produits intermédiaires de l'oxydation (hydroperoxydes, radicaux) ce qui conduit à la rupture du procédé d'oxydation en chaîne : (\*).



hydrocarbure                      hydroperoxyde



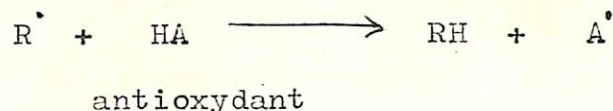
Les radicaux libres formés par suite de la décomposition des hydroperoxydes se heurtent aux molécules d'hydrocarbures et les transforment en radicaux libres, ce qui conditionne le développement de la chaîne réactionnelle. Par exemple :



(\*) La théorie d'oxydation a été élaborée par l'académicien Soviétique BAKH.



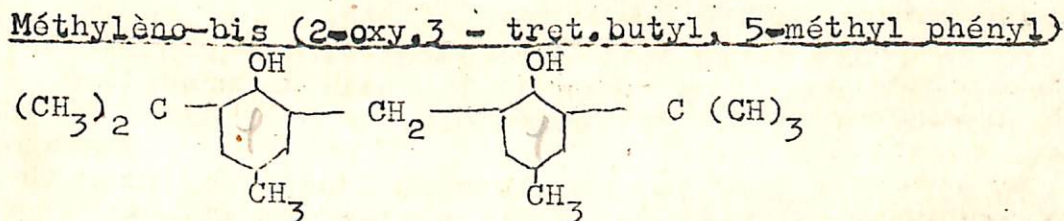
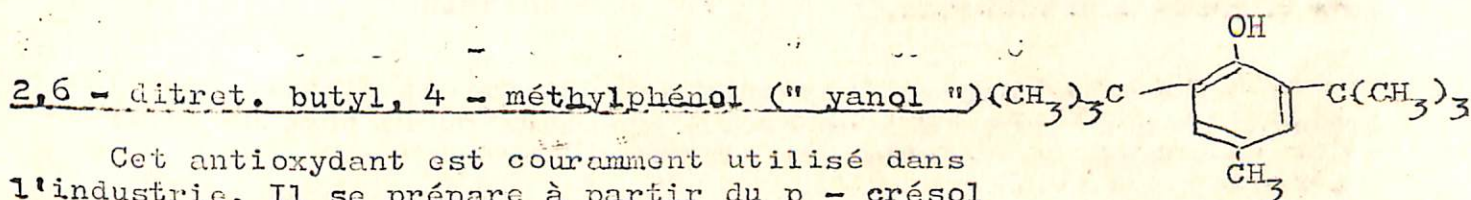
Les molécules des antioxydants possèdent des atomes d'hydrogène actifs grâce auxquels elles désactivent les radicaux libres :



Il se forme alors un radical libre peu actif (A) (le reste de la molécule d'antioxydant) qui ne peut pas continuer la chaîne réactionnelle. Plus le nombre d'atomes d'hydrogène actifs contenus dans une molécule d'antioxydant est grand, plus son activité est grande.

Les antioxydants les plus répandus sont les alkylphénols, les amines aromatiques et aliphatiques, les aminophénols.

Voici les formules développées de certains antioxydants :



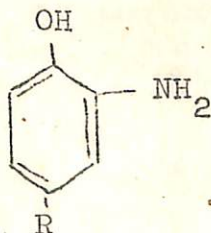
Cet antioxydant s'obtient par la condensation du tret. butyl-p-crésol avec l'aldéhyde formique. Il est plus actif que " yanol ".

Amines secondaires  $\text{R}_2\text{NH}$  où R est de  $\text{C}_7$  à  $\text{C}_{12}$

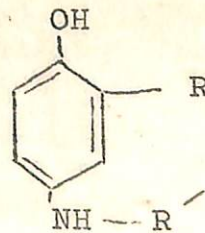
Ces composés sont utilisés en tant que antioxydants pour des combustibles.

Aminophénols.

