



**Université Tunis El Manar  
Faculté des Sciences de Tunis  
Département de Géologie**

**Cours :**

**Pétrochimie et Gaz naturel**

**Unité d'Enseignement  
Géochimie**

**SECTION LFST2-GRE  
ANNEE UNIVERSITAIRE 2022-2023**



**Raja CHAIRI**

## Généralités

La pétrochimie représente un secteur clé de l'industrie moderne. À partir de ressources fossiles ou de biomasse, elle fournit des matières intermédiaires qui servent de base à la fabrication de nombreux objets du quotidien.

### **Qu'est ce que la pétrochimie?**

La pétrochimie est la science et la technique qui correspond à la **pétroléochimie**, l'industrie qui utilise le pétrole et le gaz naturel comme matières premières pour le développement de nombreux produits chimiques

Elle apporte les connaissances et les mécanismes pour l'extraction de substances chimiques à partir des combustibles fossiles. L'essence, le gasoil, le kérosène, le propane, le méthane et le butane sont quelques-uns des combustibles fossiles permettant de développer des produits de la pétrochimie.

Cette science permet aussi de produire des fertilisants, des pesticides et des herbicides, d'obtenir de l'asphalte et des fibres synthétiques et de fabriquer plusieurs sortes de plastiques. Les gants, les gommes et les peintures, parmi de nombreux autres articles d'usage quotidien, font partie de la production pétrochimique.

### **Comment on obtient les produits pétrochimiques?**

Les processus pour l'obtention des produits pétrochimiques ont lieu dans des raffineries et impliquent des changements physiques et chimiques des hydrocarbures. Le processus basique, qui divise le pétrole et le gaz naturel dans divers composés plus légers, prend le nom de cracking (les molécules se divisent).

La combinaison entre les pétrochimiques basiques et les différents intrants chimiques permettent d'obtenir des pétrochimiques intermédiaires comme les résines à base de méthanol (employées dans la fabrication de gommes, de plastiques, de détergents et de lubrifiants), les polyuréthanes (servant à la fabrication de matelas et de plastiques) et les acétaldéhydes (qui dérivent en des parfums, des exhausteurs de goût : additifs alimentaires qui renforcent le goût des aliments, etc.).

### **Qu'est ce que le naphta ?**

Les produits pétrochimiques sont des dérivés du pétrole, principalement du naphta, du gaz naturel et, aujourd'hui, de plus en plus de produits chimiques issus de la biomasse.

Le naphta est la distillation fractionnée du pétrole (800°C), un produit intermédiaire de l'essence et du kérosène. En raison du faible poids moléculaire des hydrocarbures qui le composent, il fait partie des produits dits légers.

Il existe de nombreuses utilisations du naphta, notamment en tant que solvant dans le savon à lessive ou le liquide de nettoyage. Les gens utilisent ce composé depuis longtemps ; au moins une culture, par exemple, l'utilisait dans des grenades primitives.

### Terminologie :

Il y a une certaine irrégularité dans la façon dont le mot naphta est utilisé. Historiquement, il était souvent utilisé pour désigner le pétrole brut. L'usage moderne, cependant, fait référence à un ensemble d'hydrocarbures de compositions différentes qui partagent certaines similitudes structurelles. Le mot utilisant généralement l'orthographe « naphta » est souvent vu dans les noms d'autres composés d'hydrocarbures, illustrant le fait qu'il s'agit souvent d'un ingrédient ou d'une base dans le traitement et la production d'hydrocarbures.

### Variétés :

Les hydrocarbures composant le naphta sont appelés les « **grands intermédiaires** » :  
Les oléfines sont l'ancien nom des alcènes, encore utilisé dans l'industrie du raffinage. Les alcènes sont des hydrocarbures comprenant au moins une double liaison covalente entre deux atomes de carbone. Le plus simple des alcènes est l'éthylène  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . Les alcènes, sous leur forme polymérisée, sont à la base de très nombreuses matières plastiques.  
les molécules aromatiques, qui, traitées selon diverses techniques, donnent naissance à une très large gamme de produits, comme des matières plastiques ou des solvants.

### Les usages

Une utilisation courante de ce produit chimique est comme solvant. Le naphta est un solvant très puissant et polyvalent qui peut être utilisé dans le craquage des hydrocarbures, les savons à lessive, la chimie organique, les liquides de nettoyage et de nombreuses autres applications. Fels-Naphta est une marque de savon particulièrement célèbre qui contient ce produit chimique comme solvant. Le produit est également utilisé pour fabriquer du vernis et alimenter les réchauds et les lampes de camping, ainsi que dans le traitement de combustibles tels que l'essence et le kérosène.

### Dangers

Certaines formes de ce produit chimique peuvent être dangereuses. Quelques formes peuvent causer le cancer, et beaucoup d'entre elles provoquent une irritation de la peau, des maux d'estomac et d'autres problèmes de santé lorsque les gens y sont exposés. Le naphta est également instable et inflammable, il est donc important que les gens le manipulent avec soin. Les personnes qui l'inhalent ou l'ingèrent doivent consulter un médecin dès que possible, et les personnes qui ont été en contact avec la peau doivent bien se doucher pour réduire le risque de développer une irritation cutanée.

### Sécurité

De nombreuses raffineries produisent diverses formes de naphta. Chacun est accompagné de sa propre fiche de données de sécurité (FDS) qui fournit des informations spécifiques sur sa composition chimique, les précautions de manipulation, les risques pour la santé et d'autres caractéristiques. Il est important que toute personne qui utilise ce produit chimique lise attentivement ces informations afin qu'elle soit aussi informée que possible avant d'utiliser le produit chimique. La fiche signalétique contient également des informations sur ce qui doit être fait si quelqu'un est accidentellement exposé au produit chimique ou si une autre situation d'urgence survient.

# **Partie I : Formation et Exploitation du Pétrole et du Gaz naturel**

## Chapitre I : Définition et origine

### Introduction

Étymologiquement, le pétrole est une « huile de pierre, huile de roche », du latin *petra* « pierre, roche » et *oleum* « huile ». C'est est une huile minérale naturelle utilisée comme source **d'énergie**.

Il est **constitué principalement** d'un mélange variable d'hydrocarbures (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène 98%) **liés** à d'autres atomes : **soufre, l'azote et l'oxygène** (1 à 2 %).

Selon la température et la pression, certains de ses constituants peuvent être des gaz, des liquides et parfois des solides, ce qui explique la consistance variable du pétrole, plus ou moins visqueuse ou liquide.

L'exploitation de cette source d'énergie fossile et d'hydrocarbures est l'un des *pilliers de l'économie industrielle* contemporaine.

Le pétrole fournit la quasi-totalité des carburants liquides par distillation (fioul, gazole, kérosène, essence, GPL) tandis que le naphta produit par le **raffinage** est à la base de la **pétrochimie**, dont sont issus un très grand nombre de matériaux usuels plastiques, synthétiques, caoutchoucs synthétiques (élastomères), détergents, adhésifs, engrais, cosmétiques, etc.

### 1. Origine du pétrole

Le pétrole est formé au sein des *bassins sédimentaires* par transformation des *matières organiques (MO)* animales ou végétales. Il provient de la décomposition d'organismes marins et/ou terrestre accumulés dans des bassins sédimentaires, au fond des océans, des lacs et des deltas (Fig.1).

La biomasse constituée d'êtres vivants (plancton, végétaux, animaux) est composée pour l'essentiel de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène.

À l'interface eau/sédiment les bactéries décomposent cette biomasse et une faible quantité (de 1 %) se dépose au fond des bassins (océans). La MO est enfouie dans les sédiments et se préserve dans des conditions anaérobiques (milieu pauvre en oxygène).

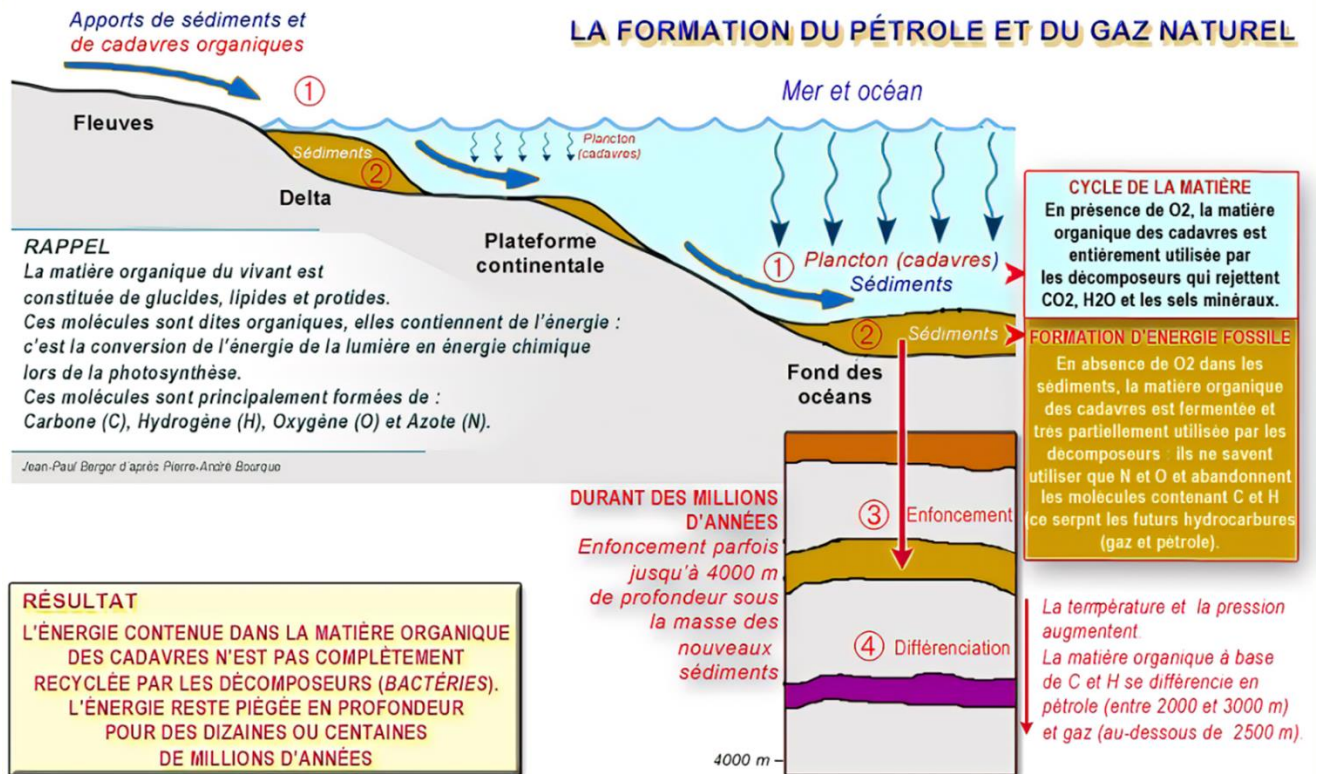


Figure 1. Schéma de la formation du pétrole et du gaz naturel (Berger, 2015)

**Le kérogène** : (du grec signifiant « qui engendre la cire ») est **un composé** intermédiaire entre la matière organique et les combustibles fossiles (pétrole et gaz).

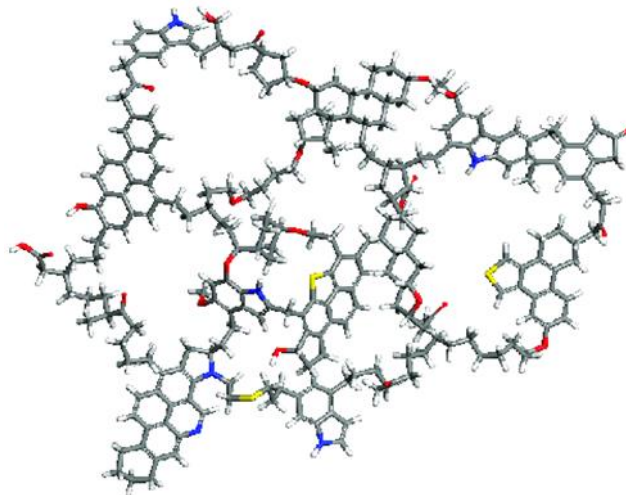


Figure 2. Structure du kérogène (Wang et al., 2017)

La matière organique sédimentée subit une transformation sous l'action de bactéries anaérobies. Elles en extraient l'oxygène et l'azote, aboutissant à la formation de kérogène (Fig.2).

