

HYDROCARBURES ET DIOXYDE DE CARBONE DANS L'ATMOSPHERE

II.1 HYDROCARBURES DANS L'ATMOSPHERE TERRESTRE

II.1.1 Composition gazeuse de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre représente l'enveloppe gazeuse d'épaisseur 800 km entourant la Terre solide. La pression atmosphérique est de l'ordre de 1,013 bar.

L'atmosphère terrestre est constituée suivant l'altitude de plusieurs couches caractérisées par des plages de température et de pression spécifiques

La troposphère est la partie de l'atmosphère terrestre située entre la surface du globe et une altitude d'environ 8 à 15 kilomètres, selon la latitude et la saison. Elle est plus épaisse à l'équateur qu'aux pôles. La frontière entre la troposphère et la stratosphère s'appelle la tropopause.

Cette couche atmosphérique représente environ 80 % de la masse totale de l'atmosphère, elle est importante car on y trouve l'air qu'on respire.

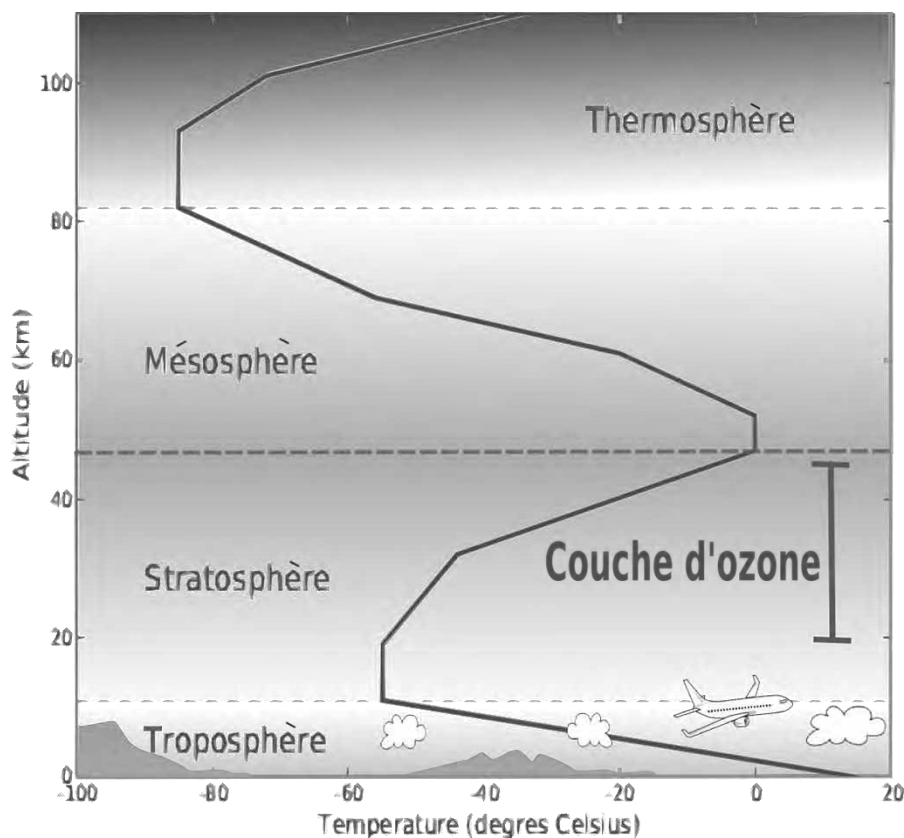


Figure 10: Couches de l'atmosphère terrestre

L'atmosphère protège la vie sur Terre en absorbant le rayonnement solaire ultra-violet, en réchauffant la surface par rétention de chaleur (effet de serre) et en réduisant les écarts de température entre le jour et la nuit.

Dans notre étude nous supposons que les gaz émis seront confinés entre la surface de la terre et la tropopause c'est-à-dire dans la troposphère. La masse de gaz contenu dans la troposphère représente 80% de la quantité totale de gaz de l'atmosphère.

L'atmosphère terrestre renferme une masse de gaz estimée à $5,148.10^{18}$ kg, ce qui permet d'obtenir une masse approximative de gaz de $4,12.10^{18}$ kg de dans la troposphère.

