

CHAPITRE II

Sources de matières premières

- Objectifs:**
- **Rappels (approche entre la chimie organique et minérale),**
 - **Avoir une idée sur les origines de la matière première utilisée en industrie,**
 - **Les domaines de la chimie organique industrielle,**
 - **Pétrole brut, Gaz naturel et opérations de traitement.**

II.1. Les sources de matières premières.

Parmi les trois principales sources de matières premières pour l'industrie chimique organique sont la houille, le pétrole et la biomasse végétale, cette dernière a pour principal intérêt de fournir des composés déjà relativement complexes (exemple: le furfural, et surtout la cellulose, ainsi que d'autres glucides, dont la synthèse ne serait pas possible), mais les matières de base simples les plus fondamentales sont fournies par les deux premières.

II.1. 1.Rappels

Voici un rappel sur les domaines de la chimie organique et minérale:

<u>Organique</u>	<u>Minérale</u>
<input type="checkbox"/> Chimie organique	<input type="checkbox"/> Chimie minérale
<ul style="list-style-type: none">• Composés du C (+ H, O, N) + non métaux Cl, Br, I, S, P ...	<ul style="list-style-type: none">• Chimie des composés des autres Éléments + CO, CO₂, RCN
<input type="checkbox"/> Composés organiques	<input type="checkbox"/> Composés minéraux
<ul style="list-style-type: none">• formés de liaisons covalentes• rarement solubles dans l'eau• F et Eb bas : la plupart sont liquides à T, P ordinaires• ρ voisine de 1• décomposés thermiquement• presque tous combustibles	<ul style="list-style-type: none">• formés de liaisons ioniques• électrolytes solubles dans l'eau• F et Eb élevés; la plupart sont cristallisés à T ordinaire• ρ variable et souvent élevée• grande stabilité thermique• rarement combustibles
<input type="checkbox"/> Réactions organiques	<input type="checkbox"/> Réactions minérales
<ul style="list-style-type: none">• souvent lentes, réversibles et incomplètes• souvent faibles effets thermiques	<ul style="list-style-type: none">• souvent rapides et totales• effets thermiques forts (exo-, endothermiques)

II.1.2. Les matières premières

- Les matières premières naturelles d'origine minérale

- Eléments les plus répandus : oxygène, silicium, aluminium, fer, calcium
magnésium, sodium, potassium
- Abondance \neq disponibilité -> il faut concentration en un lieu donné -> extraction
- Il faut aussi tenir compte de la couche gazeuse (ex : N₂ + abondant que O₂ dans
l'atmosphère, le contraire dans la croûte terrestre)

Rajouter mers et océans

- 3 substances particulières, dites 'inépuisables' :

AIR (oxygène, azote) EAU CHLORURE DE SODIUM

- Substances métalliques -> minerais :

- métaux communs : aluminium, cuivre, étain, fer, plomb, zinc
- métaux d'alliages : antimoine, chrome, cobalt, manganèse, nickel, tungstène
- métaux pour technologies avancées : titane et zirconium

- Substances non métalliques :

- amiante, barytine, calcaire, silice, fluorine, phosphates, 'potasse', 'sel',
soufre, talc

AMIANTE = silicates fibreux (tétraèdres SiO₄ disposés en chaînes longues, doubles,
motif anionique : Si₄O₁₁⁶⁻, contre-ions : Mg²⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺)

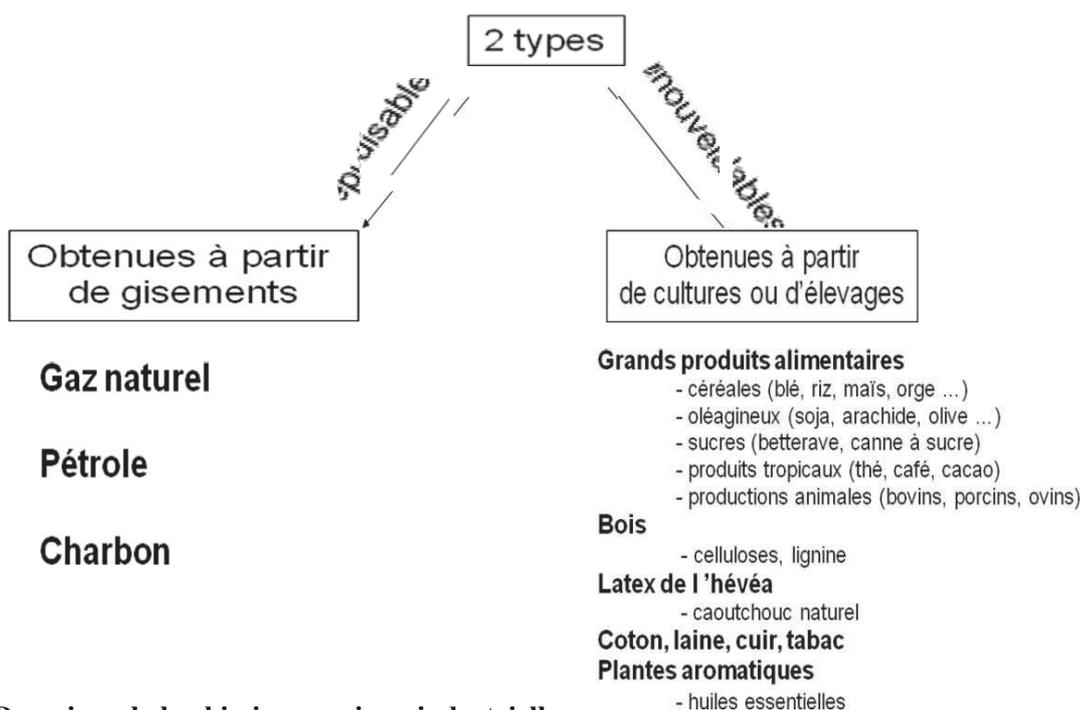
TALC = tétraèdres SiO₄ disposés en feuillets, macro-ion bidimensionnel Si₂O₅²⁻
formule Mg₃(Si₂O₅)₂(OH)₂

FLUORINE : CaF₂

BARYTINE : baryte = sulfate de Baryum

POTASSE : chlorure de potassium (et non KOH)

- **Matières premières naturelles d'origine organique**



II.2. Domaines de la chimie organique industrielle

II.2.1. Chimie de base (organique et minérale)

Le principal objectif est l'obtention de grands intermédiaires de la chimie minérale et organique à partir de quelques dizaines de matières premières. La synthèse implique souvent plusieurs étapes et une purification finale poussée. Le faible tonnage est compensé par une haute valeur ajoutée du produit final. La production des engrais et des matières plastiques est rattachée également à la chimie de base. Elle produit des molécules plus élaborées (dérivés halogénés, aldéhydes ou cétones, amines, composés polyfonctionnels...) utilisées, soit comme telles soit comme intermédiaires de synthèses, dans la formulation et la fabrication des produits finis livrés ensuite aux divers utilisateurs par la parachimie et la pharmacie. On distingue

Exemple: pesticides, pigments, arômes et cosmétiques ; engrais, solvants, monomères ... encore deux domaines dans la chimie de base:

a) la chimie lourde

Elle produit des matières premières de base, molécules simples telles que l'éthylène ou le propène, le benzène, le méthanol, l'éthanol, le phénol, l'acide acétique, le styrène, l'oxyde d'éthylène, etc. Ces matières de base sont produites en quantités très importantes (par millions de tonnes par an), dans des installations fonctionnant en continu qui représentent des investissements extrêmement coûteux.