## 2. Maturation du kérogène en pétrole

Le kérogène est soumis à des pressions et des températures géothermiques de plus en plus élevées, augmentant d'environ 3°C tous les 100 mètres. À une température supérieure à 60°C, ce qui correspond à un enfouissement d'environ 1 500 à 2 000 mètres, le kérogène subit un

craquage thermique, appelé également « pyrolyse ». Cette transformation chimique élimine l'azote et l'oxygène résiduels pour laisser de l'eau, du CO<sub>2</sub> et des hydrocarbures, molécules exclusivement composées de carbone et d'hydrogène. Le mélange d'hydrocarbures liquides est appelé pétrole brut. Des hydrocarbures sous forme gazeuse (méthane) sont également générés lors de la transformation du kérogène (Fig.3). La proportion de gaz au sein de la roche-mère s'avère d'autant plus élevée que la durée et la température de transformation du kérogène sont importantes :

- Entre 60° et 120°C (entre 2 000 à 3 000 mètres de profondeur), le kérogène produit principalement du pétrole et une faible quantité de gaz.
- A partir de 120°C (soit 3 000 mètres), la production de pétrole à partir du kérogène devient insignifiante. Les hydrocarbures liquides présents dans la roche-mère sont à leur tour transformés en molécules de gaz sous l'effet de la température et de la pression.
- Au-delà de 150°C (soit un enfouissement supérieur à 4 000 mètres), il ne se forme plus que du gaz.

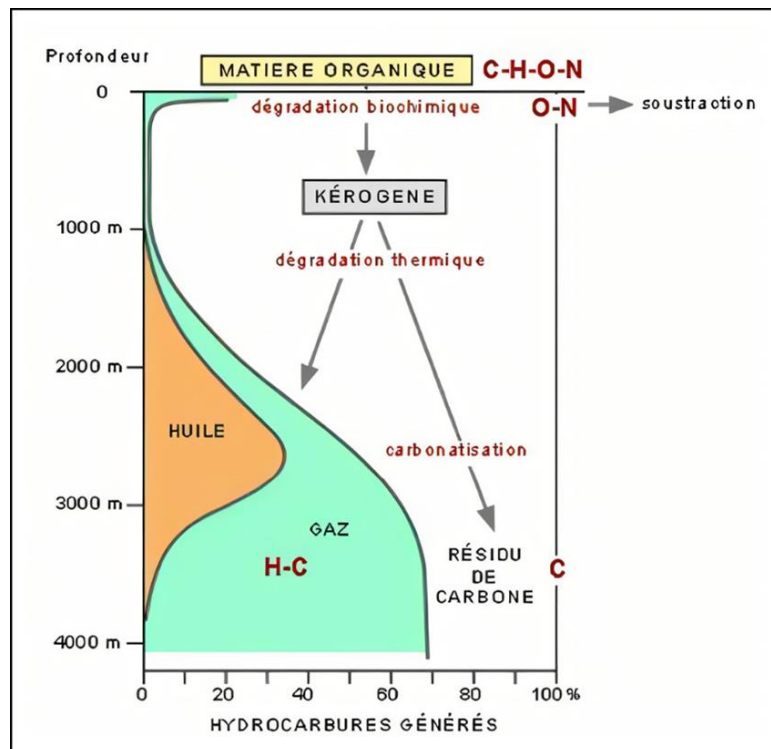
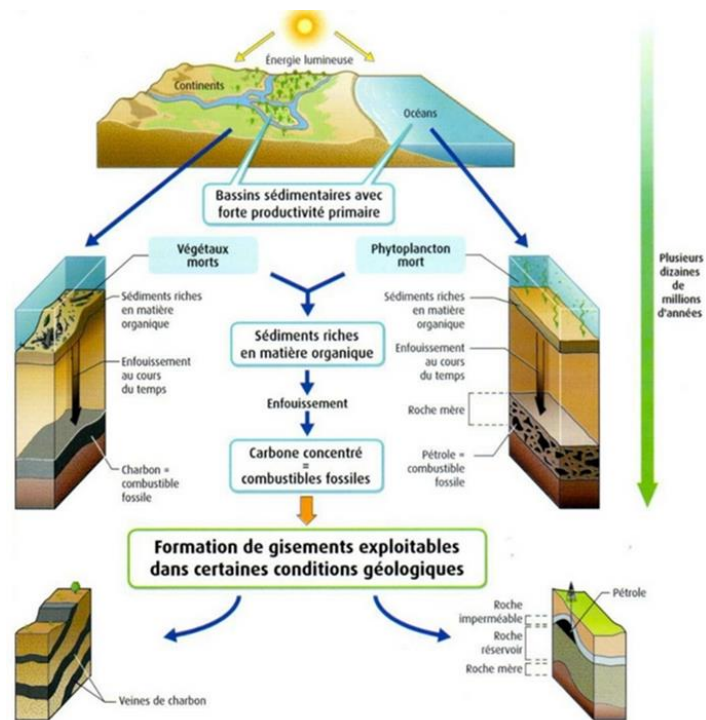


Figure 3. Diagramme de genèse de pétrole et gaz  
© P-A Bourque Uni. Laval Québec

### 3. Gisements et caractéristiques des pétroles

#### 3.1. Gisement de pétrole

une zone où est enfouie une grande quantité de pétrole en mesure d'être extrait en construisant des puits. Il est connue sous le nom de champ pétrolifère s'étendant sur plusieurs kilomètres où plusieurs puits peuvent être forés. Il est qualifié de géant s'il dépasse, en réserves extractibles initiales, la barre des 500 millions de barils (l'équivalent en gaz naturel, soit environ 80 km<sup>3</sup>). Certains gisements ne se qualifient comme géants qu'en sommant le pétrole et le gaz.



#### 3.2. Caractéristiques

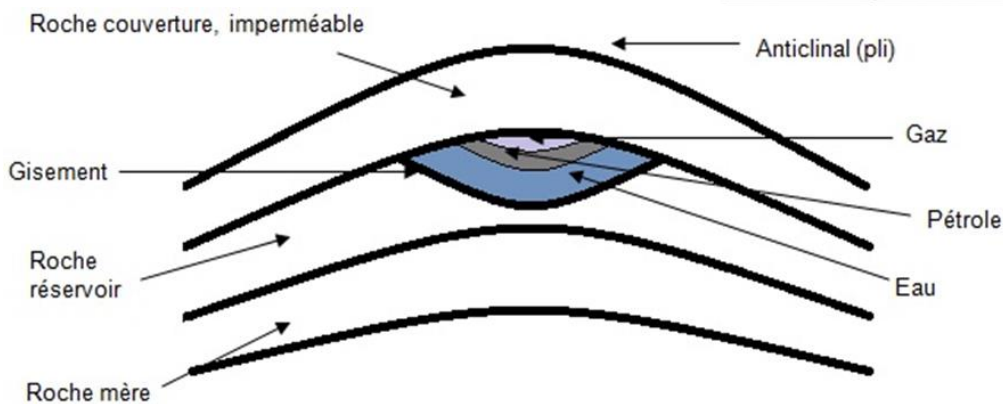


Figure 4. Schéma simplifié d'un gisement de pétrole

**Roche mère:** une roche sédimentaire riche en matière organique qui s'est déposée en conditions marines profondes ou lacustres. Elle est formée d'hydrocarbures et connue sous le nom de kérogène en géologie pétrolière. L'enfouissement progressif de la roche mère concomitant d'une élévation de température va permettre la genèse de pétrole et de gaz à partir d'un certain seuil de température (Fig.4).

**Roche réservoir:** une roche poreuse formant la strate au dessus de la roche mère et où va s'accumuler les hydrocarbures. Celle-ci est capable de concentrer de grandes quantités d'hydrocarbures, aboutissant à des gisements de pétrole et/ou de gaz.



**Roche couverture:** Pour que le pétrole s'accumule, il faut que le gisement soit étanche. Pour ce faire, une strate constituée de roches *imperméables*, appelées roches couvertures, est installée au dessus de la roche réservoir.

**migration primaire** : Le gaz expulse progressivement l'eau et le pétrole vers une couche géologique solide mais très poreuse et perméable : **la roche réservoir** (Fig.5).

**migration secondaire** : Les hydrocarbures continuent leur remontée vers la surface, s'échappent sous forme de suintements et se solidifient en **bitume** à la surface de la terre (Fig.5).

Lorsque le pétrole rencontre une couche de roches imperméables, la **roche couverture**, il est figé et se concentre pour former des poches, c'est le **piégeage**.

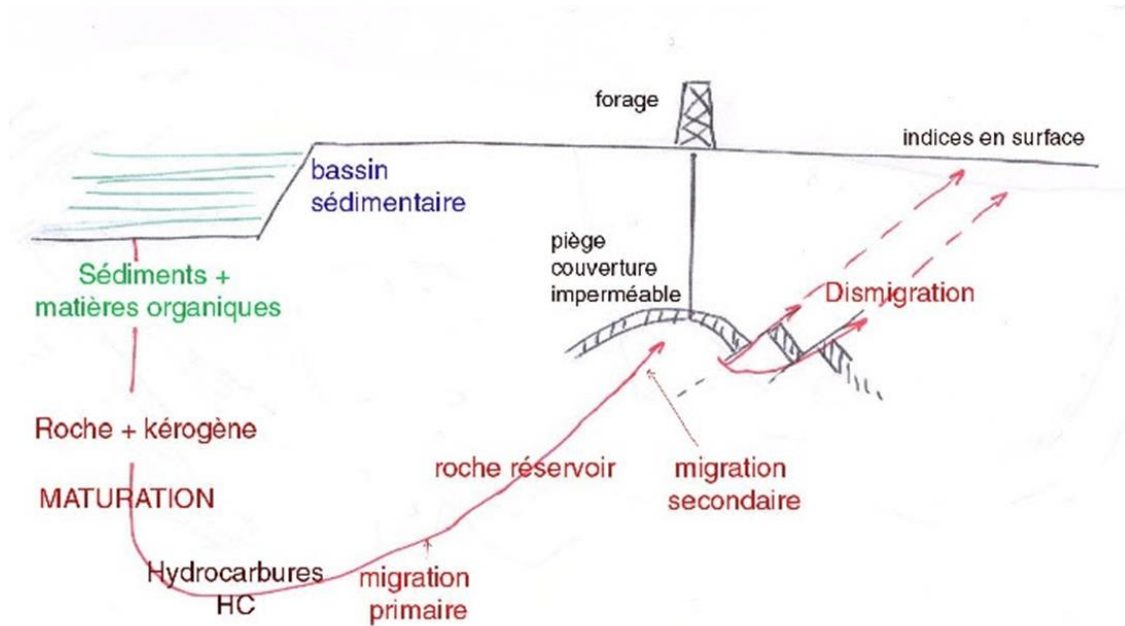


Figure 5. Formation d'un gisement de pétrole et de gaz naturel

## Chapitre II : Exploration pétrolière

L'exploration pétrolière consiste essentiellement à repérer les sites susceptibles, de par leur structure géologique, de retenir du pétrole ou du gaz. Les démarches habituelles pour découvrir des accumulations d'hydrocarbures, consistent principalement en travaux de surface: relativement légers, rapides peu onéreux, sans négliger une documentation aussi complète que possible.

### 1. Exploration géologique de surface

**Indices de surface :** Au début de l'histoire de la prospection pétrolière, le choix des régions à explorer est imposé en fonction de l'existence des indices de surface.

L'indice de surface est La présence de substances associées aux hydrocarbures à la surface de la terre. La Présence d'un indice de surface, ne garanti pas l'existence de gisements exploitables et surtout ne permettent pas de les localiser.

**Observations géologiques** Dans cette méthode les géologues recherchent, à partir des affleurements (roches du sous-sol mises à nu par érosion ou par l'activité humaine (construction de routes, carrières) l'alternance de roches poreuses et de roches imperméables.

### 2. Exploration géophysique

**Méthode magnétométrique :** Elle repose sur la mesure de la variation du champ magnétique, causé par la variation des propriétés magnétiques des différentes roches, et que le bassin remplis d'hydrocarbures n'est pas ferromagnétique. L'enregistrement du champ magnétique se fait par avion ou par satellite, cela nous permet de tracer une image du fond du bassin.