Tableau 5 : Composition volumétrique en gaz dans l'atmosphère

$$1\text{ppm} = 10^{-4}\% = 10^{-6}$$

Gaz	Pourcentage
Diazote (N ₂)	78,084%
Dioxygène (O ₂)	20,946%
Argon (Ar)	0,934%
Dioxyde de carbone (CO ₂)	399ppmV
Néon (Ne)	18,18 ppmV
Hélium (He)	5,24 ppmV
Méthane (CH ₄)	1,745 ppmV
Krypton (Kr)	1,14 ppmV
Dihydrogène (H ₂)	0,55 ppmV

La composition gazeuse dans la basse atmosphère peut localement être modifiée par un apport de composés gazeux provenant de la production industrielle.

Dans la zone de Mbao concentrant les usines de raffinage du pétrole brut et de stockage des hydrocarbures, les émanations des composés volatils ont un impact certain dans l'air. Ces composés organiques volatils (COV) pouvant se propager plus ou moins loin de leur lieu d'émission.

II.1.2 Composés organiques volatils (COV)

Ce sont des composés essentiellement constitués de carbone et d'hydrogène pouvant facilement se retrouver sous forme gazeuse dans l'atmosphère.

Dans notre étude, nous nous limiterons aux composés organiques volatils d'origine anthropique c'est-à-dire provenant du raffinage du pétrole et de l'activité humaine de façon générale.

L'article 2 de la directive 1999/13/CE du conseil européen, dans son paragraphe 17 définit un composé organique volatil comme « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulière ».

Sont considérés comme composés organiques volatils les composés dont la température d'ébullition est inférieure à 250°C et dont la tension de vapeur à 20°C est supérieure ou égal à 10 Pa. Le tableau ci-dessous donne quelques composés organiques selon la volatilité décroissante. (6)

Tableau 6 : Pression de vapeur saturante de quelques hydrocarbures

Pvs : Pression de vapeur saturante

Familles de composés	Nom	Pvs (20°C) en Pa
Alcanes	Ethane	$3,85.10^6$
	n- hexane	$1,6.10^4$
Alcènes	Ethylène	$8,1.10^6$
	Propylène	$1,16.10^6$
Alcynes	Acétylène	$4,5.10^6$
Hydrocarbures aromatiques	Benzène	$9,97.10^3$
	Toluène	$3,8.10^3$
	o-xylène	663
	éthylbenzène	900

Ces composés volatils, peuvent provenir :

- des secteurs de transformation d'énergie et de la distribution des hydrocarbures : les alcanes représentent une part prépondérante des émissions ;
- de l'industrie manufacturière : les composés les plus fréquents sont des alcanes, des alcènes et des hydrocarbures aromatiques ;
- le transport qui émet une grande majorité de composés aromatiques en plus des alcanes et des alcènes

Dans la basse atmosphère, ces composés organiques volatils participent à des réactions photochimiques créant des radicaux libres et concomitamment une augmentation de la concentration en ozone (O₃). (7)

Les composés organiques notamment les hydrocarbures sont à la base de la production d'une importante quantité de CO₂ qui est un composé inorganique qui contribue fortement à l'effet de serre.

II.1.3 Hydrocarbures et dioxyde de carbone

Les hydrocarbures provenant de la distillation du pétrole et utilisés dans le transport, dans les industries sont le principal précurseur du dioxyde de carbone émis dans l'atmosphère. L'oxydation totale d'un hydrocarbure avec le dioxygène peut être établie selon le schéma suivant :



Pour une masse donnée d'hydrocarbure soumis à une combustion totale, la masse de dioxyde de carbone gazeux produit est une fonction du nombre d'atomes de carbone et de l'insaturation présente.

II.1.3.1 Etude théorique de la production de CO₂ par la combustion des hydrocarbures

L'étude quantitative de la réaction (1) permet d'écrire pour les quantités de matière de et de la relation suivante :

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{C}_x\text{H}_y}}{M_{\text{C}_x\text{H}_y}} \times \left(x + \frac{y}{4}\right) \times M_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

et sont respectivement les masses molaires moléculaires de et de .

Tenant compte des valeurs de ces masses molaires, la relation (2) s'écrit :

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{C}_x\text{H}_y}}{M_{\text{C}_x\text{H}_y}} \times \left(x + \frac{y}{4}\right) \times 44 \quad ; \text{ une forme plus simplifiée est : } m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{C}_x\text{H}_y}}{M_{\text{C}_x\text{H}_y}} \times 44 \times \left(x + \frac{y}{4}\right) \quad (3)$$

➤ Cas d'un alcane

Dans une molécule d'alcane, le nombre d'atomes de carbone est lié à celui des atomes d'hydrogène par la relation .

Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogènes par celui des carbones s'écrit : $n_H/n_C = 2n_C + 2$
Ainsi la masse de H_2O provenant de la combustion dans le dioxygène est :

$$\frac{m_{H_2O}}{m_{CO_2}} = \frac{2n_C + 2}{n_C}$$

Lorsque le nombre de carbone augmente, la quantité de dioxyde de carbone émise lors de la combustion tend vers une limite finie $\frac{2}{1}$; autrement dit

La quantité de dioxyde de carbone produite lors de la combustion d'une masse d'hydrocarbures est d'autant plus importante que le nombre d'atomes de carbone est grand. Par ailleurs quelque soit la masse d'alcane considéré, la combustion dans le dioxygène produit une masse de CO_2 supérieure.

Quelque soit le nombre de carbone de l'alcane la masse de CO_2 produite est toujours supérieure à la quantité d'hydrocarbure de départ.

➤ Cas d'un alcène

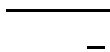
Pour les molécules d'alcène le nombre d'atomes d'hydrogène est le double de celui des atomes de carbone : $n_H/n_C = 2$. Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogènes par celui des carbones s'écrit donc $n_H/n_C = 2$. La masse de CO_2 produite lors de la combustion dans le dioxygène est :

La quantité de dioxyde de carbone produite est constante et ne dépend pas du nombre d'atomes de carbone de l'alcane, elle est toujours supérieure à la masse de composés éthyléniques brûlés.

➤ Cas d'un alcyne :

Dans une molécule d'alcyne, le nombre d'atomes de carbone est lié à celui des atomes d'hydrogène par la relation $n_H/n_C = 2n_C - 2$.

Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogènes par le nombre d'atomes de carbones est : $n_H/n_C = 2$
La masse de dioxyde de carbone produite s'écrit d'après la relation (3)



La quantité de CO_2 produite par la combustion d'un alcyne est d'autant plus grande que le nombre de carbone est petit. Lorsque le nombre de carbone est très grand, la quantité de dioxyde de carbone produite tend vers la limite suivante :

Cette étude théorique montre que les quantités de dioxyde carbone produites lors de la combustion dans le dioxygène sont plus importantes que la masse d'hydrocarbures utilisés et cela quelque soit la fonction chimique de ces derniers. En outre ce type de calcul peut permettre une fois la nature de l'hydrocarbure déterminée d'estimer les quantités de dioxyde de carbone susceptibles d'être engendrées par combustion

II.1.3.2 Les origines du dioxyde de carbone anthropique

Les émissions mondiales des gaz à effet de serre (GES) imputables aux activités humaines ont augmenté depuis l'époque préindustrielle ; la hausse a été de 70% entre 1970 et 2004 d'après le rapport de synthèse de 2007 sur les causes de l'évolution du climat (source : Direction de l'environnement).

Les rejets annuels de dioxyde de carbone CO_2 , le principal gaz à effet de serre anthropique, sont passés de 21 à 38 gigatonnes (Gt) soit une progression de 80% et représentaient 77% des émissions des gaz à effet de serre anthropiques (8). Ce gaz CO_2 provient principalement :

- des combustibles fossiles ;
- de la combustion du bois de chauffe et du charbon,
- de la décomposition de la biomasse etc.

Les variations des concentrations atmosphériques de CO_2 du couvert terrestre influent sur le bilan énergétique du système climatique et contribuent aux changements climatiques.

Au point de vue quantitatif, il est avéré que les quantités de CO_2 provenant des combustions sont plus importantes que les hydrocarbures qui sont à la base. Cela nous amène à réfléchir qualitativement en comparant les contributions à l'effet de serre du CO_2 et des hydrocarbures dans le cas général et en particulier du méthane CH_4 . L'étude des phénomènes d'absorption et d'émission de ces deux gaz, qui se fera plus loin, nous édifiera sur celui qui contribue le plus à l'effet de serre.

II.1.4 Estimation des quantités de gaz dispersés dans l'atmosphère provenant du raffinage

D'après une source CITEPA (Conseil Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) 2001-2002 sur les quantités des gaz à effet de serre émis par tonne de brut distillé.