A retenir : les principales caractéristiques de la chimie lourde:

- production de matières premières de base,
- molécules simples,

- gros tonnage,
- production en continu,
- bas prix,
- faible valeur ajoutée.

b) la chimie fine

La chimie fine, ou chimie de spécialité, est une division de l'industrie chimique qui synthétise des produits répondant à des besoins très spécifiques. La chimie fine produit des molécules complexes comportant facilement une structure carbonée comptant des dizaines d'atomes, à partir d'autres molécules de synthèse.

La chimie fine fournit de très nombreux secteurs industriels dont par exemple: laboratoires de recherche ou d'analyse; chimie médicale et pharmaceutique; composés informatiques; l'industrie des cosmétiques; métallurgie de spécialité, silicium ou autres produits ultra-purs; matériaux semi-conducteurs; aimants spéciaux; électrochimie appliquée; certains traitements de surface; galvanoplasties spéciales; céramiques; catalyses; certains biocides, dont les produits phytosanitaires, phytopharmaceutiques, insecticides, herbicides, antibiotiques; et de nombreux domaines ciblés de haute technologie, le domaine de la science des matériaux, etc.

A retenir : 1) les principales caractéristiques de la chimie fine :

- production de molécules complexes (aldéhydes, cétones, amines, molécules polyfonctionnelles...),
- intermédiaires de synthèse,
- produits finis (parachimie),
- production en quantités plus faibles en continu et en discontinu,
- prix plus élevés,
- haute valeur ajoutée.

2) les spécificités de la chimie de base :

- les unités de production sont souvent plus légères ;
- la sécurité des personnes et de l'environnement sont aussi des préoccupations importantes ;
- les produits issus de la chimie fine peuvent être toxiques, écotoxiques, allergènes, etc. ;
- dans le cas de la nanochimie, la matière obéit à des lois particulières (par exemple certaines très petites particules composées de métaux, nanocarbone... se comportent comme un gaz et non plus comme la matière habituelle).

II.2.2. Parachimie

Elle élabore les «produits finis» fournis aux utilisateurs, tels que: savons, détergents et lessives; peintures vernis et encres; produits d'entretien divers; parfums, cosmétiques et produits de beauté;

liants, colles et adhésifs; produits phytosanitaires (protection des végétaux); surfaces sensibles pour la photographie; explosifs; colorants; etc.

La parachimie ou chimie de formulation est un secteur industriel qui conditionne (ou « formule ») des produits issus de l'industrie chimique sous une forme utilisable par le consommateur final ou par une industrie spécifique. Les produits ainsi élaborés sont fonctionnels. Il existe une très grande variété de produits fabriqués par la parachimie, ce qui en fait un secteur très hétérogène. Tandis que certains produits parachimiques sont directement conditionnés pour l'utilisation finale et ne seront plus transformés (par exemple produits phytosanitaires, peintures décoratives, explosifs et colles), d'autres (huiles essentielles, encres d'imprimerie, additifs pour ciments ou bétons, huiles de lubrification, etc.) s'intègrent dans la fabrication en aval d'industries très diverses: agroalimentaire, emballage, etc. Le secteur de la parachimie regroupe les industries qui fabriquent huit catégories de produits: produits agrochimiques; peintures, vernis et encres; produits explosifs; colles et gélatines; huiles essentielles; produits chimiques pour la photographie; supports de données; produits chimiques à usage industriel. La fabrication de médicaments est une activité qui correspond à définition de la parachimie, mais elle est en fait englobée dans l'industrie pharmaceutique.

II.2.3. Pharmacie

L'industrie pharmaceutique se développe sérieusement à partir des années 1950 à la suite du développement d'une approche systématique et scientifique, d'une meilleure compréhension du corps humain (en particulier avec l'ADN), ainsi que l'apparition de procédés manufacturiers plus sophistiqués. Durant les années 1950, plusieurs nouveaux médicaments sont développés et sont ensuite, dans les années 1960, distribués en grande quantité. Le domaine des médicaments pour les maladies psychiatriques et dépressives se développe aussi. L'industrie pharmaceutique utilise les molécules de la chimie fine pour fabriquer des médicaments assimilables et actifs pour les hommes ou les animaux. Ce secteur englobe la formulation et le conditionnement des médicaments. Les produits fabriqués ont un effet curatif ou préventif, ils sont conditionnés et présentés sous une forme prête à l'emploi. L'industrie pharmaceutique mondiale est confrontée à plusieurs défis:

- la difficulté, malgré les progrès de la recherche et de la médecine, de découvrir de nouveaux médicaments efficaces en de courts délais. Les nouvelles maladies découvertes nécessitent de plus en plus de recherche afin de mieux les comprendre, ce qui prolonge le temps de création d'un produit adéquat ;
- l'arrivée sur le marché de plus en plus d'importante quantité de médicaments génériques, favorisées par les politiques de réduction des coûts de santé, réalisées dans les différents pays développés ;
- la plus grande vigilance des autorités de santé face aux apports thérapeutiques des nouveaux produits et à leurs effets secondaires. Les autorisations de mise sur le marché sont donc de moins en moins nombreuses ;

- la montée de la biotechnologie, incontournable dans la découverte de nouvelles molécules, mais d'une culture différente de la culture chimique d'origine des laboratoires.

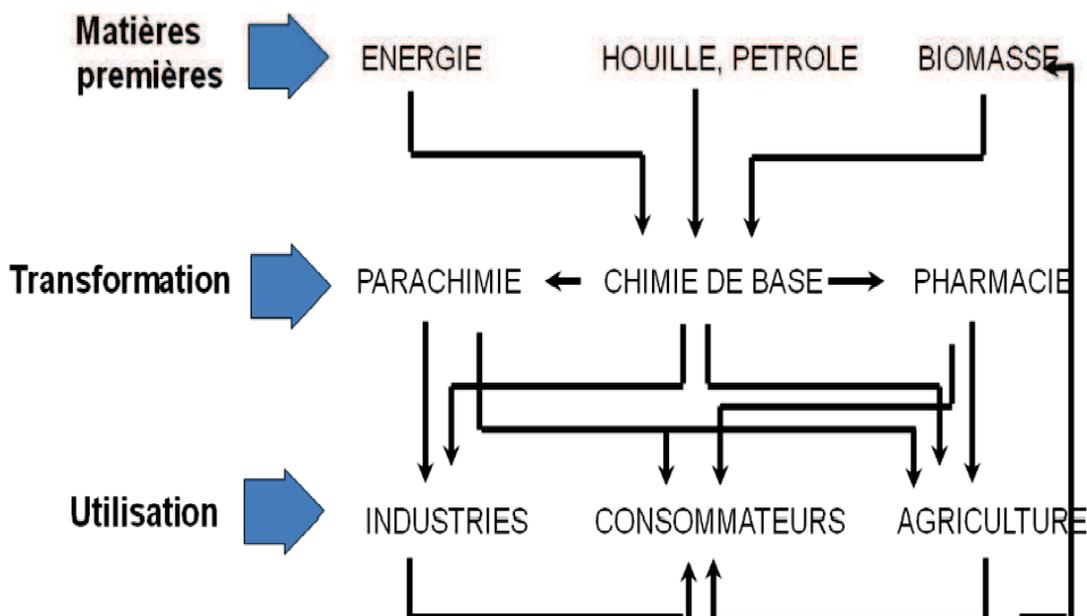
Remarque : La métallurgie chimique fait partie du domaine de la chimie industrielle, elle permet de :

- transformer en métal les combinaisons chimiques stables thermodynamiquement à l'état naturel (oxydes, carbonates, chlorures, sulfures,...), -impliques des opérations de séparation, purification, concentration des minerais.