**Méthode sismique:** Cette technique est la plus utilisée pour la recherche pétrolière. Elle consiste à envoyer des ondes sonores dans le sol en provoquant artificiellement de légers tremblements à la surface du sol (le plus souvent à l'aide de camions munis de lourdes plaques vibrantes) ou en mer (canons à air provoquant des ondes de choc par la détente de gaz comprimés). Les ondes émises se propagent dans le sous-sol. Lorsqu'elles rencontrent des discontinuités dans les propriétés des roches traversées (par exemple, au niveau d'interfaces entre couches sédimentaires), une partie d'entre elles va se réfracter et une autre se réfléchir vers la surface où elles sont enregistrées par des récepteurs : géophones à terre et hydrophones en mer.

**Méthode gravimétrique :** Elle repose sur la mesure des faibles variations du champ de pesanteur causé par la variation de la densité des différentes couches géologiques. A l'aide d'un gravimètre, on mesure la valeur de  $g$  : accélération de la pesanteur en chaque point. La variation de  $g$  est de 0.5% sur toute la surface de la terre, tandis que la sensibilité d'un gravimètre moderne est de  $10^{-12}$  de la gravité de la surface de la terre.

## Chapitre III : Techniques d'exploitation

Lorsque les études concluent à la présence probable d'hydrocarbures, des forages de prospections sont réalisés. C'est une décision lourde de conséquences économiques pour une entreprise pétrolière.

Le coût du forage peut aller de 1 million à 100 millions de dollars, suivant la zone géographique et la profondeur de forage.

Le pourcentage de succès était d'environ un puits productif sur sept puits forés en 1990, il est en 2008 d'environ un sur trois à l'échelle mondiale.

Les buts du forage d'exploration sont:

- 1- Vérifier les hypothèses des géologues et des géophysiciens quant à la présence d'hydrocarbures.
- 2- Préciser la stratigraphie (succession exacte des couches sédimentaires).
- 3- Réaliser des observations capitales pour comprendre la géologie exacte de la zone et optimiser l'emplacement d'autres sondages.

Si les forages de prospection ont mené à la découverte de pétrole, plusieurs forages complémentaires sont réalisés pour délimiter la taille du gisement et estimer la quantité de pétrole en place.

### 1. Définition du forage

Le forage est l'action de creuser un trou «Puits» dans la sol au moyen d'un train de tiges dans le sous-sol et en y injectant une boue spéciale.

Le procédé le plus utilisé est le *procédé rotary* en utilisant un instrument coupant appelé trépan et qui est animé d'un mouvement de rotation au fond du puits.

Le trépan a la forme d'un cône unique en acier spécial très dur ou de trois cônes imbriqués ensemble.

La surface inférieure de ces cônes, au début de son invention, était incrustée de poussière de diamant pour casser les roches les plus dures. En forant, ces cônes tournent, cassent les roches qu'elles traversent et s'enfoncent petit à petit dans le sous-sol.

### 2. Appareil de forage

L'appareil de forage est constitué d'une tour métallique appelée derrick, servant à introduire verticalement dans le sol des tiges creuses vissées bout à bout (Fig.1). La hauteur du derrick est d'environ 45 m, cela permet la manœuvre et le stockage des tiges de forages. Au bout de ces tiges, la tête de forage trépan en acier très dur attaque la roche.

**Le trépan** sur lequel on appuie et que l'on fait tourner à une vitesse maximale de 200 tr/min. Le poids sur l'outil est assuré par la masse des tubes de forages, auxquels il est possible d'ajouter des tubes très épais appelés masses-tiges.

Les débris de roches produits lors du forage sont remontés à la surface par les boues de forage constituées d'un mélange d'eau et d'argile. Ces boues sont injectées par l'orifice du trépan.

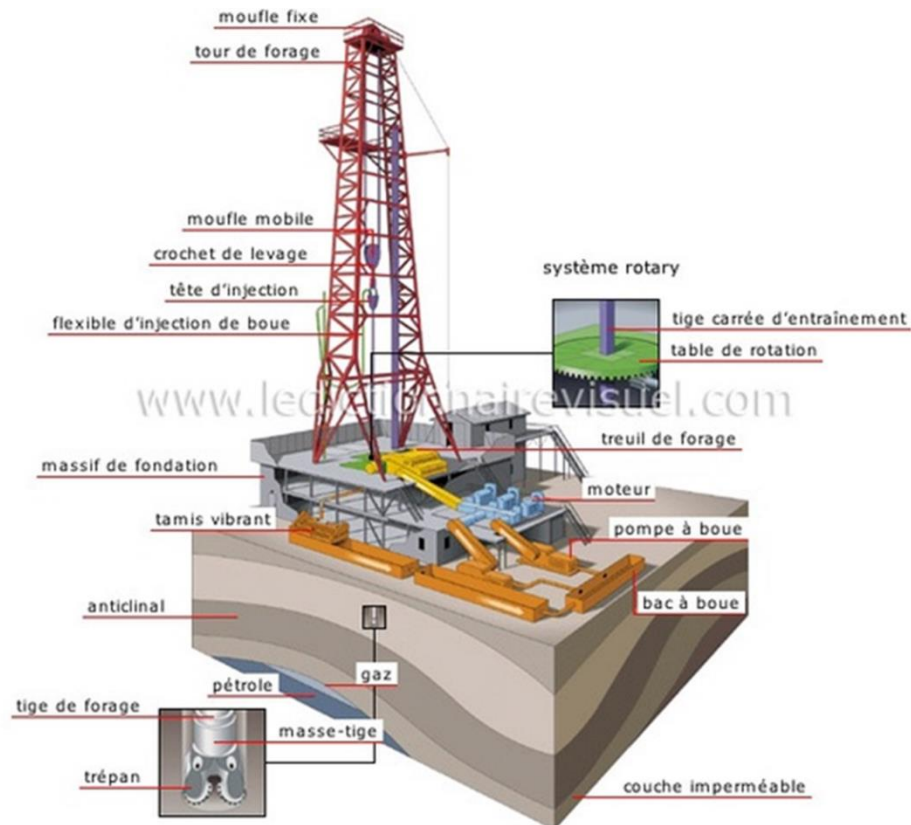


Figure 1. Ensemble des engins et dispositifs permettant de pratiquer une excavation dans le sol pour en extraire du pétrole (Dictionnaire Visuel.com)

Les appareils de forage rotatif sont classés en trois catégories:

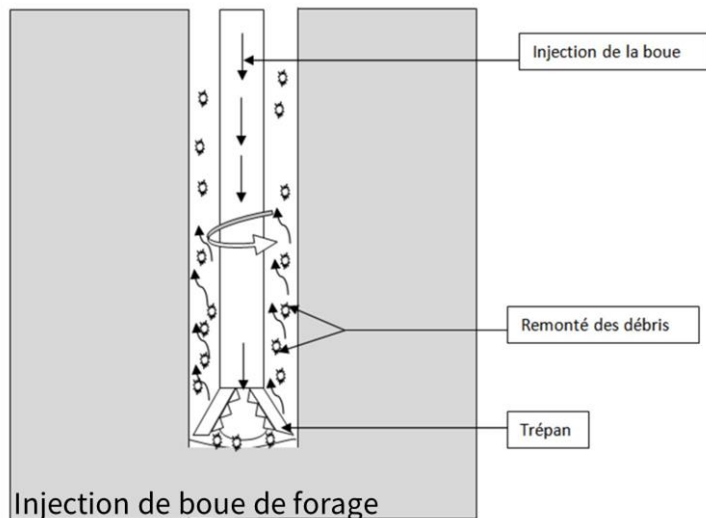
- *Appareils légers* pour les profondeurs inférieures à 1500 m;
- *Appareils moyens* pour les profondeurs allant de 1500 à 3000 m;
- *Appareils lourds* pour les profondeurs supérieures à 3000 m.

### 3. Boue de forage

Les boues de forage désignent tout fluide de forage liquide utilisé dans l'industrie pétrolière et gazière. C'est un mélange lourd et gélatineux. Il est utilisé principalement pendant les forages pétroliers et les puits de gaz naturel mais aussi sur les plateformes de forage d'exploration.

Il existe **3 principaux types de fluides** de forage liquides, ou boues de forage, dont :

- Les fluides à base d'huile (diesel ou l'huile minérale.)
- Les fluides à base d'eau (mélange d'eau salée et d'argile)
- Les fluides de forage gazeux.



Lors du forage, cette boue est pompée dans le tuyau creux vers la mèche et est ensuite renvoyée dans le trou de forage jusqu'à la surface. Si de l'huile ou de la boue à base synthétique est utilisée, elle est généralement nettoyée et remise en circulation pour des raisons économiques et environnementales.

### 3.1. Les avantages des boues de forage

La boue de forage est utilisée pour diverses raisons dans ces industries. Combinée à la pression hydrostatique, elle permet de :

- Empêcher les fluides de formation d'entrer dans les puits de forage en fournissant une pression hydrostatique;
- Aider à prévenir les dommages à la formation, à limiter la corrosion et à stabiliser la roche;
- Suspendre les déblais de forage lorsque l'ensemble de forage est entré ou sorti ainsi que lorsque le forage est en pause;
- Maintenir le forage propre, frais et lubrifié;
- Pouvoir transporter des déblais de forage;
- Apporter la roche excavée du trou de forage à la surface;
- Maintenir la stabilité du forage;
- Transmettre l'énergie hydraulique aux trous de forage et aux outils.

## **Partie II : Schémas de raffinage du pétrole**

## Introduction

L'industrie pétrochimique est directement liée aux hydrocarbures provenant, soit du pétrole brut, soit du gaz naturel. Elle est à l'interface entre l'industrie du raffinage du pétrole, l'industrie du gaz naturel et la chimie organique. Son objectif est double :

- Proposer des produits de synthèse substituables aux produits naturels de grande consommation dits « produits de commodité » ;
- Proposer également des produits de synthèse dotés de propriétés originales complétant les produits naturels dits « produits de spécialité ».

Les produits de la pétrochimie sont regroupés en différentes catégories utilisées dans la vie courante : les plastiques, les fibres, les élastomères, les détergents, les solvants et les engrais.

Ces produits peuvent être scindés en deux groupes :

- Les produits que l'on utilise pour leurs propriétés chimiques tels que les engrais, les détergents, les solvants ;
- Les produits que l'on utilise pour leurs propriétés mécaniques tels que les plastiques, les élastomères et les fibres.

Tous ces produits sont obtenus en faisant réagir des molécules dites « de base » obtenues à partir du pétrole, du gaz ou du charbon et en mettant en œuvre les réactions de la chimie organique.

## Chapitre I : Nomenclature et caractéristiques des produits pétroliers

Les molécules de base doivent être :

- Réactives, c'est-à-dire permettre des réactions rapides et sélectives, conduisant à des productivités élevées tout en limitant la formation de sous-produits ;
- Abondantes car elles doivent conduire à des produits de forts tonnages et bon marché pour que les produits soient économiquement compétitifs.

Il existe trois grandes familles de molécules de base, ces molécules constituent les trois filières de l'industrie pétrochimique :

- Les oléfines (double liaisons chimiques) ;
- Les aromatiques (benzène, toluène, xylènes) ;
- Les acétyléniques (triple liaisons chimiques).

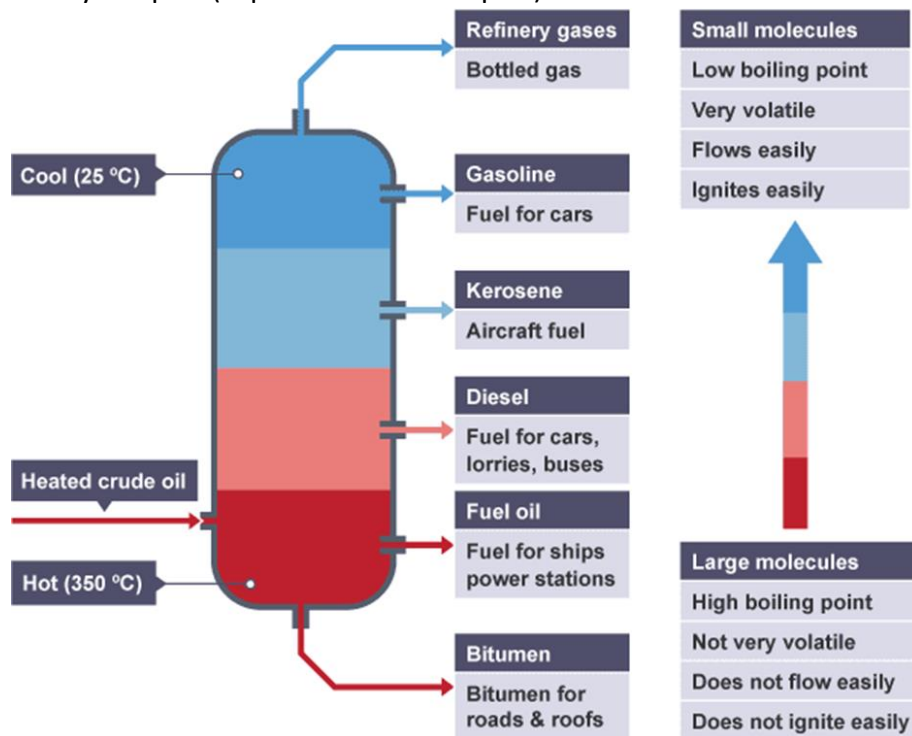


Figure 1. Tour de distillation du pétrole (www.tes.com)

### 1. Produits issus directement de la distillation du pétrole (Fig.1)

- **GPL**: mélange de propane (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) et de butane (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) liquéfié, s'appelle aussi le Bu-Pro (butane-propane) et sert comme un combustible. Point d'ébullition : -78 et 38°C.
- **Essences** : distillat liquide ( 25% volume brut) 40°C -205°C.