- pour les composés organiques volatils ;
- pour le dioxyde de carbone CO_2 ;
- pour le dioxyde de soufre SO_2 .

Ces moyennes sont établies sur la base d'une source du CITEPA de 2002 évaluant les quantités de ces gaz dispersés dans l'atmosphère en France sur une période de vingt ans (de 1990 à 2010)

Dans le cas du Sénégal où la quantité de brut distillée est de **150 t/j**. En considérant les proportions par tonne de brut en France, on peut estimer au Sénégal avec une incertitude appréciable les quantités de gaz émises dans la basse atmosphère comme l'indique le tableau 7(9).

Tableau 7 : Estimations des émissions de gaz

Gaz émis	C O V	CO_2	SO_2
Quantités en kg/an	6103,5	$7,582425 \cdot 10^6$	84510

II.2 PROPRIETES DU DIOXYDE DE CARBONE

II.2.1 Vibrations dans les molécules polyatomiques

Considérons une molécule composée de N atomes. 3N coordonnées sont alors nécessaires pour repérer les différentes positions des atomes. Le mouvement global de cette molécule est repéré par 6 coordonnées (3 pour la translation du centre de gravité, et 3 pour les rotations du système autour de celui-ci) ou seulement 5 dans le cas des molécules linéaires (la rotation autour de l'axe de la molécule n'a pas de signification physique), il reste par conséquent 3N-6 (ou 3N-5 pour les molécules linéaires) variables attribués aux mouvements de vibration.

II.2.2 Modes de vibrations de la molécule de CO_2

II.2.2.1 Généralités

La molécule de dioxyde de carbone CO_2 suscite un grand intérêt depuis quelques années.

En effet ses propriétés particulières telles que sa pression et sa température et sa géométrie en font un système très intéressant au point de vue de la recherche sur les changements climatiques. La molécule de dioxyde de carbone (CO_2) est linéaire possède 4 mouvements de vibration indépendants sur lesquels tout mouvement de vibration peut se décomposer. Ces mouvements sont appelés modes propres de vibration. Ces différents mouvements sont donnés par la figure 11. (10).

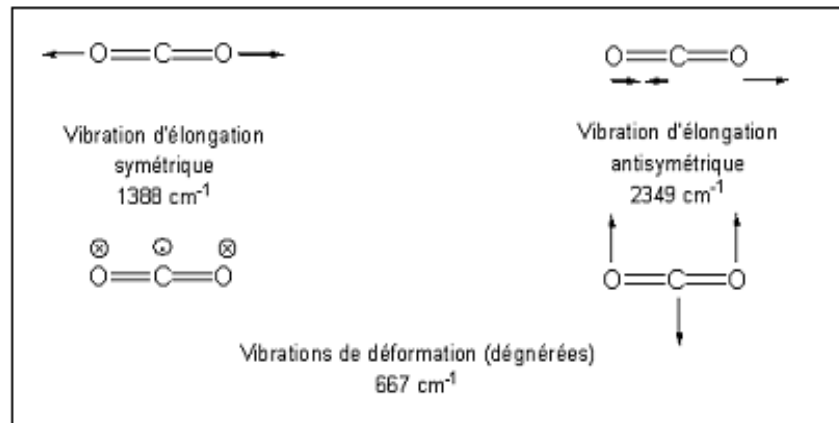


Figure 11 : Les 4 modes propres de vibration du dioxyde de carbone

Les modes dégénérés de déformation portent le nom anglo-saxon de *bending* et ceux représentant les étirements symétriques et antisymétriques sont appelés *stretching*.

II.2.2.2 Absorption de la molécule de CO_2

Les vibrations des atomes dans la molécule gazeuse sont responsables du spectre d'émission-absorption dans l'infrarouge moyen et thermique ; c'est ce qui se passe avec certaines molécules dipolaires telles que CO_2 (Figure 12) (Source : mesures effectuées par Jacques Gentili au Laboratoire de Sciences de la Matière, ENS Lyon)