Deux voies de productions:

- métallurgie par voie humide (extraction de métal à partir de solutions aqueuses par cémentation, précipitation, électrolyse) ;
- métallurgie par voie sèche (réduction d'un oxyde ou d'un halogénure par C, CO, H₂, Mg, Ca, Al,

Récapitulant:



Entre les sources naturelles de matières premières et les utilisations, l'activité industrielle proprement dite occupe une position intermédiaire. La «Chimie de base» **élabore** les composés, non présents dans la nature mais sans applications directes, à partir desquels la « Parachimie» et la «pharmacie» **préparent** les produits commercialisés à l'intention des utilisateurs.

II.3. Le pétrole et le gaz naturel.

II.3.1. Pétrole brut. Généralités.

Bien que son exploitation soit plus récente que celle de la houille, le pétrole constitue de nos jours, la base principale de l'industrie chimique organique. Le pétrole a initialement été utilisé comme combustible d'éclairage, et les premières tentatives de raffinage ont eu pour objet d'améliorer cette application, car le pétrole brut brûle mal (production du «pétrole lampant» ou kérosène, 1850). Il est

ensuite apparu comme source d'énergie calorifique et mécanique (d'abord chauffage des chaudières à vapeur, puis moteurs «à combustion interne»), et c'est en 1940 que le pétrole a commencé à être exploité systématiquement comme source de matières premières organiques, dont la production et les transformations constituent le domaine de la *pétrochimie* (ou *pétroléochimie*).

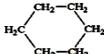
II.3.2. Le pétrole et son exploitation

Les pétroles bruts sont des mélanges très complexes d'hydrocarbures acycliques et/ou cycliques, de C1 à C 40 environ. Leur valorisation requiert diverses opérations de «raffinage», dont les unes ont seulement pour objectif de fractionner ces mélanges sans modifier la nature de leurs constituants, et les autres visent au contraire à modifier leur composition de façon à mieux répondre aux besoins du marché, ou à produire des «bases» pour l'industrie chimique non présentes dans le pétrole brut. Le raffinage du pétrole constitue actuellement la branche maîtresse de l'industrie chimique organique lourde; une raffinerie peut, selon son importance.

II.3.3. Composition chimique du pétrole brut

Le pétrole brut est un liquide noir, quelque fois avec des reflets et généralement plus léger que l'eau. Il est plus ou moins fluide selon son origine et son odeur est habituellement forte. Le pétrole brut et les fractions pétrolières sont essentiellement composées de molécules appelées hydrocarbures :

- Hydrocarbures aliphatiques saturées C_nH_{2n+2} (linéaires, ramifiées);

- Hydrocarbures cycliques saturées C_nH_{2n} ;(cyclohexane) 

- Hydrocarbures non saturées acycliques: 

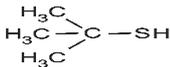
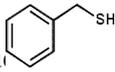
- Hydrocarbures non saturées cycliques:

cyclohexène (une double liaison) :  ; cyclohexadiène (deux doubles liaisons): 
benzène (trois doubles liaisons) : 

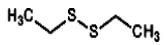
Composés non hydrocarbonés: composés sulfurés, azotés, oxygénés, des traces de composés métalliques : V, Ni

a)composés sulfurés : la teneur en soufre varie d'un pétrole brut à un autre. Il est classé comme pétrole brut acide s'il contient plus que **0.5% de soufre**. Certains types de composés soufrés sont corrosifs du fait de leur teneur en soufre. Les composés tels que H₂S et mercaptans peuvent être éliminés par traitement chimique.

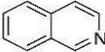
Les autres composés sulfurés, c'est-à-dire non acides peuvent être éliminés par hydrotraitement (à T élevée en présence de H₂). Les spécifications limitent pour la teneur en soufre 0.17% en poids pour essence normale et 0.12% en poids pour essence super. Le soufre fait diminuer la susceptibilité au plomb tétréthyl (composé utilisé pour augmenter l'indice d'octane). On estime que 70% du plomb tétraéthyl sont inhibé si le soufre se trouve sous forme acide.

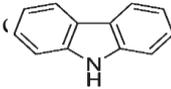
H₂S ; mercaptans : aliphatiques (R- SH)  mercaptans aromatique 

sulfures (R-S-R) : diméthylsulfure CH₃-S-CH₃

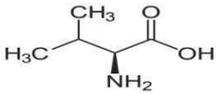
disulfures R-S-S-R ou  ; aromatiques  ; thiofènes 

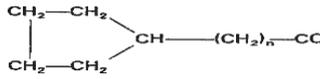
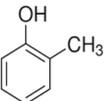
b) composés azotés : la teneur en azote est généralement inférieure à 0.1% en poids dans le pétrole, elles sont stables thermiquement mais constituent des poisons pour les catalyseurs.

Composés basiques : pyridine  quinoline  isoquinoline 

Composés non basiques : pyrrole  indole  

c) composés oxygénés : ce sont généralement des acides carboxyliques, phénols, crésols, avec de faibles quantités des espèces non acides tels que les esters, amides, cétones. La totalité d'acide contenue dans le pétrole brut varie de 0.03 à 3%.

acides carboxyliques : aliphatiques : CH₃(CH₂)_nCOOH ; ramifiés 

acides naphténiques:  ; phénol  crésol 

acides aromatiques:  (acide benzoïque, matière première de la pétrochimie.)

composés non acides : esters CH₃(CH₂)_nCOO(CH₂)_nCH₃, amides CH₃(CH₂)_nCONH(CH₂)_nCH₃,
cétones CH₃(CH₂)_nCO(CH₂)_nCH₃.

d) composés métalliques : sous forme de sels dissous dans l'eau ou sous forme de composés organométalliques tels que : vanadium (V), Nickel (Ni).