Plusieurs types d'essences:

- Essence carburant (normal-super) entre 40°C et 190°C.
- Essences spéciales (135 et 205°C) utilisées dans les industries de colles, caoutchouc, peintures... et dans les extractions des corps gras.



- **Carburéacteur** (Kérosène) C'est la coupe de distillation recueillie entre 165 et 240°C. utilisé comme carburant pour les turboréacteurs d'avions.
- **Gasols** : C'est une coupe de couleur jaune pale (190 à 360°C), utilisé comme carburant des moteurs diesel et comme fueloil domestique.
- **Les huiles lubrifiantes** (350°C), distillat sous vide (à 150 mm Hg) avec un chauffage de l'eau de condensation pour ne pas risquer le bouchage par solidification de l'huile. des agents lubrifiants de moteurs , d'appareils et d'engins.
- **Bitumes** (goudrons): résidu de la dernière étape de distillation, utilisé dans les revêtements des chaussées et des toits.

## 2. Produits issus indirectement de la distillation du pétrole

Ces produits sont le résultat de certaines réactions au cours du traitement et/ou du craquage. on distingue :

- Paraffine (alcanes) : C'est un ingrédient de protection des conserves alimentaires et qui est également utilisé dans la fabrication de bougies.
- Le soufre : Utilisé dans les industries chimiques, pharmaceutiques et agricoles.
- Le coke (charbon bitumineux) : résidu solide poreux et fissuré constitué uniquement de carbone et de matières minérales calcinées. Il est utilisé dans la métallurgie et dans la fabrication des électrodes.

## Chapitre II : Principaux schémas de procédés de fabrication

Le raffinage du pétrole est un procédé industriel qui permet de transformer le pétrole brut en différents produits finis tels que l'essence, le fioul lourd ou le naphta. Le pétrole brut est un mélange hétérogène d'hydrocarbures divers (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène), inutilisable en l'état. Ses composants doivent être séparés afin d'obtenir les produits finaux exploitables directement. On en distingue en général deux grands types :

- Les produits énergétiques, tels que l'essence, le diesel (gazole) ou le fioul ;
- Les produits non-énergétiques, tels que les lubrifiants, le bitume et les naphas utilisés en pétrochimie.

Le raffinage ne se limite plus aujourd'hui à la séparation des différents hydrocarbures. Des procédés chimiques complexes sont également mis en œuvre afin d'optimiser les produits finaux.

Les différentes coupes pétrolières peuvent ainsi subir des transformations, des améliorations et des mélanges pour obtenir des produits commercialisables et répondant aux normes environnementales.

### 1. Réception du pétrole brut

Dans une raffinerie, le pétrole brut est reçu et stocké dans des réservoirs à toit flottant (Fig.1).

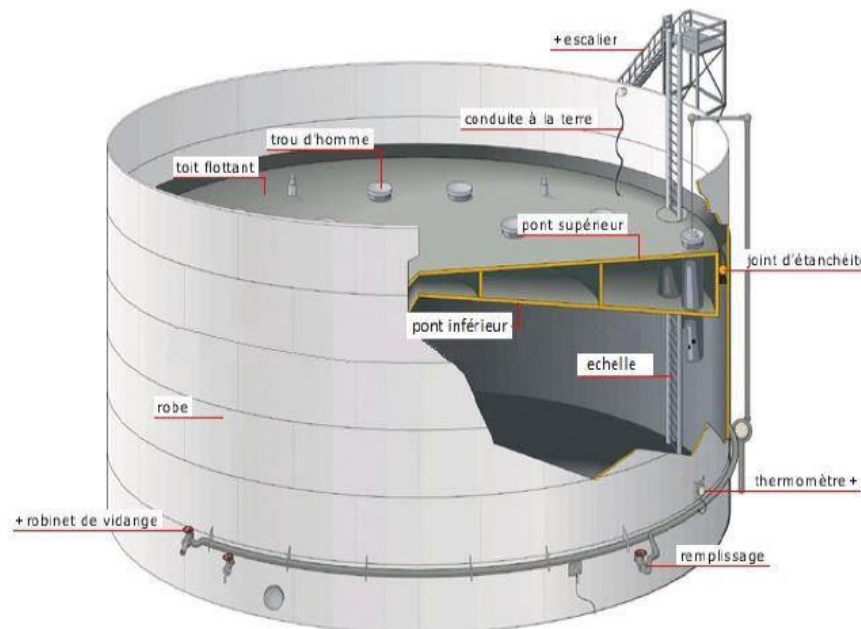


Figure 1. Réservoir de pétrole à toit flottant (Ben Atilla et Abdelghafour, 2018)

### 2. Dessalage des pétroles bruts

Le pétrole brut contient souvent de l'eau, des sels inorganiques, des solides en suspension et des traces de métaux solubles dans l'eau. La première étape du raffinage consiste à éliminer ces contaminants par dessalage (déshydratation) pour réduire la corrosion, le colmatage et

l'encrassement des installations et empêcher l'empoisonnement des catalyseurs dans les unités de production. Trois méthodes typiques de dessalage du pétrole brut:

*Le dessalage chimique:* on ajoute de l'eau et des agents tensio-actifs (dés émulsifiants) au pétrole brut, on chauffe pour dissoudre ou fixer à l'eau les sels et les autres impuretés, puis on conserve ce mélange dans un bac pour que la phase aqueuse décante.

*la séparation électrostatique:* Dans le dessalage électrostatique, on applique des charges électrostatiques de tension élevée pour concentrer les gouttelettes en suspension dans la partie inférieure du bac de décantation. On ajoute des agents tensio-actifs uniquement lorsque le pétrole brut renferme beaucoup de solides en suspension

*la filtration:* consiste à filtrer le pétrole brut chaud sur de la terre à diatomées.

*Dans les dessalages chimique et électrostatique, la matière première brute est chauffée jusqu'à une température comprise entre 66 °C et 177 °C, pour réduire la viscosité et la tension superficielle et faciliter ainsi le mélange et la séparation de l'eau; la température est limitée par la pression de vapeur du pétrole brut.*

### 3. Les trois étapes du raffinage

La transformation du pétrole brut est une opération incontournable. Dans une raffinerie, le brut est transformé en produits finis suivant des processus rigoureux appartenant à trois types principaux d'opérations : séparation, conversion et amélioration.

#### 3.2. Les procédés de séparation : Distillation (Fig2)

La première étape est celle de la séparation des molécules par distillation atmosphérique (c'est-à-dire à la pression atmosphérique normale), en fonction de leurs poids moléculaires. Ce procédé consiste à chauffer le pétrole à 350/400 °C pour en provoquer l'évaporation. Le chauffage s'effectue à la base d'une tour de distillation de 60 mètres de haut, appelée aussi topping.

Les vapeurs de brut remontent dans la tour tandis que les molécules les plus lourdes, ou résidus lourds, restent à la base sans s'évaporer. À mesure que les vapeurs s'élèvent, les molécules se condensent les unes après les autres en liquides, jusqu'aux gaz qui atteignent seuls le haut de la tour, où la température n'est plus que de 150 °C. À différents niveaux de la tour se trouvent des plateaux qui permettent de récupérer ces liquides de plus en plus légers. Chaque plateau correspond à une fraction de distillation, appelée aussi coupe pétrolière, depuis les bitumes (hydrocarbures très visqueux) jusqu'aux gaz.

Les résidus lourds issus de cette distillation renferment encore beaucoup de produits de densité moyenne. On les soumet, dans une autre colonne, à une seconde distillation qui permet de récupérer plus de produits moyens (fiouls lourds et gazole ).



### **3.3. Les procédés de conversion**

#### **3.3.1. Craquage**

Après les opérations de séparation, la proportion d'hydrocarbures lourds reste encore trop importante. Pour répondre à la demande en produits légers, on « casse » ces molécules lourdes en deux ou plusieurs molécules plus légères. Ce procédé de conversion, appliqué à 500 °C, est également appelé craquage catalytique car il fait intervenir un catalyseur. 75 % des produits lourds soumis à la conversion sont ainsi transformés en gaz, essence et gazole. D'autres procédés permettent d'améliorer ce résultat par des ajouts d'hydrogène (hydrocraquage) ou en employant des méthodes d'extraction du carbone (conversion profonde). Plus une conversion est poussée, plus elle est coûteuse et gourmande en énergie. L'objectif permanent des raffineurs est de trouver l'équilibre entre degré et coût de la conversion.

Il y a essentiellement trois types de craquage: *le craquage thermique, le craquage catalytique et l'hydrocraquage*

#### **3.3.2. Le craquage thermique (Fig.2)**

Dans les procédés de craquage thermique, mis au point en 1913, le fioul léger et le pétrole lourd sont chauffés sous pression dans de grands ballons, jusqu'à ce qu'ils se fragmentent en molécules plus petites possédant de meilleures propriétés antidétonantes.

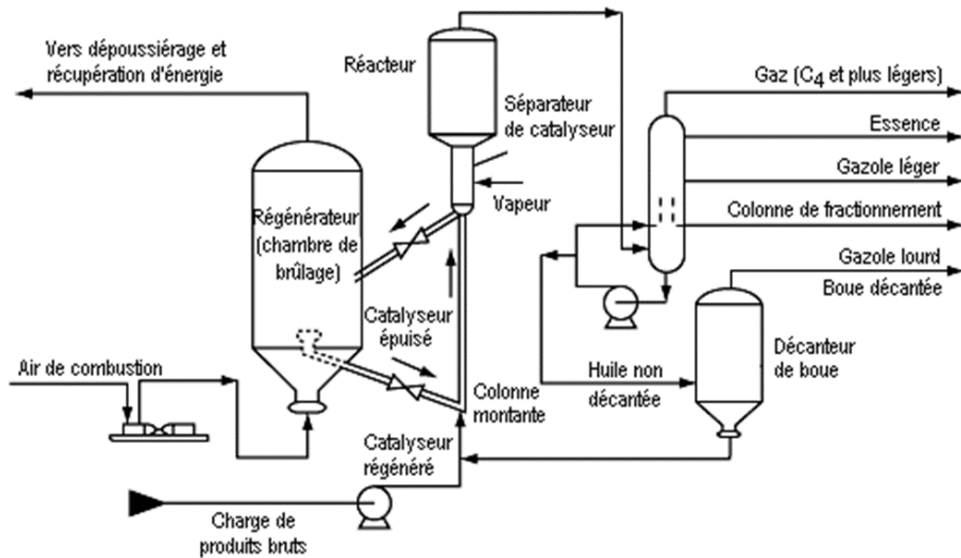
Cette ancienne méthode, qui donnait d'importantes quantités de coke solide indésirable, a évolué en procédés de craquage thermique modernes comprenant la viscoréduction, le craquage à la vapeur et la cokéfaction.

#### **3.3.3. Le craquage catalytique (Fig.3)**

Il permet d'obtenir des molécules plus simples par fragmentation d'hydrocarbures complexes, d'améliorer ainsi la qualité et d'augmenter la quantité de produits légers plus intéressants et de diminuer la quantité de résidus.

Des hydrocarbures lourds sont exposés, dans des conditions de température élevée et de basse pression, à des catalyseurs qui initient les réactions chimiques.

Au cours de ce processus, il y a réarrangement de la structure moléculaire, ce qui transforme les charges d'hydrocarbures lourds en fractions plus légères, par exemple kérosène, essence, gaz de pétrole liquéfiés, fioul domestique et charges pétrochimique.