Des aminophénols de différentes structures sont utilisés comme antioxydants pour les combustibles et les huiles lubrifiantes (pétrolières et synthétiques) :

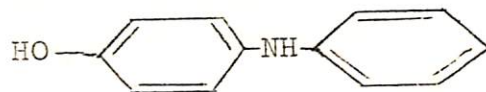


2-amino,4-alkylphénol

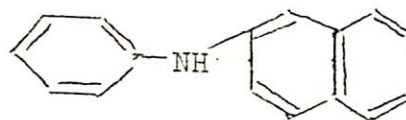


2-alkyl,4-(N-alkylamino) phénol





p -oxydiphénylamine



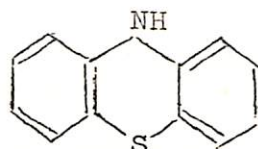
phényl-β-naphtylamine



N,N' - diethyl, p-phénylènediamine.

### Phénthiasine et ses dérivés.

Ces antioxydants sont utilisés surtout pour les lubrifiants synthétiques.



phenothiazine

L'efficacité des antioxydants est déterminée d'abord dans les laboratoires au moyen des appareils spéciaux où le procédé d'oxydation est étudié en fonction du temps.

Le cours d'oxydation est observé soit d'après la quantité d'oxygène absorbée, soit d'après les indices d'acide du produit oxydé.

La température de l'oxydation doit être constante. Par suite de l'essai, on détermine la période au cours de laquelle le produit à analyser ne subit pas une oxydation considérable.

On compare ces périodes pour le produit sans additif et pour le produit avec additif, ce qui permet de juger de l'efficacité de l'additif.

Une autre méthode consiste à oxyder le produit à analyser par l'oxygène de l'air à une température constante et pendant un temps bien déterminé.

Ensuite, on détermine les caractéristiques du produit oxydé et on les compare avec celles du produit non-oxydé.

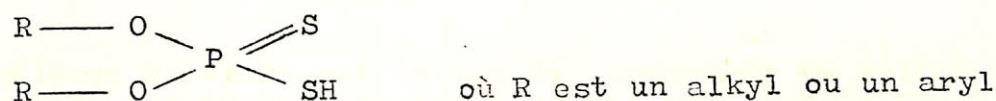
On emploie les additifs antioxydants à raison de 0,01% à 1%

## 2. Additifs anticorrosifs.

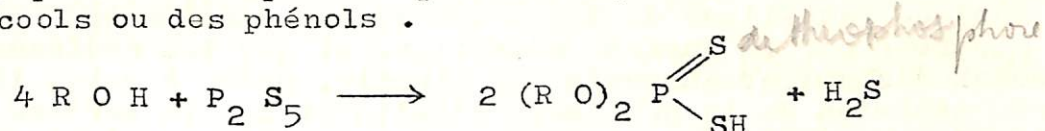
L'action de ces additifs consiste en ce qu'ils forment une pellicule protectrice sur une surface métallique. Cette pellicule résulte de l'interaction chimique entre les molécules de l'additif et les atomes du métal. Cette pellicule adhère à la surface métallique et empêche la pénétration des produits acides d'oxydation vers cette surface.



On utilise fréquemment en tant qu'additifs anticorrosifs des sulfures d'alkyl et des disulfures d'alkyl, ainsi que des composés renfermant en même temps le soufre et le phosphore. Par exemple : les dithiophosphates :



On prépare ces composés à partir du pentasulfure de phosphore et des alcools ou des phénols .



On emploie de même des amines aromatiques des phénols surtout dans les cas où les températures sont élevées.

Les additifs anticorrosifs sont employés à raison de 1 %.

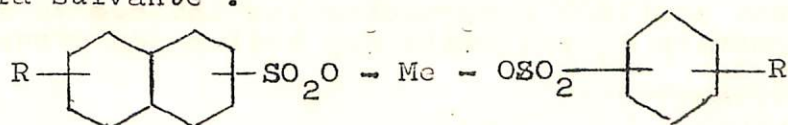
### 3. Additifs de détergence.