II.3.4. Distillation du pétrole brut

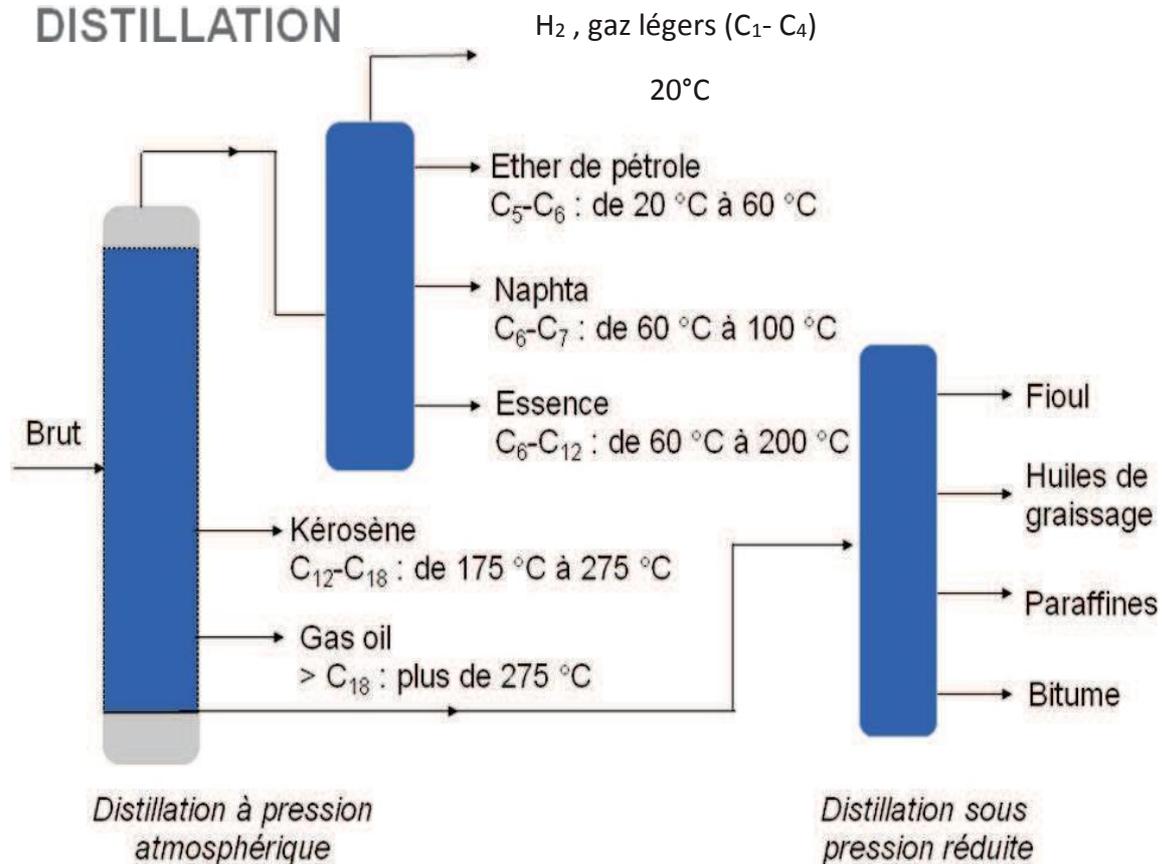
Le pétrole brut qui arrive dans une raffinerie subit en premier lieu une série de distillations destinées à le fractionner en un certain nombre de « coupes » correspondant à l'ensemble des constituants dont les points d'ébullition sont compris entre deux valeurs déterminées.

La classification de ces divers produits est faite en fonction du poids moléculaire des hydrocarbures qu'on peut obtenir d'une raffinerie :

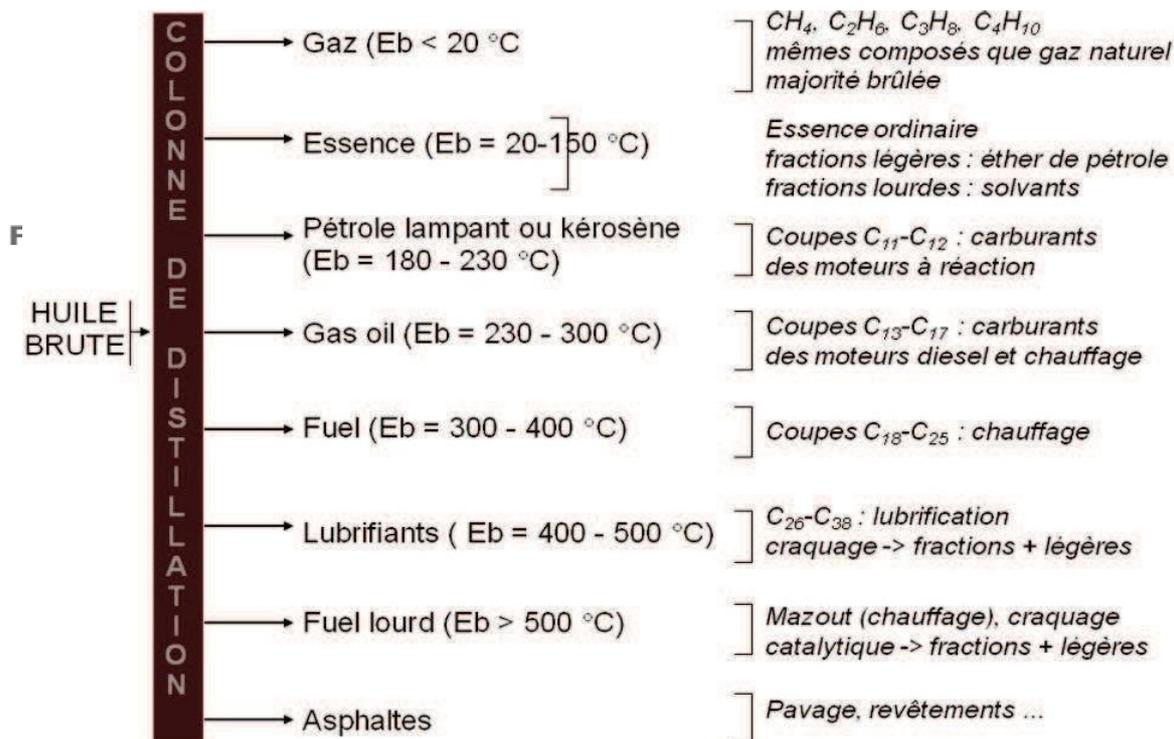
- ✓ Gaz : H₂, gaz légers (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀) ;
- ✓ Gaz liquéfiés : propane, butane commerciaux pour usages domestiques, chauffage, cuisine ;
- ✓ Carburants pour moteurs automobiles et aviations, essence, gas-oil ;
- ✓ Essences spéciales et solvants : (domaine peintures) ;

- ✓ Carburéacteurs : pour avions à réactions, turbines à gaz, fusée, armement ;
- ✓ Kérosène (pétrole lampant) : éclairage, chauffage, signalisation ;
- ✓ Gas-oil : carburant pour moteur diesel rapide ;
- ✓ Fuel-oil domestique : combustible pour chauffage domestique ou installations industrielles de faible puissance ;
- ✓ Huiles légères : c'est la base lubrifiante qui est utilisée dans la composition des huiles moteurs ou encore huiles de graissage pour petites mécaniques (machines à coudre, halogène, bicyclettes,...)
- ✓ Huiles lourdes : ce sont les bases visqueuses qui sont utilisées dans la composition des huiles moteurs ;
- ✓ Huiles cylindres : pour machines à vapeur ;
- ✓ Paraffines et cires : isolation électrique, protection ;
- ✓ Fuel-oil lourds : ce sont des combustibles pour installations des chauffages de grandes puissances pour les centrales électriques ou carburant des grands moteurs diesel ;
- ✓ Asphalte : bitume routière, batteries des voitures, emballage, isolation habitations ;
- ✓ Coke : combustible industriel pour la fabrication des électrodes (charbon).

DISTILLATION



Puis interviennent toute une série d'opérations visant à transformer certaines de ces fractions.



Certaines réactions ont pour but essentiel d'avoir des aromatiques pour augmenter l'indice d'octane*.