Source: Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

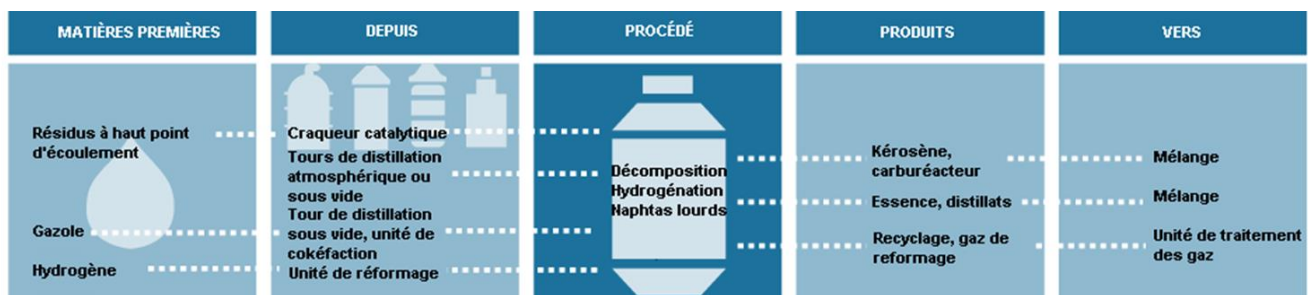
Figure 3. Schéma du procédé de craquage catalytique (OSHA, 1996)

### 3.3.4. L'hydrocraquage

C'est un procédé en deux étapes combinant le craquage catalytique et l'hydrogénation, procédé au cours duquel les produits souhaités sont obtenus par craquage de fractions distillées en présence d'hydrogène et de catalyseurs spéciaux (Fig.4).

*L'hydrocraquage présente, par rapport au craquage catalytique, l'avantage de permettre de traiter sans désulfuration préalable des charges riches en soufre.*

Dans ce procédé, la charge de substances aromatiques lourdes est convertie en produits plus légers sous de très fortes pressions et à des températures assez élevées. Lorsque la charge renferme beaucoup de substances paraffiniques, l'hydrogène empêche la formation de HAP, réduit la formation de goudron et évite l'accumulation de coke sur le catalyseur. L'hydrocraquage produit des quantités relativement importantes d'isobutane, soumis ensuite à l'alkylation, et produit en outre une isomérisation qui permet de régler le point d'écoulement et le point de fumée, deux paramètres importants dans les carburateurs de haute qualité.



Source: d'après Occupational Safety and Health Administration (OSHA), 1996.

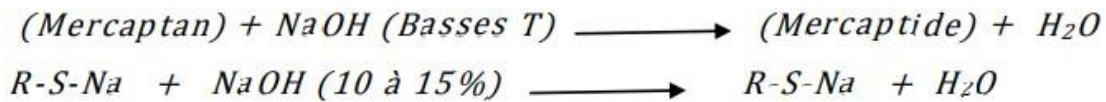
Figure 4. Procédé d'hydrocraquage (OSHA, 1996)

### 3.4. La désulfuration

C'est l'élimination des composés soufrés (H<sub>2</sub>S et mercaptans (R-S-H ;RS-S-H ;...)) qui sont corrosifs et malodorants. Il existe plusieurs procédés de traitement .

### 3.3.1. Traitement à la soude (NaOH) :

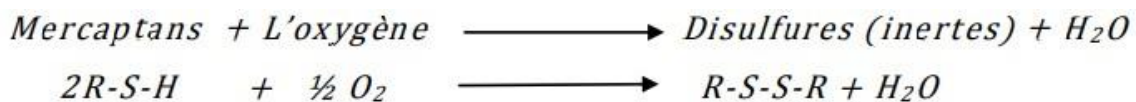
C'est un traitement limité pour les fractions légères (G.P.L ; Naphta ;...) car pour les radicaux : R ≥ 4 atomes de carbone, les réactions deviennent difficiles.



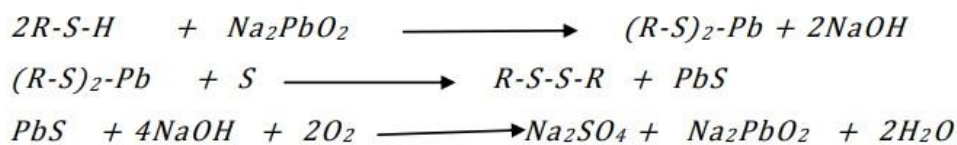
mercaptan : CH<sub>4</sub>S méthantiol

### 3.3.2. Procédé d'adoucissement

Deux procédés d'adoucissement existent ; le procédé Docteur et le procédé de chlorure de cuivre. En général, le procédé d'adoucissement se résume par la réaction globale suivante :

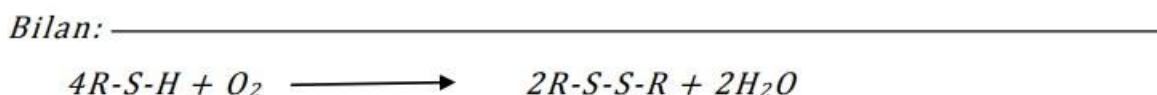
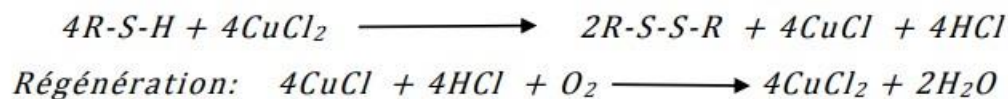


Procédé Docteur : C'est un procédé semi-régénératif car on purge chaque fois les sulfates de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et on ajoute le plombite de sodium (Na<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub>) et le soufre (S).



Pour transformer les mercaptans en disulfures inertes, on ajoute de la soude (NaOH) et du soufre (S) puis on souffle de l'oxygène (l'air).

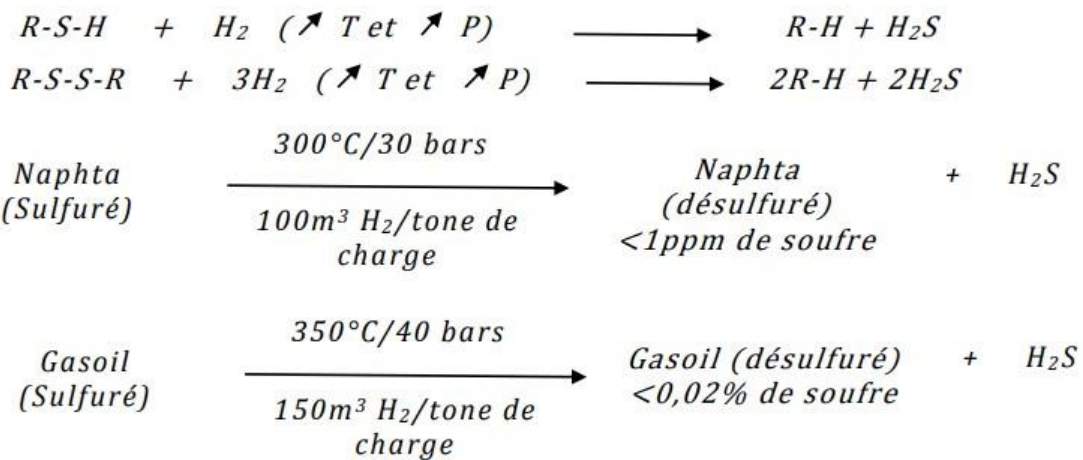
Procédé de Chlorure de cuivre : C'est un procédé avec régénération du chlorure de cuivre par soufflage de l'air.



Pour transformer les mercaptans en disulfures inertes, on les fera passer par un lit fixe de (CuCl<sub>2</sub>) puis on souffle de l'oxygène (l'air).

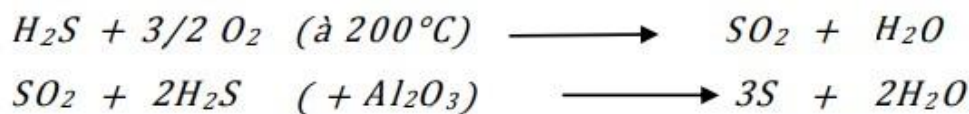
### 3.3.3. Hydrotraitement catalytique

La désulfuration par l'hydrotraitement s'effectue à haute température et à haute pression en présence de l'hydrogène.



### 3.3.4. Récupération du soufre (Procédé de Claus)

Le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) issu des réactions de désulfuration est traité selon le procédé de Claus pour protéger l'environnement de l'impact de (H<sub>2</sub>S) d'une part, et de récupérer le soufre (S) de l'autre part.



La désulfuration peut être aussi effectuée par un autre procédé dans une colonne d'absorption à contre courant par une solution de mono-éthanol-amine (M.E.A) de 10 à 15% de concentration massique à basse température et haute pression.



## Chapitre III : Gaz Naturel

Outre les gaz obtenus par distillation du pétrole brut, des produits plus fortement volatils résultent de la transformation ultérieure de naphta et de distillats moyens pour produire de l'essence, des procédés impliquant un traitement de désulfuration d'hydrogène, du naphta, du distillat et du carburant résiduel; et à partir de la cokéfaction ou les traitements thermiques similaires des gazoles sous vide et les fiouls résiduels. L'étape de traitement le plus courant dans la production de l'essence est le reformage catalytique de fractions d'hydrocarbures dans l'heptane (C7) décane (C10) gamme. Comme tout autre produit de la raffinerie, le gaz doit être traité pour le préparer à l'utilisation finale et de vérifier l'étendue des contaminants qui pourraient causer des dommages à l'environnement En outre, le traitement du gaz est un processus industriel complexe conçu pour nettoyer (contaminée sale) gaz brut en séparant impuretés et divers non méthaniques et des fluides pour produire ce qui est connu comme le gaz naturel sec pipeline qualité. Le traitement naturel-gaz commence généralement à la tête de puits.

### 1. Composition

La composition du gaz naturel brut extrait de puits de production dépend du type, de la profondeur, ainsi que la géologie et l'emplacement du réservoir souterrain.

Ainsi, des usines de transformation de gaz purifier le gaz brut pour éliminer les contaminants communs tels que l'eau, le dioxyde de carbone et de l'hydrogène. Cependant, quelques-unes des substances qui contaminent le gaz ont une valeur économique et sont traitées ultérieurement pour la vente ou pour une utilisation dans une usine raffinerie pétrochimique. D'autre part, les gaz produits dans la raffinerie des procédés de raffinage sont, dans un sens, beaucoup plus complexe et souvent, la composition ne peut pas être prédite. Ces gaz contiennent une large variété d'hydrocarbures utiles ainsi que des quantités plus élevées de sulfure d'hydrogène (à partir des unités d'hydrodésulfuration).

### 2. Raffinage

Il y a beaucoup de variables dans le traitement du gaz naturel et de gaz de la raffinerie. La zone d'application précise d'un processus donné est difficile à définir. Plusieurs facteurs doivent être pris en compte :

1. les types de contaminants dans le gaz;
2. les concentrations de contaminants dans le gaz;
3. le degré d'élimination des contaminants souhaité;
4. la sélectivité de l'élimination des gaz acides requis;
5. la température du gaz à traiter;
6. la pression du gaz à traiter;
7. le volume du gaz à traiter;
8. la composition du gaz à traiter;
9. le dioxyde de sulfure d'hydrogène ratio de carbone dans le gaz;
10. l'opportunité de récupération de soufre en raison de l'économie du procédé ou les questions environnementales.