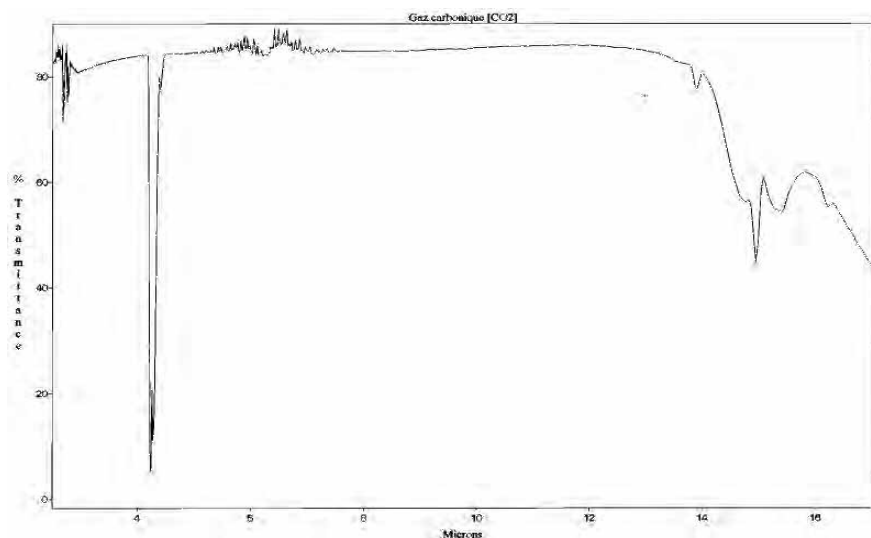


Figure 12 : Spectre d'absorption du CO_2 entre 2 et 17 micromètre

On trouve bien dans ce spectre les deux bandes d'absorption théoriques à $4,2\mu\text{m}$ (étirement symétrique) $15\mu\text{m}$ (flexion).

Les rotations des molécules sont responsables de l'émission-absorption dans l'infrarouge thermique et de la structure finie des bandes vibrationnelles.

D'un point de vue général, les différents modes sont classés en fonction de deux paramètres :

- un mode de vibration qui modifie les longueurs des liaisons est dit d'élongation, sinon, c'est une vibration de déformation angulaire (plane ou non),
- un mode de vibration qui conserve la symétrie moléculaire est dit symétrique ; il est asymétrique s'il conduit à la perte d'un ou de plusieurs éléments de symétrie de la molécule.

Parmi les différents modes de vibration du dioxyde de carbone, seuls trois modifient le moment dipolaire électrique de la molécule (dont deux sont dégénérés) et seront donc actifs en infrarouge (IR). En pratique le dioxyde de carbone présente une absorption à 2349 cm^{-1} , souvent observée sur les spectres utilisant l'air comme milieu de référence du fait d'une mauvaise compensation.

- les vibrations des atomes : les vibrations des atomes dans la molécule gazeuse sont responsables du spectre d'émission-absorption dans l'infrarouge moyen et thermique ; c'est ce qui se passe avec certaines molécules dipolaires telles que CO_2 (figure 1) ;
- les rotations des molécules : les rotations des molécules sont responsables de l'émission-absorption dans l'infrarouge thermique et de la structure finie des bandes vibrationnelles. (10)

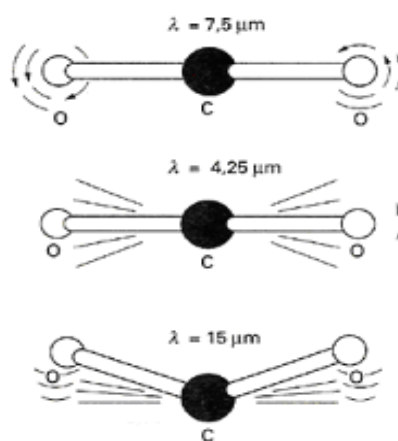


Figure 13 : Vibration du CO_2

L'effet de serre est une analogie qui traduit une propriété physique : l'absorption du rayonnement infra rouge (et donc de réémission) par un corps dans le domaine d'émission du système Terre- atmosphère considérés comme un corps noir autour de $260 - 280\text{ K}$. Et ce domaine

spectral correspond à l'infrarouge thermique. La capacité d'absorption est directement liée aux propriétés spectroscopiques des molécules et donc à leur structure (leur capacité à vibrer). Les molécules diatomiques symétriques telles que le diazote N_2 et le dioxygène O_2 n'ayant pas de moment dipolaire oscillant, n'ont pas cette capacité de vibration et n'absorbent pas le rayonnement dans les longueurs d'onde de l'infrarouge ; elles ne jouent donc pas de rôle dans l'effet de serre car leur spectre en infra rouge ne présente pas de bande d'absorption. (Voir spectre d'absorption du dioxygène et du diazote entre 2 et 17 micromètre) (Source : mesures effectuées par Jacques Gentili au Laboratoire de Sciences de la Matière, ENS Lyon)