Ces additifs sont destinés à maintenir à l'état de suspension des gommes et des produits solides d'oxydation des hydrocarbures, ce qui empêche le dépôt de ces produits sur les parois des moteurs.

On emploie en tant qu'additifs de détergence les composés qui renferment :

- a) des atomes métalliques (Ca, Ba, Mg, Al, etc...)
- b) des groupements fonctionnels ( $\text{SO}_3\text{H}$ , OH,  $\text{COOH}$  etc...)
- c) des radicaux d'hydrocarbures qui favorisent la dissolution des additifs dans des huiles.

Les additifs les plus fréquemment utilisés sont les sulfonates d'origine pétrolière. Ces sulfonates dont la formule typique est à peu près la suivante :



sont les sels des acides sulfoniques préparés à partir des hydrocarbures aromatiques pétroliers à hautes températures d'ébullition.

Les autres additifs de ce genre sont les sels des acides gras et les sels des alkylphénols.

### 4. Additifs contre l'usure.

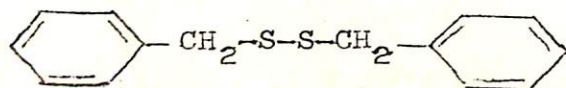
Lors de la friction des surfaces métalliques lubrifiées, la température à certain endroits peut atteindre des valeurs assez considérables (jusqu'à  $1100^\circ$ ) même si les charges et les vitesses sont modérées. Mais si les charges et les vitesses sont élevées, la



superficie des zones à hautes températures s'accroît assez rapidement et la rupture de la pellicule d'huile entre les surfaces en friction devient possible ainsi que leur contact direct ce qui conduit au sondage et à la destruction de certains endroits de la surface métallique.

Pour éviter ce phénomène, on utilise les additifs spéciaux. Habituellement ce sont des composés qui renferment des groupements ou des atomes actifs :  $-\text{COOH}$ ,  $\text{P}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Cl}$ . Grâce à la présence de ces groupements actifs les molécules de ces composés se concentrent sur la surface métallique de façon que leurs groupements polaires soient adsorbés par la surface métallique et que les radicaux d'hydrocarbures soient absorbés par l'huile. Grâce à cela, il s'effectue une forte adhésion de la pellicule d'huile et de la surface métallique. A des températures élevées, les groupements polaires réagissent avec les atomes de métal et il se forme sur la surface métallique des pellicules minérales (oxydes, chlorures, sulfures etc...) ce qui protège la surface métallique.

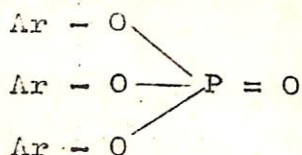
En tant qu'additifs contre l'usure, on utilise habituellement des composés de soufre, de phosphore, de chlore. Par exemple :



disulfure de benzyl



trichlorophénylméthane



phosphates d'aryl

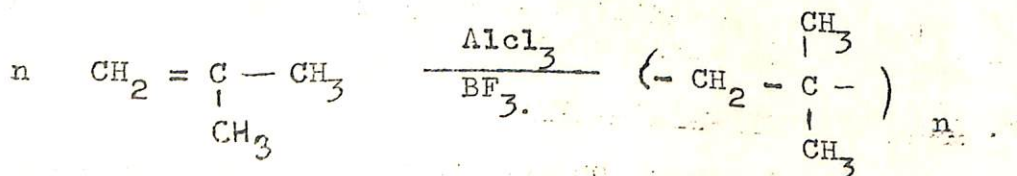
On emploie ces additifs à raison de 4%.

## 5. Additif de viscosité.

Ces additifs sont destinés à augmenter les indices de viscosité des huiles et à augmenter la viscosité des huiles peu visqueuses.

Sont utilisé fréquemment :

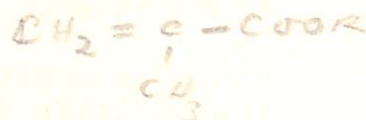
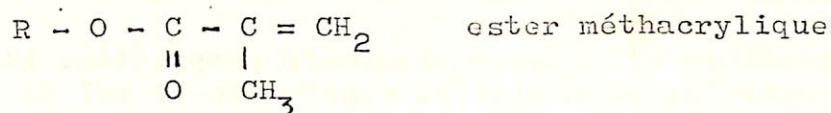
1. Le polyisobutylène qui s'obtient par la polymérisation de l'isobutylène à  $80^\circ$ .