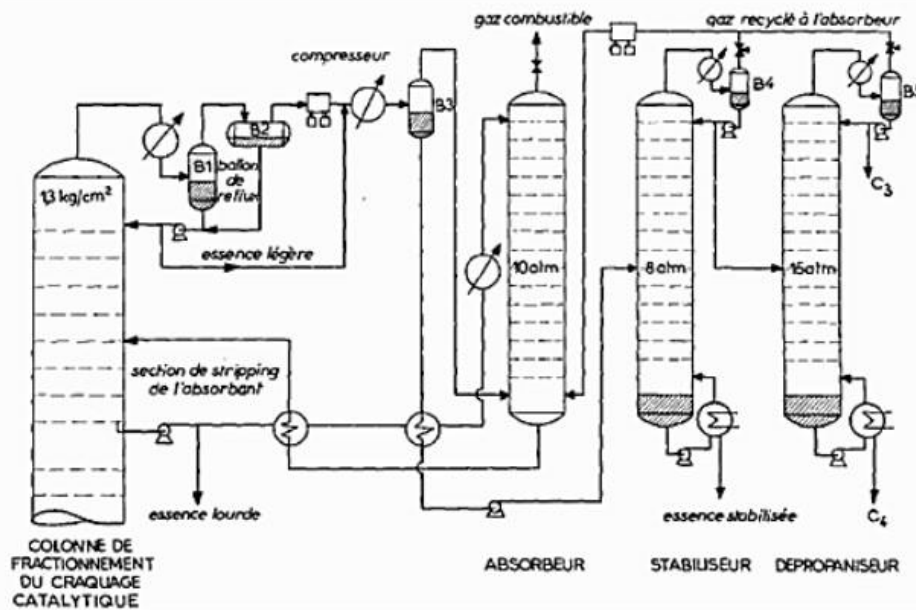


Figure1. Fractionnement des gaz de raffinerie (Rojey et al., 1994)

### 3. Gaz de pétrole liquéfiés (GPL)

Le gaz de pétrole liquéfié (GPL) est le terme appliqué à certains hydrocarbures spécifiques et leurs mélanges, qui existent à l'état gazeux dans des conditions ambiantes atmosphériques mais peut être transformé à l'état liquide dans des conditions modérées. Le GPL est un mélange gazeux composé essentiellement de butane et du propane à température ambiante et pression atmosphérique, et peut passer à l'état liquide sous les conditions suivantes :

1. Pression relevée à la température ambiante.
2. Pression atmosphérique et basse température.
3. Pression modérée et température pas tellement basse.

Cette propriété lui permet d'être stocké dans un volume réduit (250 litres de GPL gazeux égale à un litre de GPL liquide). La composition des GPL est variable selon les normes et ses utilisations dans différents pays. Il peut contenir ; le propylène, butène, une faible quantité de méthane, éthylène, pentane, exceptionnellement des hydrocarbures tels que le butadiène, l'acétylène et le méthylacrylique. Les constituants de GPL sont produits lors du raffinage du gaz naturel, la stabilisation du pétrole et du raffinage du pétrole

Ainsi, le GPL est un mélange d'hydrocarbures contenant :

1. le propane ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; point d'ébullition:  $-42^\circ\text{C}$ ,  $-44^\circ\text{F}$ ),
2. le butane ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ; point d'ébullition:  $0^\circ\text{C}$ ,  $32^\circ\text{F}$ ),
3. iso-butane ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ ; point d'ébullition:  $-7^\circ\text{C}$ ,  $-20^\circ\text{F}$ )
4. dans une moindre mesure du propylène ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ , point d'ébullition:  $-47^\circ\text{C}$ ,  $-54^\circ\text{F}$ ), ou butylène ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , bouillant Point:  $-6^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{F}$ ).

Les produits commerciaux les plus courants sont le propane, le butane ou un mélange des deux, et sont généralement extraits du gaz naturel ou du pétrole brut. Propylène et de butylène isomères résultant du craquage d'autres

hydrocarbures dans une raffinerie de pétrole et de matières premières chimiques sont deux importants.

### 3.1. Origine du GPL

Le GPL est extrait à partir de diverses sources qui peuvent être :

1. de la récupération à partir de la liquéfaction des gaz associés (champs pétroliers).
2. comme sous-produit à partir des unités de liquéfaction du gaz naturel GNL.
3. du pétrole brut après raffinage comme sous-produit.
4. de la récupération à partir des champs gaziers.

### 3.2. Production des GPL

Les GPL proviennent de deux origines :

- Les champs de gaz (pour plus de 60%). En moyenne, un champ de gaz naturel fournit près de 90 % de méthane (CH<sub>4</sub>) mais aussi 5 % de propane et 5 % d'autres gaz dont le butane. Schématiquement, on refroidit le gaz naturel extrait pour en séparer les différents constituants. On obtient alors des GPL (butane et propane à l'état liquide) alors que le méthane se trouve encore à l'état gazeux, ces gaz ayant des points de liquéfaction différents.
- Du butane et du propane sont également récupérés lors de l'extraction de pétrole, sous forme de gaz associés dissous (d'où l'appellation de gaz « de pétrole » liquéfiés). Les pourcentages de butane et de propane contenus dans le gaz naturel et le pétrole brut sont très variables d'un gisement à un autre.

Lors du raffinage du pétrole brut, le butane et le propane constituent entre 2 et 3 % de l'ensemble des produits obtenus. Ils constituent les coupes les plus légères issues de la distillation du pétrole brut. Ces gaz sont également récupérés à l'issue d'opérations de traitement « secondaires », après la phase de distillation. Selon sa provenance, une tonne de pétrole brut traitée produit 20 à 30 kg de GPL.

### 3.3. Caractéristiques des GPL

A la pression atmosphérique, le propane devient liquide en dessous de -42°C et le butane passe à l'état liquide dès que la température descend en dessous de 0°C. A titre de comparaison, le méthane, composant principal du gaz naturel, se liquéfie sous haute pression (45 atm et -82 deg C) ou a très basse température (1 atm et -161 °C).

Les GPL ont la propriété de passer de l'état gazeux à l'état liquide par une baisse de température ou par augmentation de pression ou les deux à la fois.

Cette propriété permet de les stocker dans un volume réduit (1 m<sup>3</sup> de GPL liquide occupe un volume de 225 m<sup>3</sup> à l'état gazeux).

Les GPL sont des gaz facilement liquéfiables à la température ambiante sous une faible pression (4 à 18 atm). Cette particularité permet un stockage et un transport plus simples que pour les autres gaz tels que le méthane et l'éthane qui exigent des pressions très élevées pour pouvoir être liquéfiés à la température ambiante.

Aux conditions normales de pression et de température, les GPL sont un gaz plus lourd que l'air.

Le butane commercial en phase vapeur est deux fois plus lourd que l'air et le propane commercial est une fois et demie plus lourd.



1993, un pourcentage de 7/8 % des GPL consommé mondialement l'est sous forme de carburant ;

- applications itinérantes : bouteilles pour restauration, briquets, lampes, etc. ;
- applications domestiques : cuisson, chauffage, eau chaude sanitaire ;
- applications industrielles : métallurgie, pétrochimie, industrie textile et du papier, etc. Par exemple, ils sont utilisés dans les fours de traitement thermique, de cuisson et d'émaillage (notamment pour le verre, les poteries ou les porcelaines). Les propriétés oxydantes ou réductrices des GPL y sont exploitées, notamment pour jouer sur les couleurs ;
- applications agricoles : agriculture, élevage, etc. Par exemple, les GPL sont des alternatives aux produits chimiques pour le désherbage ;
- transports : carburant pour véhicules, bateaux de plaisance, etc...

## Chapitre IV : Contraintes environnementales et évolution du raffinage

pétrole exerce une grande influence sur l'environnement, essentiellement de deux manières:

Il contribue aux émissions de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>): l'accroissement des émissions anthropiques de CO<sub>2</sub> est généralement considéré comme l'une des principales causes du réchauffement climatique ;

Il contribue aussi à la pollution atmosphérique urbaine, à la pollution des lacs, à la déprédation de biodiversité et à la dégradation de divers écosystèmes ;

### 1. Les principaux composants de la pollution atmosphérique urbaine

dioxyde de Soufre, une des causes essentielles des pluies acides, des particules pouvant entraîner des affections respiratoires ; Extrait de l'essence ; Du plomb ; De fines particules provenant de la combustion du gasoil ; Le dioxyde de carbone qui est le principal gaz à effet de serre résultant à la fois de l'utilisation des gaz et carburants pour le transport, la production de l'électricité, le chauffage,

### 2. La protection de l'environnement

La protection de l'environnement est une considération importante dans le raffinage du pétrole si l'on tient compte à la fois de l'obligation de respecter la réglementation en vigueur et de la nécessité d'éviter le gaspillage des ressources en raison de l'escalade des prix du brut et des coûts de production. Les raffineries peuvent émettre dans l'atmosphère ou rejeter dans l'eau de nombreux produits qui peuvent être dangereux pour l'environnement.

Certains sont des polluants présents dans le pétrole brut, alors que d'autres sont le résultat des opérations de raffinage. Parmi les produits rejetés dans l'air figurent le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone. Les eaux usées contiennent généralement des hydrocarbures, des matières dissoutes, des solides en suspension, des phénols, de l'ammoniac, des sulfures, des acides, des alcalis et d'autres polluants. Il existe aussi des risques de déversement accidentel ou de fuite d'une grande diversité de produits chimiques inflammables ou toxiques.

Toute une série de mesures peuvent être prises pour contrôler les émissions de liquides et de vapeurs et réduire ainsi les coûts d'exploitation:

- *Economies d'énergie:*

Les mesures à prendre dans ce domaine comprennent la limitation des fuites de vapeur et la récupération des condensats afin d'économiser l'énergie et d'accroître le rendement des installations de production d'énergie.

- *Intervention en cas de déversement:*

Les raffineries devraient élaborer et mettre en œuvre des mesures destinées à faire face aux déversements de pétrole brut, de produits chimiques et de produits finis, tant sur le sol que dans l'eau. Ces mesures peuvent comprendre le recours, en cas d'urgence, à des équipes de travailleurs ayant reçu une formation spéciale, à des organismes extérieurs ou à des sous-traitants. Le plan d'intervention devrait préciser le type, les quantités nécessaires et les conditions de disponibilité, sur le site ou ailleurs, des fournitures et de l'équipement indispensables.

- *Pollution de l'eau:*

La lutte contre la pollution de l'eau comprend le traitement des eaux usées dans des séparateurs API et des installations spéciales, la collecte et le traitement des eaux de ruissellement, ainsi que la prévention des fuites et la rétention des débords.

- *Pollution atmosphérique:*

Les raffineries étant exploitées en continu, la détection des fuites, en particulier au droit des vannes et des raccords, revêt une importance primordiale. Les mesures antipollution comprennent la réduction des émissions de vapeurs d'hydrocarbures et de leurs rejets dans l'atmosphère, le contrôle de l'étanchéité des vannes et des raccords, le confinement des vapeurs, le contrôle de l'anneau d'étanchéité des réservoirs à toit flottant, ainsi que la récupération des vapeurs aux installations de chargement et de déchargement et lors de la purge des bacs et des réservoirs.

- *Pollution des sols:*

L'utilisation de cuvettes de rétention et d'évacuation des polluants vers des zones de confinement spécifiques protégées devrait permettre de prévenir la pollution des sols et la contamination des eaux souterraines lors des déversements de pétrole. Pour éviter la contamination en cas de collecte de polluants dans les cuvettes de rétention, on peut adopter des mesures additionnelles telles qu'un doublage en plastique imperméable ou en argile.

## **Partie III : Schémas de fabrication pétrochimique**



La pétrochimie est la science qui s'intéresse à l'utilisation des composés chimiques de base issus du pétrole pour fabriquer d'autres composés synthétiques qui peuvent exister ou non dans la nature ; dans le dernier cas, ces composés sont dits artificiels. Ces fabrications sont, en général, basées sur des réactions chimiques. Par exemple, la coupe naphta issue de la distillation atmosphérique, peut servir de charge à une unité de vapocraquage (ou craquage à la vapeur).

Ce naphta peut être craqué dans un vapocraqueur, et donne des produits susceptibles d'être transformés en matières plastiques et d'autres produits cosmétiques et pharmaceutiques. C'est ainsi qu'à partir du pétrole on peut fabriquer des matières plastiques de toutes sortes employées ensuite comme matières premières dans les secteurs de la construction et dans l'industrie électrique, électronique, le textile, l'aéronautique et autres. Les oléfines et les aromatiques sont des matières premières qu'on appelle des grands intermédiaires servant dans l'industrie des plastiques, pharmaceutique, cosmétique, électronique, aéronautique et du textile.

## **1. Diversité des produits de l'industrie pétrochimique**

L'industrie pétrochimique présente une plus grande diversité de produits. A cette effet, voici quelques produits de synthèse les plus utilisés:

- Le polyéthylène: sert à la fabrication de nombreux objets tels que bassine, flacons, seaux etc...
- Le polystyrène: pour l'isolation, l'emballage.
- Les polyamides : tels que le nylon qui est le premier textile synthétique. Il doit sa popularité à sa résistance égale à celle de l'acier (50 000 plis avant rupture), à sa grande élasticité et à ses propriétés hydrophobes (qui repoussent l'eau).
- Les polyacryliques : où l'orlon (ou crylon en France) sert au tissage de tricots et vêtements contre le froid. C'est un tissu chaud, laineux et gonflant.
- Les polyvinyliques : eux, sont des fibres ininflammables, isolantes. Ils servent à la fabrication de tissus d'ameublement (ex : le PVC).
- Les polyesterers : qui englobent principalement le tergal. C'est un tissu infroissable, indéformable et irrétrécissable. Ils servent beaucoup aux tissus d'habillement.