***A propos de l'indice d'octane** : l'indice d'octane mesure la résistance d'un carburant utilisé dans un moteur à allumage commandé à l'auto-allumage (allumage sans intervention de la bougie). Ce carburant est très généralement l'essence. On parle assez souvent improprement de capacité antidétonante du carburant pour un carburant d'indice d'octane élevé, un carburant ayant tendance à l'auto-allumage pouvant dans certains cas transiter à la détonation. On dit qu'un carburant a un indice d'octane de 95 par exemple, lorsque celui-ci se comporte, du point de vue auto-allumage, comme un mélange de 95 % d'iso-octane qui est résistant à l'auto-inflammation (son indice est de 100 par définition) et de 5 % de n-heptane, qui, lui s'auto-enflamme facilement (son indice est de 0 par définition). Dans le cas des hydrocarbures, l'indice d'octane augmente dans l'ordre suivant: alcanes linéaires (paraffines) à chaîne longue < alcanes linéaires (paraffines) à chaîne courte < alcènes (oléfines) et cycloalcanes (naphtènes) < alcanes ramifiés (isoparaffines) : iso-octane, indice d'octane = 100, hydrocarbures aromatiques, toluène, indice d'octane = 120. Il suffit d'ajouter des aromatiques pour augmenter les performances du moteur.

Exemples:

paraffines \longrightarrow paraffines + oléfines, mais de poids moléculaires plus faibles



naphtène \longrightarrow naphtène saturée + oléfine, (c'est la désalkylation)



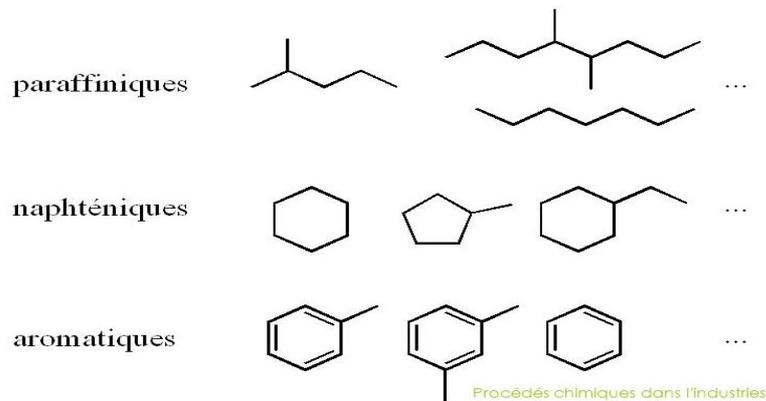
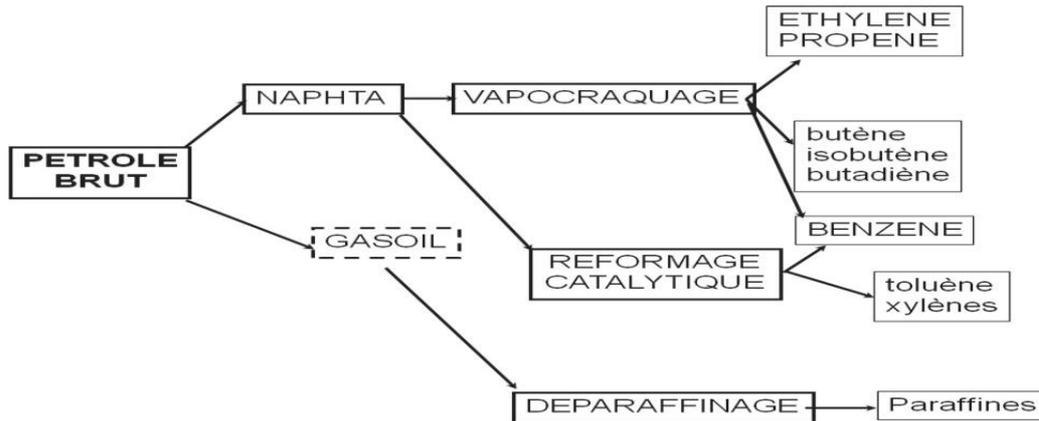
aromatiques: éthylbenzène \longrightarrow benzène + oléfine, (désalkylation)

déshydrogénation : naphthènes saturés \longrightarrow aromatiques ; cyclohexane $\xrightarrow{-H_2}$ benzène
paraffines \longrightarrow aromatiques ; nhexane \longrightarrow benzène.

isomérisation : nootane \longrightarrow isooctane

hydrocraquage : paraffines lourdes \longrightarrow paraffines légères.

Récapitulant :



II.4. La houille

II.4.1.Généralités

La **houille** est une roche carbonée sédimentaire correspondant à une qualité spécifique de charbon, intermédiaire entre le lignite et l'anhracite (soit 80 à 90% de carbone). De couleur noirâtre, elle provient de la carbonisation d'organismes végétaux et peut donc servir de combustible fossile. Ce combustible est utilisé depuis le 11^e siècle et son extraction dans les mines a rendu possible la révolution industrielle au 19^e siècle. Depuis, la houille constitue une des principales sources d'énergie des pays industrialisés. L'appellation courante de **charbon** désigne généralement la houille. L'élaboration naturelle de la houille se fait à partir de matière organique, en passant notamment par la production de kérogène.

II.4.2. Caractéristiques de la houille

Selon sa provenance, dans une même veine ou mine de charbon, la houille peut avoir des qualités différentes qu'il est intéressant de connaître, ce qui peut maintenant être fait grâce à des analyseurs fonctionnant sous flux continu du charbon extrait ou lavé. La houille est une qualité spécifique de charbon, terme générique qui recouvre trois catégories de combustibles solides de même origine (kérogène), mais dont les gisements sont à différents stades de transformation : la tourbe, le lignite et enfin la houille, dont l'anhracite est une variété de qualité supérieure. Pour les besoins industriels et domestiques, un charbon se caractérise par:

- a) sa teneur en matières volatiles (MV) exprimée en pourcentage par rapport à la masse totale. Celles-ci sont constituées sensiblement de méthane et d'hydrogène; sous l'effet d'une élévation de température, les matières volatiles se dégagent du combustible, s'enflamment facilement, et accélèrent la combustion ;
- b) son pouvoir calorifique (exprimé en kJ/kg), quantité de chaleur fournie par la combustion d'un kg de charbon ;
- c) sa teneur en eau exprimée en pourcentage ;
- d) sa teneur en cendres exprimée en pourcentage. Les cendres sont les résidus solides de la combustion du charbon, et peuvent contenir des polluants, métalliques notamment, de 20 à 120 ppm de métaux radioactifs (uranium, thorium, radium...), qui se concentrent dans les tas de cendres issus de la combustion du charbon, ce qui contribue à la pollution de l'environnement ;
- e) sa teneur en soufre exprimée en pourcentage; la présence de dioxyde de soufre et de traces de mercure ou d'autres métaux dans les fumées de combustion contribue à la pollution de l'environnement.

II.4.3.Utilisations de la houille

La houille est utilisée depuis le 10^{ème} siècle comme combustible pour le chauffage et même la cuisson (ce qui peut s'avérer toxique). En Angleterre, le risque de pénurie de charbon de bois,

initialement utilisé dans les fonderies oblige l'industrie métallurgique anglaise à rechercher une autre matière première pour son industrie : le charbon de terre, la houille. A l'état brut, celui-ci est impropre aux utilisations de cette industrie et nécessite une « distillation » dans des cornues, regroupées en batteries, dans une usine appelée cokerie. Le produit obtenu est le coke.