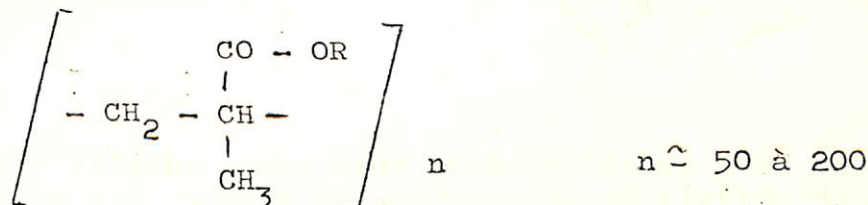
$n \approx 200 \text{ à } 400$



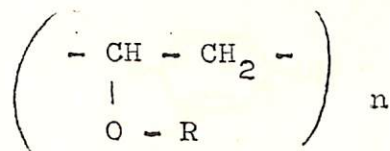
## 2. Les polymères. Esters méthacryliques et des éthers vinyliques.



La polymérisation des esters méthacryliques est effectuée en présence de peroxyde de benzoyl à 100 - 120°. La formule du polymère est la suivante :



La polymérisation des éthers vinyliques s'effectue en présence d'halogénures métalliques. Le polymère a la formule suivante :



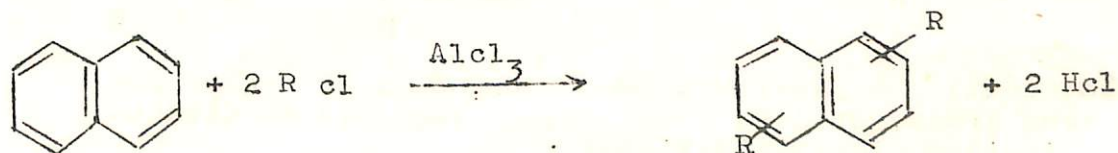
Les polymères des esters méthacryliques et ceux des éthers vinyliques sont employés surtout pour les huiles synthétiques.

Ils augmentent l'indice de viscosité des huiles (ayant de mauvais indices de viscosité) 2 à 3 fois et les indices de viscosité des huiles synthétiques de 20 à 30. On ajoute ces additifs aux huiles à raison de 5 %;

## 6. Additifs dépressants.

Ces additifs servent à diminuer la température de congélation des huiles. L'additif typique représente un produit de l'alkylation du phénol ou du naphthalène par une paraffine monochlorurée.

L'additif obtenu à partir du naphthalène et de paraffine monochlorurée est appelé paraflow.



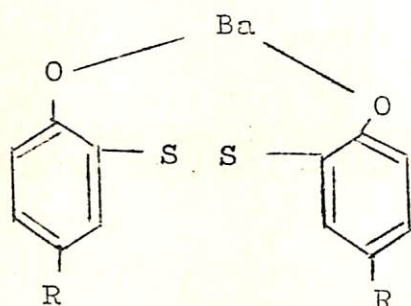
Le paraflow est ajouté aux huiles à raison de 0,5 à 2 % et diminue la température de congélation de l'huile parfois de 20 à 30° bien que l'additif lui-même ait une température de congélation de - 5 à 15°.

Le mécanisme d'action des additifs dépressants consiste à empêcher la cristallisation de la paraffine contenue dans l'huile.



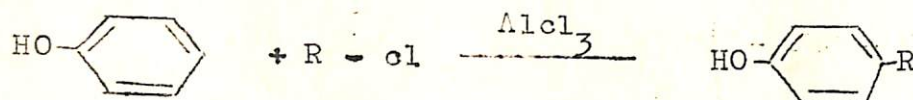
## 7. Additifs à plusieurs fonctions.