Les détergents : les détergents synthétiques sont aussi une grande invention de la pétrochimie. Ces détergents permettent de remplacer les produits de nettoyages classiques tels que les savons, l'eau de javel et les acides. Leur pouvoir mouillant permet de renforcer l'action humidifiant de l'eau qui permet d'optimiser le nettoyage. D'autre part, les détergents synthétiques conservent leurs mêmes propriétés alors que le savon, en eau calcaire, forment des produits insolubles. Ces détergents sont utilisés pour le nettoyage de la vaisselle, des murs, des vitres, la lessive etc...

- Les fibres synthétiques.
- Les plastifiants.
- Les élastomères.
- Les adhésifs.
- Le Nylon.
- Les médicaments.
- Les cosmétiques.
- Les engrais.

## 2. Principales voies de fabrication en pétrochimie

Généralement, la pétrochimie est basée principalement sur deux types de procédés.

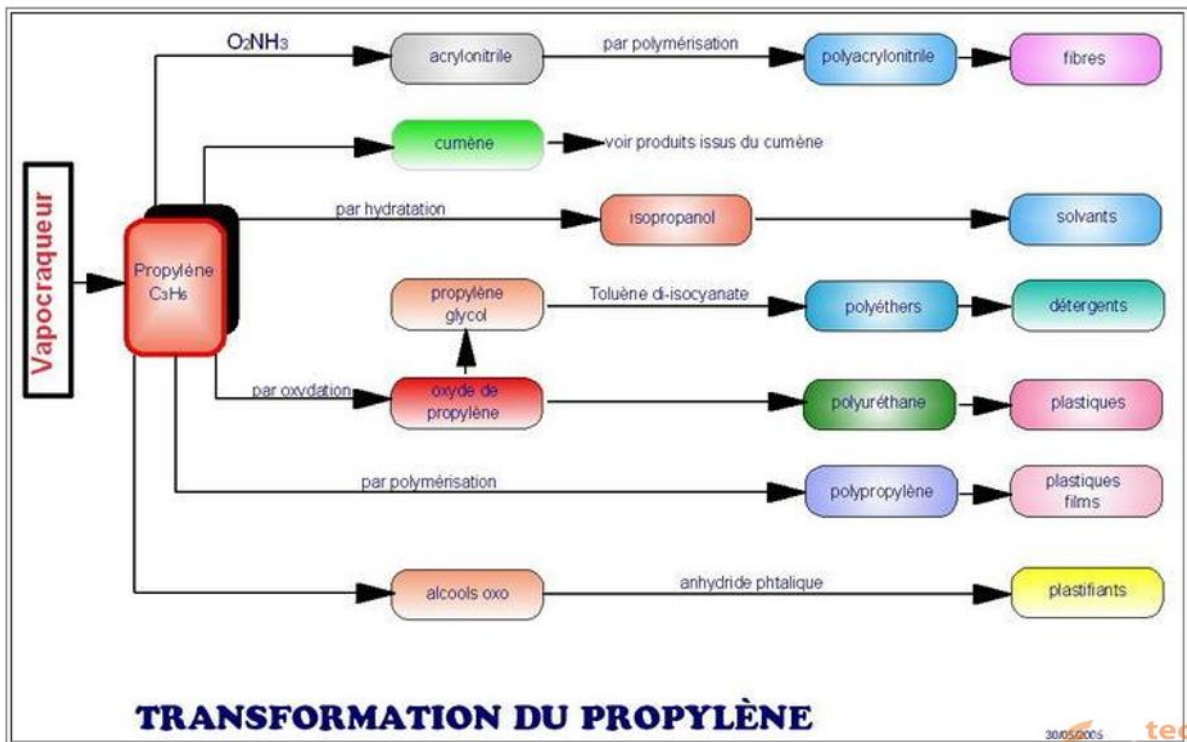
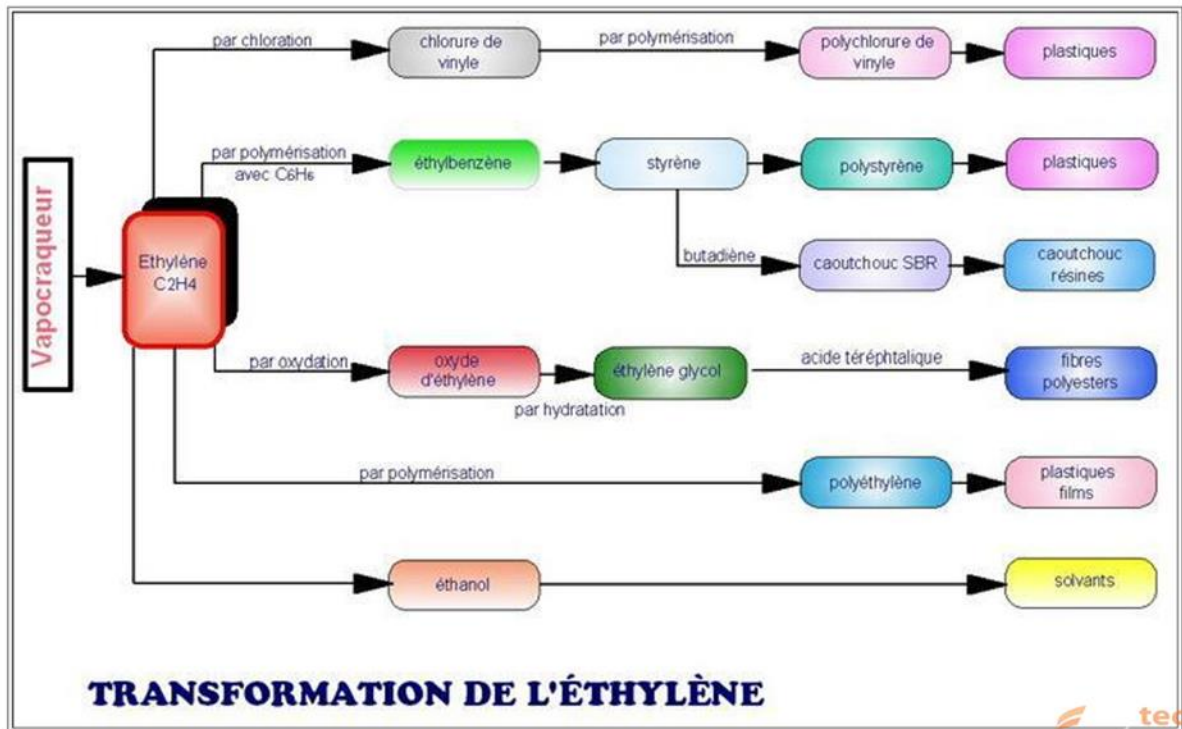
### 2.1. Le craquage à la vapeur (Vapocraquage)

Ce type de procédés, permet d'obtenir les oléfines qui sont des hydrocarbures non saturés ou insaturés, c'est à dire des alcènes, présentant une seule double liaison entre deux atomes de carbone.

Le vapocraquage est un procédé pétrochimique par lequel des hydrocarbures saturés sont fragmentés en molécules plus petites souvent insaturées. C'est une source importante d'alcènes (éthylène, propylène, etc.), qui sont des intermédiaires importants pour la production de divers produits pétrochimiques (monomères à l'origine de nombreuses matières plastiques).

Souvent, le produit de départ est du naphta (un liquide clair obtenu à partir de la distillation du pétrole), mais il peut aussi s'agir d'éthane (un hydrocarbure de la famille des alcanes de formule brute  $C_2H_6$ ).

Ils sont mélangés à de la vapeur et chauffés à environ  $800^{\circ}C$  en passant dans un tube chauffé par un four pendant moins d'une seconde. Ces produits de réaction sont ensuite refroidis brutalement pour obtenir le mélange d'alcènes souhaité. Les dérivés de l'éthylène et du propylène obtenus par vapocraquage sont indiqués dans les schémas si dessous :



## 2.2. Les procédés d'extraction

Dans ce type, on extrait des aromatiques. Généralement, les hydrocarbures aromatiques donnent des solvants, des gommés, des résines et des produits entrant dans la fabrication du

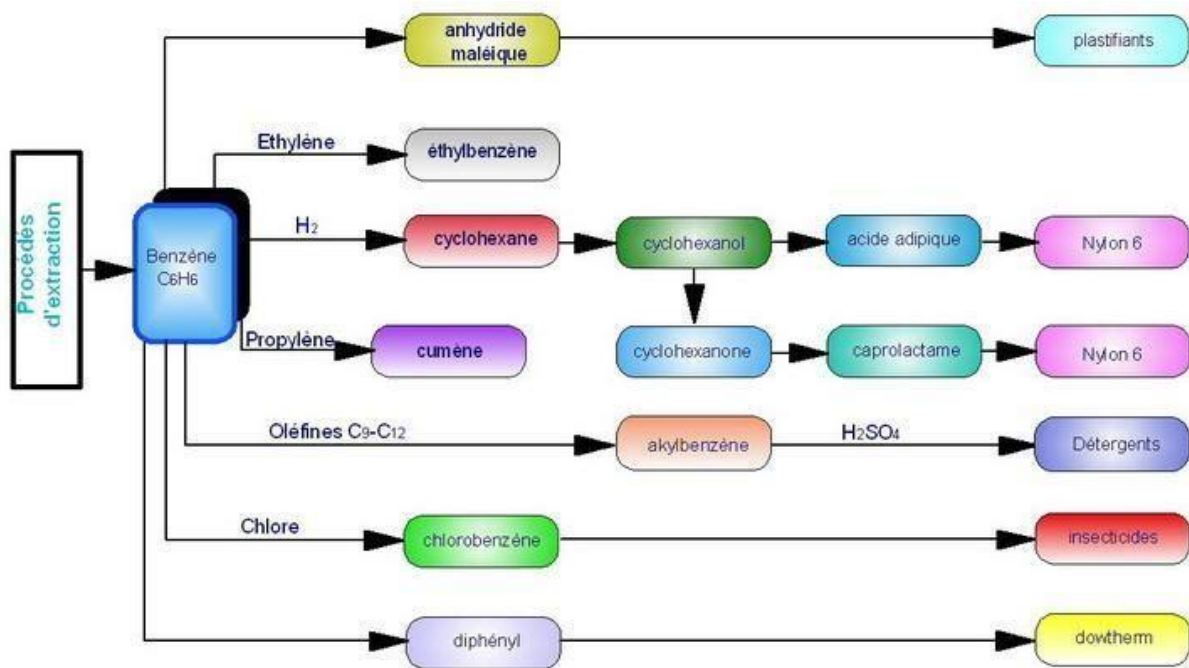
caoutchouc synthétique mais aussi des plastiques, des fibres de polyester, des peintures et des vernis.

Généralement, on utilise un solvant pour l'extraction, le diméthylsulfoxyde, ajouté à une certaine proportion d'eau. Les aromatiques sont ensuite réextraits du composé à l'aide de ce solvant avec du butane, qui est non aromatique et peut être facilement séparé de ces derniers par distillation.

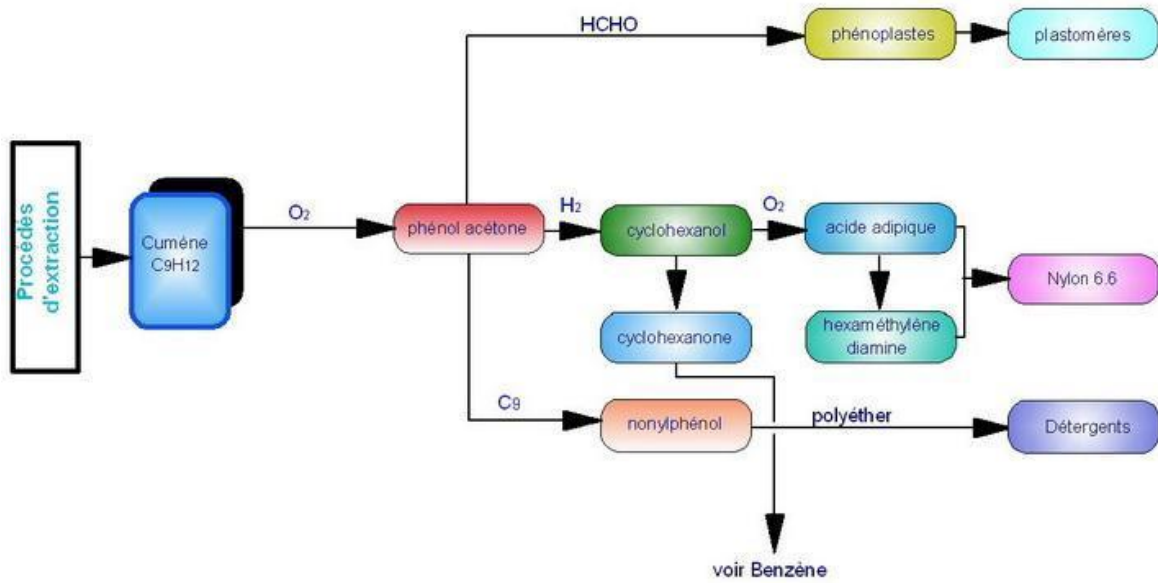
L'extraction et la réextraction des aromatiques s'effectuent dans des colonnes remplies de liquide, dites extracteurs, équipées d'arbres rotatifs munis de turbines agitatrices permettant ainsi la séparation des molécules aromatique comme : le benzène, le toluène et le xylène.