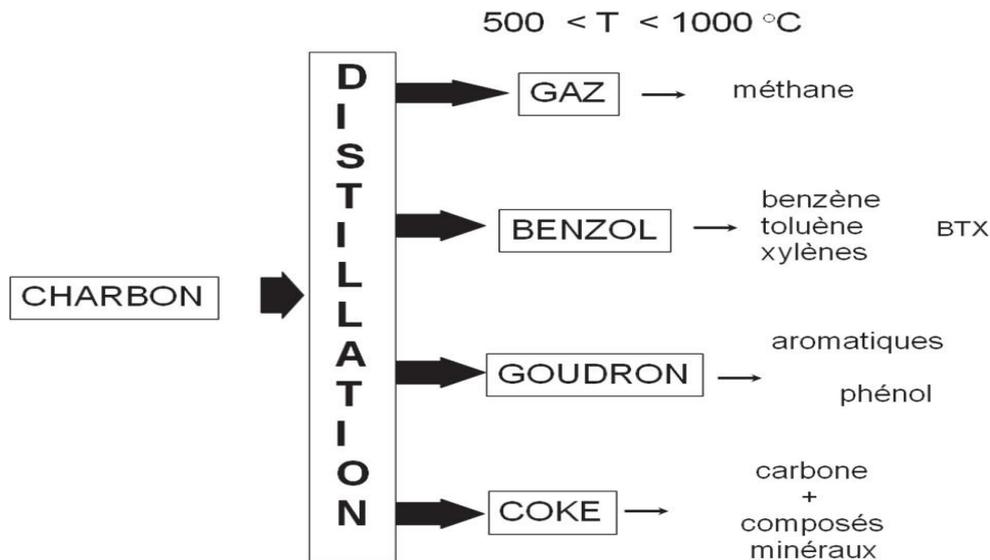
La houille provient de la fossilisation des végétaux essentiellement sous l'action de bactéries d'une part, de la température et de la pression du sous-sol d'autre part. Elle est loin d'être formée uniquement de carbone; 10 à 40 % de sa masse sont constitués de produits organiques, plus ou moins volatils, dont la nature et les proportions dépendent de l'origine et de « l'âge » de la houille.

II.4.4. Distillation de la houille

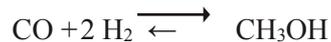
La « distillation » de la houille permettra par la suite d'obtenir le gaz de houille à des fins d'éclairage. Le gaz de houille contient 50% de dihydrogène, 32% de méthane et 8% de monoxyde de carbone. Dans un premier temps des usines à gaz sont construites pour produire le gaz de houille (d'où son nom de gaz manufacturé) ; la revente du coke, sous-produit de la fabrication du gaz, est suffisante à payer la houille. Dans un second temps, l'approvisionnement en gaz se fait auprès des cokeries. Le gaz devient sous-produit de la fabrication du coke. Ce développement des cokeries est favorisé par l'essor de la carbochimie à partir de 1920 et la valorisation de nouveaux sous-produits du coke: benzol, hydrogène, éthylène, etc.

Une tonne de houille chauffée à l'abri de l'air à une température comprise entre 500°C et 1100°C, suivant les cas, fournit :

- 1. du gaz** (100 à 400 m³), formé principalement de dihydrogène (50%), de méthane (30 %), d'éthylène, d'oxyde et de dioxyde de carbone, et d'ammoniac. Après avoir retiré l'éthylène, par hydratation en alcool éthylique en présence d'acide sulfurique, et l'ammoniac, par transformation en sulfate d'ammonium (engrais), le mélange gazeux résiduel est généralement utilisé comme combustible (gaz de ville, gaz d'éclairage).
- 2. du benzol** (7 à 10 kg) que l'on peut fractionner par distillation en *benzène*, *toluène* et *xylènes*;
- 3. du goudron** (30 à 100 kg), dont la composition est fonction de la température à laquelle a été portée la houille, mais dans lequel on trouve toujours de très nombreux constituants (on en a recensé plus de cent). Par des extractions chimiques et des distillations, on en retire principalement:
 - des **hydrocarbures benzéniques**: benzène, toluène, xylènes, naphthalène, anthracène,
 - des **phénols**: phénol ordinaire, crésols, etc.
 - des **composés azotés basiques**: amines, hétérocycles.
- 4. du coke** (650 à 800 kg) formé de carbone et de composés minéraux.



Les composés organiques tirés de la distillation de la houille constituent évidemment des matières premières pour diverses fabrications, mais le coke, indépendamment de son utilisation principale dans la métallurgie du fer, présente également de l'intérêt pour la synthèse organique : par action de la vapeur d'eau à 1000°C, on obtient un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone («gaz à l'eau») à partir duquel, après enrichissement en dihydrogène, on peut faire la synthèse du méthanol :



GAZ A L'EAU

- Action de la vapeur d'eau (vers 1000 °C)
- Réaction Fischer-Tropsch



➔ PROCÉDE EN 2 PHASES :

1/ Chauffage du coke



2/ Lorsque température nécessaire atteinte
-> injection de vapeur d'eau



Application -> (méthane), alcènes, C₅-C₁₁ selon stoechiométrie
Attention : aujourd'hui, méthane -> gaz de synthèse !

II.5. Opérations de traitements du pétrole

II.5.1. Le vaporeformage ou reformatage à la vapeur.

C'est un procédé de production de gaz de synthèse (syngas) riche en hydrogène. Cette réaction d'hydrocarbures, principalement du méthane, en présence de vapeur d'eau (exemple : **vaporeformage du méthane**) est fortement endothermique. Ce procédé est très répandu, notamment pour la production du syngas précurseur de l'ammoniac (procédé *Haber-Bosch*), celui précurseur de la production du méthanol, la production de l'acide chlorhydrique (hydrochloride), le procédé Fischer Tropsch et autres.

Dans le reformatage à la vapeur, les gaz désulfurés sont mélangés à de la vapeur surchauffée et le reformatage est réalisé dans des tubes contenant un catalyseur à base de nickel. Le gaz reformaté, qui est constitué de vapeur, d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone, est refroidi et traité dans des convertisseurs où le monoxyde de carbone réagit avec la vapeur pour donner de l'**hydrogène** et du dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone est lavé dans des solutions d'amine et rejeté dans l'atmosphère pendant que les solutions sont réactivées par chauffage. Le monoxyde de carbone qui subsiste dans le reformat est converti en méthane

Réaction: la réaction générale du vaporeformage s'écrit:



La réaction inverse se nomme Méthanation.

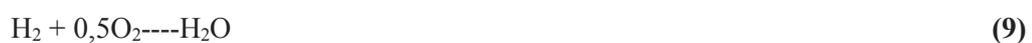
Mais une réaction secondaire nommée réaction du gaz à l'eau (*water gas shift*):



ainsi qu'une série d'autres réactions sont observées :



Dans le cas du reformatage autothermique du méthane, les réactions suivantes se produisent également:



Le reformage à la vapeur consiste à transformer les charges légères d'hydrocarbures en gaz de synthèse (mélange H₂, CO, CO₂, CH₄ et H₂O) par réaction avec la vapeur d'eau sur un catalyseur au nickel. Cette transformation a lieu à haute température (840 à 920°C) et à pression modérée (de l'ordre de 20 à 30 bars). Dans ce dernier cas, toutefois, on associe le reformage à la vapeur à une unité d'oxydation partielle d'hydrocarbures lourds afin de disposer d'un mélange de gaz de synthèse aux propriétés adéquates vis-à-vis de la synthèse de carburants (H₂/CO=2 environ).