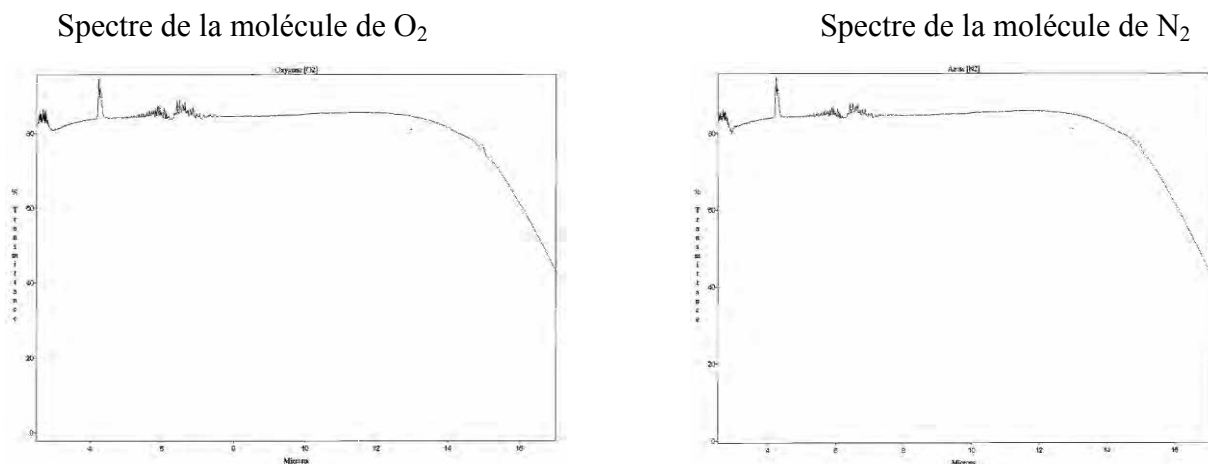


Figure 14 : Spectre d'infrarouge de O_2 et N_2

Par contre le dioxyde de carbone CO_2 et le méthane CH_4 possèdent des bandes d'absorption dans l'infra rouge et peuvent donc jouer un rôle dans l'effet de serre (voir bandes d'absorption).

En définitive, ces molécules absorbent dans le domaine de l'IR, raison pour laquelle elles sont appelées gaz à effet de serre. Elles absorbent dans le domaine d'émission thermique de la Terre puis réémettent des photons de même longueur d'onde dont un sur deux est dirigé vers la Terre et la réchauffe en lui apportant son énergie.

II.2.3 Cas de la molécule méthane

II.2.3.1 : Origines du méthane

Le méthane est étudié parce qu'il est un hydrocarbure très abondant dans la nature. Son origine naturelle est la décomposition lente des matières organiques en particulier de la cellulose. La formation correspond à la réaction globale suivante (11)

D'autres sources du méthane sont :

- Les gisements de gaz naturels
- Le raffinage du pétrole brut ;

- Certains procédés de raffinage comme le craquage catalytique.
- Le gaz fumier : par fermentation, le fumier sous l'influence d'un microorganisme du genre micrococcus, donne à la température moyenne de 35°C, un mélange de gaz contenant 50 à 60% de méthane et 30 à 40% de dioxyde de carbone.
- Le gaz des marais : ce gaz se dégage de la vase des marécages. C'est d'ailleurs en s'intéressant aux gaz des marais qu'Alessandro Volta a découvert le méthane en 1776

II.2.3.2 Modes de vibrations du méthane

Le méthane est une molécule à géométrie pyramidale, il est le plus simple des hydrocarbures. Il est le principal constituant du gaz naturel ; sa quantité dans l'atmosphère ne cesse d'accroître. La molécule de méthane est constituée de cinq atomes. Il possède neuf variables attribuées au mouvement de vibration rotation. La forme très symétrique du CH₄ signifie que seuls deux des modes de vibration peuvent interagir directement avec la lumière infrarouge.