Ces additifs possèdent en même temps plusieurs propriétés. L'un des additifs de cette espèce le plus simple, représente le sel de disulfure d'alkylphénol :

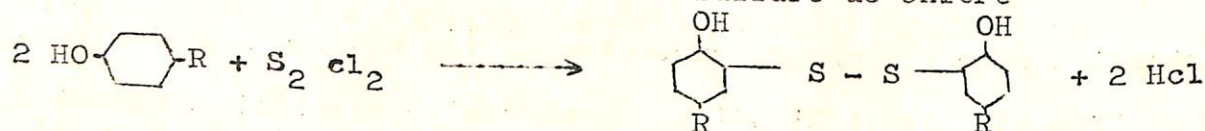


Cet additif peut être considéré à la fois comme additif antioxydant, anticorrosif et additif de détergence. On prépare les additifs de ce type par trois étapes :

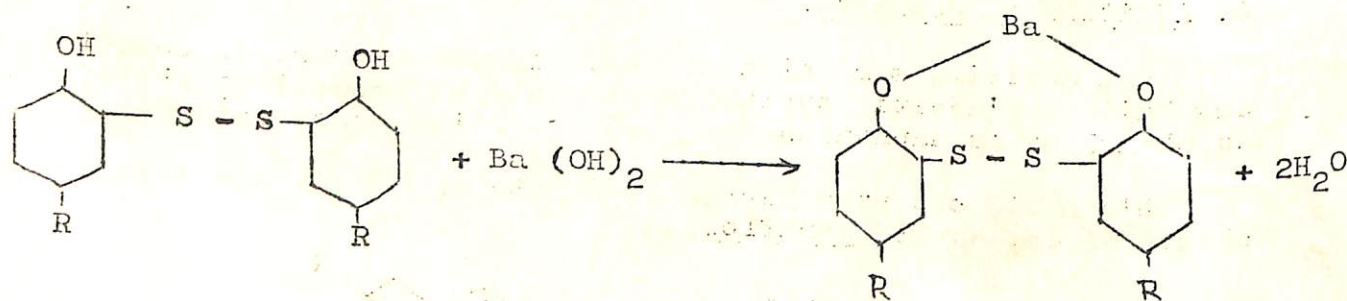
### 1. Alkylation du phénol



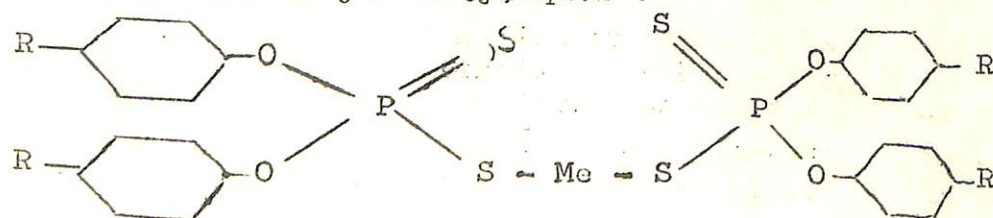
### 2. Condensation de l'alkylphénol avec le disulfure de chlore



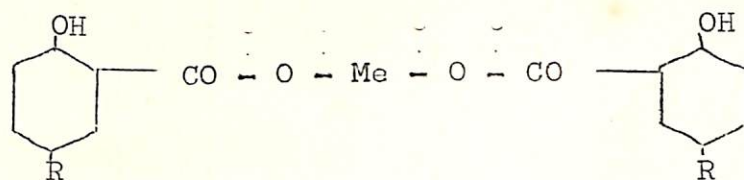
### 3. Neutralisation du disulfure d'alkylphénol par l'hydroxyde de barium.



Parmi les additifs à plusieurs fonctions, dont le nombre est actuellement très grand, on peut citer encore les sels de dithiophosphates et d'acides alkylsalicyliques :







sel d'acide alkylsalicylique



Cette brochure, imprimée dans les ateliers du  
Centre Africain des Hydrocarbures et du Textile,  
est réservée exclusivement aux étudiants du Centre.  
Elle ne peut être ni vendue, ni échangée.