II.5.2.Reformage catalytique.

En dehors de la coproduction d'hydrogène en raffinage et pétrochimie, les procédés les plus attractifs de transformation d'hydrocarbures en hydrogène passent par le **gaz de synthèse**, mélange de **CO + H₂**. Cependant le choix du procédé de fabrication optimal est intimement lié à l'utilisation finale du gaz de synthèse, car la majorité de l'hydrogène produit dans le monde est captif; il conduit alors, dans des unités intégrées, à l'ammoniac et ses dérivés ou bien au méthanol.

Un reformage secondaire à l'air qui consomme l'oxygène de l'air en oxydant le monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂) tout en fournissant les quantités appropriées d'azote (N₂) permettant la synthèse : $N_2 + 3H_2 \text{ -----} 2 NH_3$.

Près de la moitié de l'ammoniac produit dans le monde sort des usines intégrées d'ammoniac/urée qui utilisent le CO₂ produit dans les étapes précédentes où la plus grande partie des atomes de carbone est transformée en dioxyde de carbone.

Les technologies existant au niveau industriel pour la production de gaz de synthèse sont aujourd'hui:

- le **vaporeformage d'hydrocarbures légers**
- l'oxydation partielle d'hydrocarbures variés, de charbon et de biomasse (la biomasse n'est plus abordée dans la suite du texte)
- le reformage autotherme, qui est une combinaison des deux précédents (hydrocarbures légers uniquement)

Les technologies dominantes pour la préparation d'un hydrogène pur à partir du gaz de synthèse disponible, et après conversion du CO en hydrogène et CO₂ (*water gas shift*), sont :

- la purification sur tamis moléculaire avec PSA (*Pressure Swing Absorber*)
- la purification par méthanisation
- la purification par cryogénie ou par membranes

Le reformage catalytique est une opération chimique servant à valoriser une fraction du pétrole (le naphta lourd) en essence. Dans ce procédé, un catalyseur permet de déclencher les réactions chimiques. À partir d'un naphta lourd débarrassé de soufre, le produit passe à travers une série de quatre réacteurs qui transforment les alcanes saturés en alcanes insaturés

en les débarrassant partiellement de leurs atomes d'hydrogène. À la sortie des réacteurs, après passage dans une unité de séparation, il contient :

- de l'hydrogène ;
- du fuel gaz (méthane et éthane) ;
- du propane ;
- du butane ;
- du reformat.

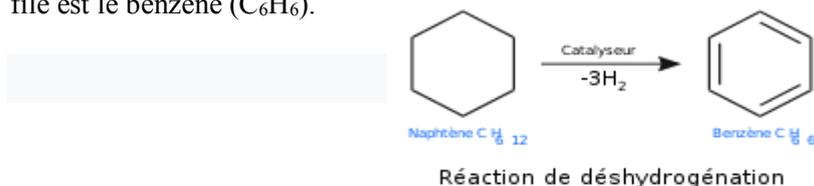
La réaction se fait sous pression et à haute température (de l'ordre de 500 à 550 °C).

- L'hydrogène sera utilisé dans l'hydrotraitement et l'hydrodésulfuration.
- Le fuel gaz est dirigé vers le réseau de gaz combustible.
- Le propane et le butane sont dirigés vers un récipient de stockage.
- Enfin, le reformat sera mélangé avec du naphtha léger et du butane dans des proportions déterminées pour donner du carburant ordinaire et du supercarburant. Par un régime de fractionnement du reformat, on obtient des hydrocarbures aromatiques BTX (benzène, toluène et xylène) très recherchés dans l'industrie pétrochimique.

Dans une raffinerie complexe, sont également ajoutés des isomères et de l'éthanol pour faire du carburant sans plomb. La production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures est aussi appelée « reformage ». Cet abus de langage s'explique par le fait que l'on cherche à valoriser un « sous-produit » du reformage « classique » tel que défini ci-dessus (voir Dihydrogène).

Remarque: Le reformage catalytique a pour objectif de transformer les constituants naphthéniques (à bas indice d'octane) en constituants aromatiques à haut indice d'octane servant de base au mélange des essences.

La réaction se passe sous haute pression et à haute température (de l'ordre de 550 °C) avec production d'hydrogène venant des molécules naphthéniques. C'est une réaction endothermique : les liaisons dans les molécules naphthéniques s'ouvrent et libèrent de l'hydrogène et ces molécules donnent naissance à des molécules aromatiques dont le chef de file est le benzène (C₆H₆).



L'hydrogène est utilisé pour l'hydrotraitement et l'hydrodésulfuration. Le fuel gaz est envoyé au réseau fuel gaz. La coupe C3/C4 est envoyée en charge vers le *gas plant*. La coupe pentane

ainsi que le reformat sont envoyés au stockage pour servir de base aux mélanges de carburants.

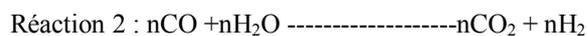
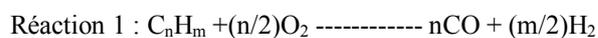
II.5.3. Oxydation partielle.

a) La production d'hydrogène par oxydation partielle

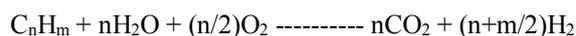
L'oxydation partielle peut être effectuée sur des produits plus ou moins lourds allant du gaz naturel aux résidus lourds, au charbon ou à la biomasse. A haute température (classiquement de 900 à 1500 °C) et à pression élevée (classiquement 20 à 60 bars), en présence d'oxygène en tant qu'oxydant et d'un modérateur de température (la vapeur d'eau), l'oxydation partielle des hydrocarbures conduit, à l'instar du vaporeformage, à la production de gaz de synthèse. En revanche, la réaction est exothermique et se déroule (en général) sans catalyseur.

b) Oxydation partielle de résidus pétroliers lourds

Les deux principales réactions sont la production de gaz de synthèse (réaction globale simplifiée représentée par l'équation (6) et la conversion du monoxyde de carbone (équation (2bis)). Tout comme dans le vaporeformage, la plupart des réactions mises en oeuvre dans les procédés d'oxydation partielles sont équilibrées, à l'exception notable de la réaction 1 (oxydation proprement dite), quasi-totale dans les conditions de haute température qui règnent dans le réacteur. Un résidu sous vide type contient plus d'une cinquantaine d'atomes de carbone par molécule. Il est symbolisé ici par la chaîne hydrocarbonée C_nH_m , qui correspond à un rapport H/C égal à m/n .

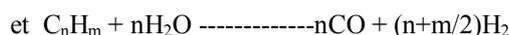
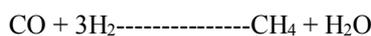


Bilan des deux réactions :



La réaction 1 correspond à l'oxydation partielle proprement dit. C'est en fait une combustion menée en défaut d'oxygène par rapport à la stoechiométrie totale. Elle est exothermique. Elle représente le résultat global d'un grand nombre de réactions qui conduisent principalement à la formation de CO et d' H_2 mais aussi de : H_2O , C (suie) et CH_4 .