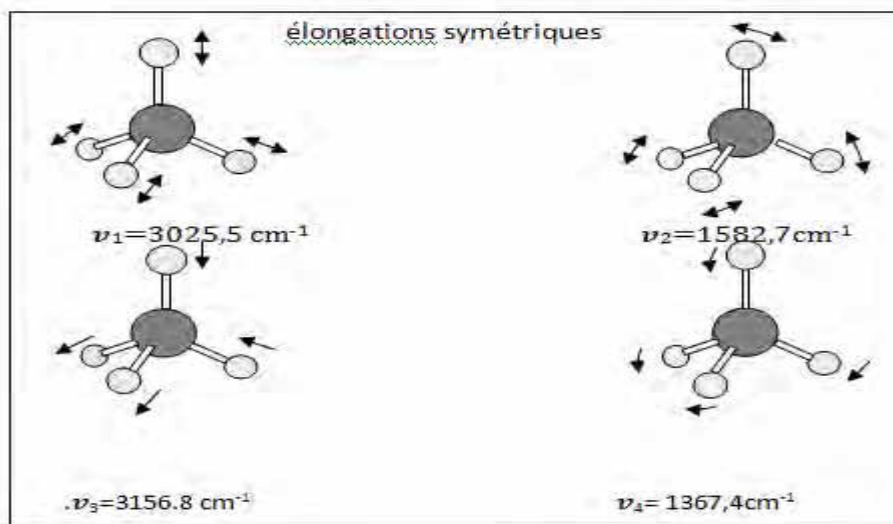


Figure 15: Modes de vibration de la molécule de CH₄

Ces modes de vibration sont les plus susceptibles d'absorber ou de disperser le rayonnement thermique IR de la Terre avant qu'il ne puisse s'échapper vers l'espace.

Le méthane est un gaz à effet de serre qui influe sur le climat. Il absorbe une partie du rayonnement infrarouge émis par la Terre, et l'empêche ainsi de s'échapper vers l'espace. Ce phénomène contribue au réchauffement de la Terre.

II.2.3.3 Absorption du méthane

La molécule de méthane CH₄ est pyramidale et sans moment dipolaire permanent. Elle possède 9 modes de vibration. Le spectre présente plusieurs pics caractéristiques de sa capacité d'absorption et d'émission dans l'infra rouge justifiant son potentiel élevé de gaz à effet de serre.

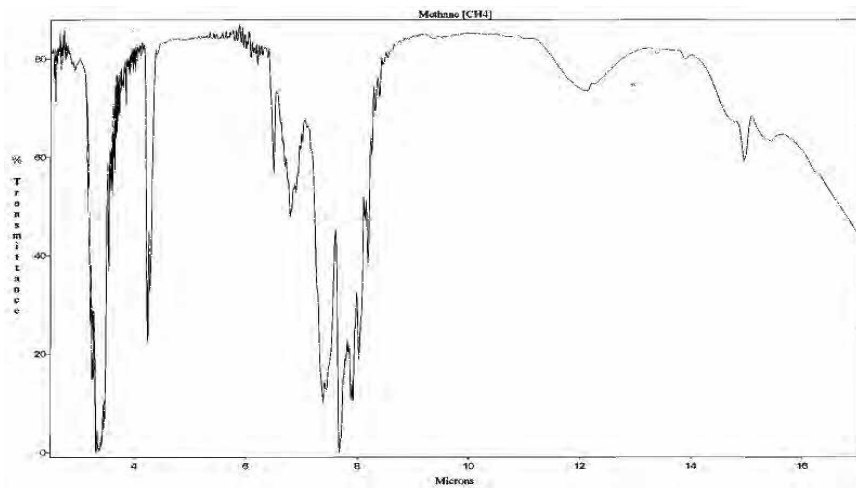


Figure 16 : Spectre d'absorption de CH₄ en infra rouge

Quantitativement, l'influence du méthane sur le climat est moins importante que celle du dioxyde de carbone car les quantités de méthane émises dans l'atmosphère sont plus faibles que celles du dioxyde de carbone dans l'espace ; toutefois cette influence du méthane est quand même préoccupante. Une molécule de méthane absorbe 23 fois plus de rayonnement qu'une molécule de dioxyde de carbone d'après un rapport du GIEC (Groupe Intergouvernemental d'Etude sur l'Evolution du Climat) de 2003. Le méthane est considéré comme le troisième gaz responsable du dérèglement climatique, après le dioxyde de carbone (CO₂) et les chlorofluorocarbones (CFC) (8).