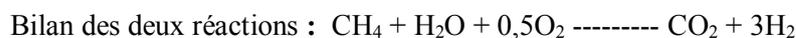
On peut mentionner quelques unes des réactions annexes :



c) Oxydation partielle du gaz naturel

Le procédé d'oxydation partielle de gaz naturel n'est généralement pas utilisé pour la production d'hydrogène: On lui préfère le plus souvent la technologie de vaporeformage décrite plus haut. En revanche, on peut se tourner vers l'oxydation partielle de gaz naturel pour des applications en chimie, quand on recherche un ratio H_2/CO légèrement inférieur à 2.

La charge est essentiellement composée de méthane. Les équations précédentes deviennent, avec $n=1$ et $m=4$:



La réaction 1 est exothermique et donne, selon les conditions du procédé, un rapport H_2/CO compris entre 1.6 et 1.9. La réaction 2 est également exothermique

Pour le bilan des deux réactions, le rendement obtenu en hydrogène par rapport au méthane est classiquement de l'ordre de 27% poids. Remarquons que ce rendement est moins bon que celui obtenu avec la voie vaporeformage (30% poids)

II.5.4. Les procédés de craquage

Après la distillation, d'autres procédés sont mis en œuvre pour modifier la structure moléculaire des fractions en vue d'obtenir des produits plus recherchés. L'un de ces procédés, le craquage, fragmente (ou coupe) les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé pour donner des produits plus utiles tels que des hydrocarbures gazeux, des essences de base, du gazole et du fioul. Durant le craquage, certaines molécules se combinent (se polymérisent) pour en former de plus grosses. Il y a essentiellement trois types de craquage, à savoir le craquage thermique, le craquage catalytique et l'hydrocraquage.

a) Craquage catalytique. Le craquage catalytique est un craquage dans lequel les grosses molécules d'alcane se brisent lorsqu'elles sont portées à 500 °C environ. Il fut breveté par Eugène Houdry en 1928. Des catalyseurs à base de platine-molybdène sont utilisés pour favoriser et accélérer cette réaction de craquage. Le craquage catalytique est un craquage dans lequel les grosses molécules d'alcane se brisent lorsqu'elles sont portées à 500 °C environ, il en résultent un alcane et un alcène de masse molaire plus faible. Des catalyseurs à base de platine-molybdène sont utilisés pour favoriser et accélérer cette réaction de craquage. Les produits obtenus sont par exemple :

- des gaz de chauffe ;
- de la matière première, par exemple l'éthylène ;
- des essences ; après disparition de l'essence au plomb ; le plomb étant un « poison » pour les pots catalytiques.

Cependant ces essences distillées ne sont pas utilisables dans les moteurs sans reformage catalytique préalable. D'une façon générale un craquage catalytique d'une huile permet d'obtenir : - des gaz légers (hydrogène, hydrocarbures à 1 et 2 atomes de carbone par molécule, *du propylène,*du propène ($\text{C}_3=$), *des hydrocarbures à 4 atomes de carbone par

molécule (C4 saturés et iso C4), * des hydrocarbures insaturés à 4 atomes de carbone, *des essences, *une huile relativement légère ou diluant léger ("light cycle oil" ou "L.C.O."), *une huile relativement lourde ou diluant lourd ("heavy cycle oil" ou "H.C.O."), *un résidu ou "slurry" qui est généralement purifié du catalyseur entraîné pour obtenir une huile clarifiée ("clarified oil" ou C.O.) ou une huile 30 décantée ("Decanted oil ou D.O.)

Certains utilisateurs cherchent soit à augmenter sensiblement la production de C3 insaturé (propylène) sans augmenter la production d'hydrocarbures en C4 et des gaz secs saturés (H₂, C1, C2), soit à améliorer sensiblement la production de C3 insaturé (propylène) et d'iso C4 sans augmenter notablement la production de gaz secs saturés (H₂, C1, C2), soit à augmenter sensiblement la production de C3 insaturé (propylène) et éventuellement des C4, notamment insaturés, sans augmenter la production des gaz secs saturés (H₂, C1, C2). Dans les 3 cas, il est le plus souvent recherché d'y associer une production maximale d'essence d'indice d'octane particulièrement élevé

b)Les procédés de craquage thermique. Dans les procédés de craquage thermique, mis au point en 1913, on chauffe du fioul léger et du pétrole lourd sous pression dans de grands ballons, jusqu'à ce qu'ils se fragmentent en molécules plus petites possédant de meilleures propriétés antidétonantes. Cette ancienne méthode, qui donnait d'importantes quantités de coke solide indésirable, a évolué en procédés de craquage thermique modernes comprenant la viscoréduction, le craquage à la vapeur et la cokéfaction.

- **La viscoréduction**

La viscoréduction est une forme de craquage thermique modéré de mélanges lourds qui permet de réduire le point d'écoulement des résidus cireux et de diminuer considérablement la viscosité du produit sans modifier sa plage d'ébullition. Le résidu de distillation atmosphérique est soumis à un craquage modéré à la pression atmosphérique dans un réchauffeur. La température est rapidement abaissée à l'aide de gazole froid pour prévenir tout craquage excessif, puis le mélange est soumis à détente dans une tour de distillation. Le goudron résiduel obtenu lors du craquage thermique, qui s'accumule au fond de la colonne de fractionnement, est soumis à une détente sous vide dans une colonne de rectification et le distillat est recyclé

- **Le craquage à la vapeur**

Le craquage à la vapeur produit des oléfines par craquage thermique de grosses molécules d'hydrocarbures à des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique et à des températures très élevées. Le résidu du craquage à la vapeur est mélangé à des combustibles

lourds. Le naphta produit par craquage à la vapeur contient normalement du benzène qui est extrait avant l'hydrotraitement.

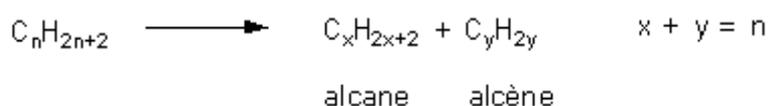
- **La cokéfaction**

La cokéfaction est un craquage thermique poussé permettant d'obtenir de l'essence de distillation directe (naphta de cokéfaction) et divers distillats moyens qui sont envoyés dans les unités de craquage catalytique. Ce procédé réduit si complètement l'hydrogène contenu dans les molécules d'hydrocarbure que le résidu est constitué de carbone presque pur appelé coke.

c) l'hydrocraquage. L'hydrocraquage est un procédé de raffinage permettant de transformer, en présence d'hydrogène, des hydrocarbures lourds en produits légers à basse teneur en soufre. Il s'agit là d'un procédé permettant de convertir des distillats lourds en coupe légère de valeur marchande plus importante. Il nécessite des températures qui oscillent entre 250 et 450°C et une pression d'hydrogène assez importante (entre 50 et 150 bars) ainsi que la présence d'un catalyseur en lit fixe. A cette température, les longues molécules sont craquées et les molécules oléfiniques apparaissent.

Il y a une hydrogénation partielle des oléfines due à la présence d'hydrogène sous haute pression et des molécules aromatiques sont aussi formées. Le bilan de la réaction est :

Craquage des paraffines (alcanes)



Craquage des oléfines (alcènes)