Tous les composés aromatiques, une fois extraits et purifiés, sont des matières premières pour d'autres réactions d'hydrogénation ou d'oxydation afin d'obtenir des matière de l'industrie pétrochimique comme : plastifiants, solvants, fibres, pesticides et de nombreux autres produits.

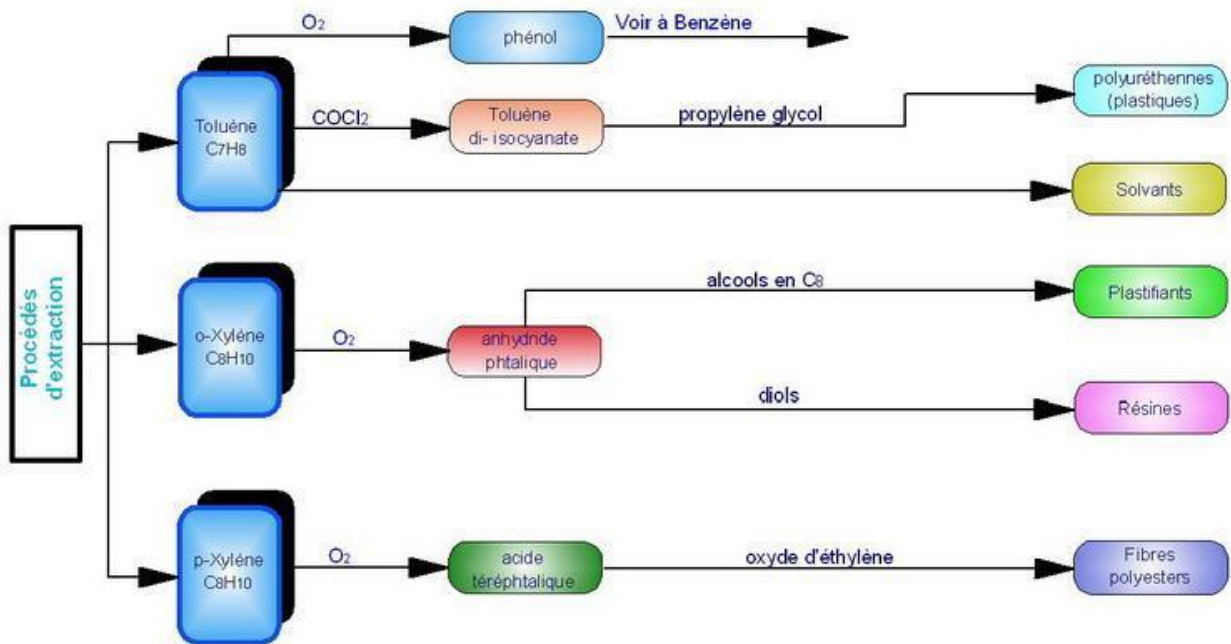
Les transformations du benzène , du cumène et toluène peuvent conduire à des produits selon le schémas ci-dessous :



## TRANSFORMATION DU BENZÈNE



### TRANSFORMATION DU CUMÈNE



### TRANSFORMATION

- DU TOLUÈNE
- DE L'ORTHO-XYLÈNE
- DU PARA-XYLÈNE

31/05/2005  
Paris TTD

### 2.3. Procédé de polymérisation

Le procédé de polymérisation permet de combiner au moins deux molécules organiques non saturées (oléfinés) en une seule molécule plus lourde.

On peut distinguer trois types de polymérisation :

2.3.1. *La polymérisation par étape* : un grand nombre de molécules, possèdent au moins deux groupes fonctionnels, se soudent les unes aux autres par des réactions chimiques. Ces réactions se font avec l'élimination des petites molécules (H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub>...) et sont appelées polycondensations ou polyadditions.

2.3.2. *La polymérisation en chaîne* : polymérisation dans laquelle la croissance d'une chaîne polymère résulte exclusivement de réaction entre monomère et site réactif de la chaîne polymère, avec régénération du site réactif à la fin de chaque étape de croissance.

2.3.3. *La polymérisation par des complexes de métaux de transition*, de type Ziegler-Natta, ou mettant en jeu des métallocènes.

Il existe des polymères synthétiques, comme le polyéthylène, par opposition à des polymères d'origine naturelle, par exemple la cellulose. En industrie de textile, la polymérisation est le processus chimique par lequel des résines ou des plastiques sont fixés à des matières textiles au moyen de la chaleur.

### 2.4. Fabrication Industrielle du PVC

2.4.1. **Définition du PVC (poly chlorure de vinyle)** : Le PVC, est un matériau de plastique fabriqué à base de sel et de dérivés du pétrole (Fig.1). Comme le principal composant est le chlore, la fabrication d'une certaine quantité de PVC nécessite moins de pétrole que plusieurs autres polymères. Le PVC est un matériau thermoplastique : il est de nature à être fondu lors d'un chauffage à une certaine température et qui durci ensuite après refroidissement.

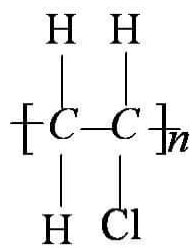


Figure 1. Structure du poly(chlorure de vinyle)

Il a été découvert en 1835 par un physicien français, Victor Regnault. Le premier brevet a été déposé en 1914 par l'allemand Friedrich Klatte et la production industrielle du PVC a débuté en 1935.

Le PVC est préparé à partir de deux matières premières : à 57 % de sel de mer (NaCl) et à 43 % de pétrole ; c'est la seule matière d'origine minérale (Fig.2 et Fig.3).

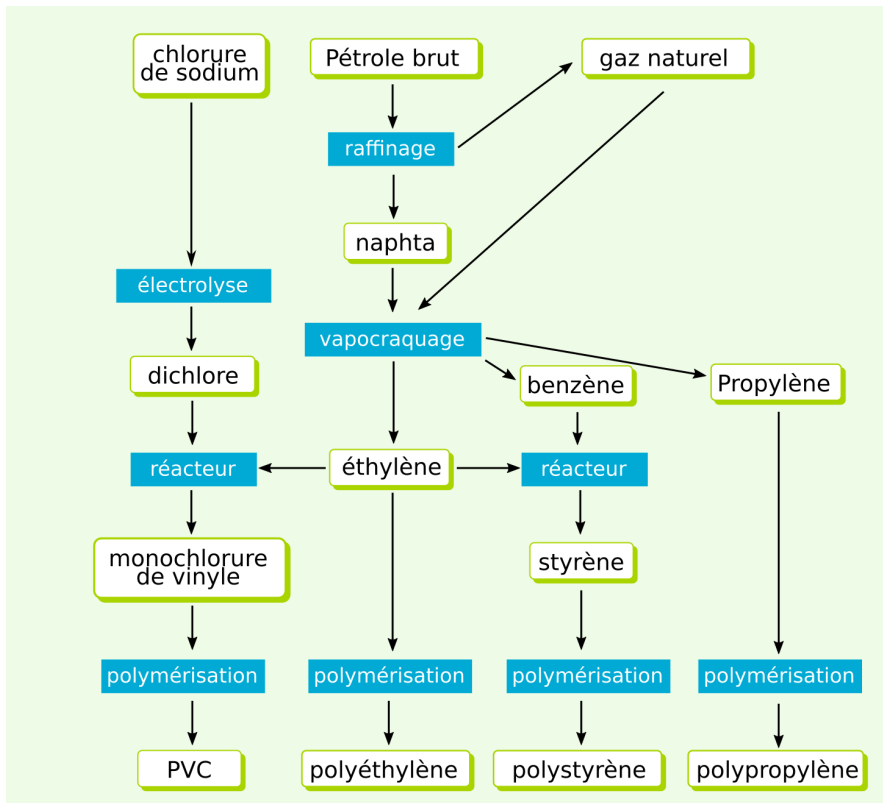


Figure 2. Schéma de fabrication de PVC

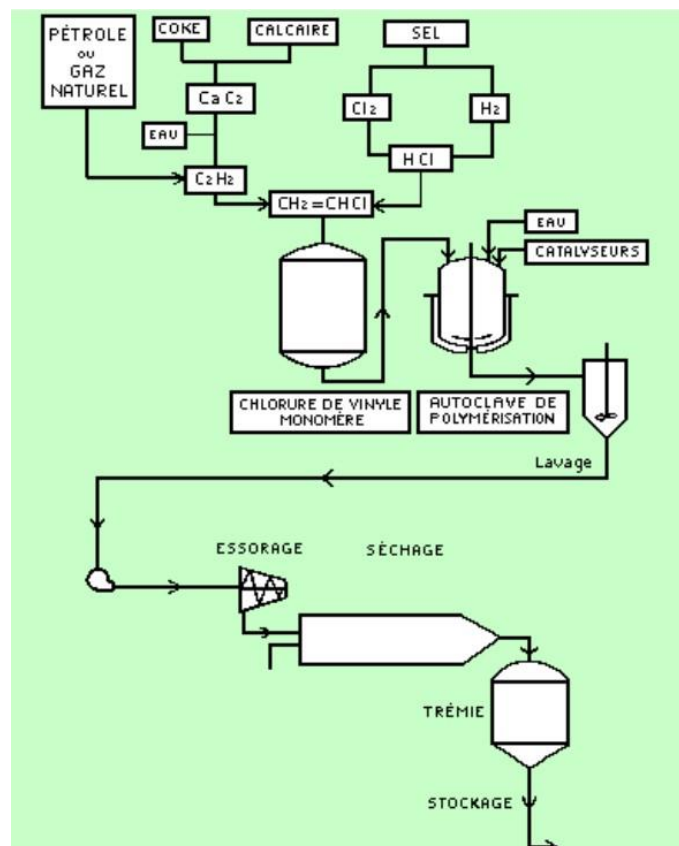


Figure 1. Schéma d'une installation de fabrication de polychlorure de vinyle

### **2.4.2. Caractéristiques du PVC**

- Solidité : résistance mécanique et légèreté
- Durée de vie : plus de 30 ans pour les fenêtres, et plus de 60 pour les canalisations
- Facilité d'entretien : éponge ou serpillière
- Résistance au feu : retardateur de flamme
- Isolation : thermique, phonique, électrique
- Économie : excellent rapport qualité/prix
- Créativité : illimitée - Recyclabilité: à 100% ;
- Hygiène : haute qualité sanitaire.

### **2.4.3. Les types de PVC Dans l'industrie,**

il existe quatre types de PVC :

- Le PVC rigide, principalement utilisé dans le bâtiment pour la confection des canalisations ou des fenêtres ;
- Le PVC expansé, plus connu sous le nom Forex, principalement utilisé pour la fabrication d'enseignes ;
- Le PVC souple qui sert à fabriquer certains revêtements de sol ;
- Les films de PVC comme le film étirable ou les films adhésifs utilisés dans le marquage publicitaire.

### **2.4.4. Les techniques de transformation en produits finis**

Après l'ajout des additifs, le PVC peut se présenter sous différentes formes ; granulés, poudre ou pâte liquide.

• **L'extrusion** : les compounds sous forme de granulés ou de poudre passent dans un fourreau chauffé qui produit en continu des tubes, des profilés (fenêtres, fermetures, lambris électriques...) ou des plaques de bardage qu'il faut couper.

• **L'extrusion soufflage** : de l'air est soufflé dans un moule pour plaquer la matière contre les parois. Ce procédé permet de fabriquer des corps creux, des bidons, des flacons, des films pour serres...

• **L'injection** : les granulés sont fondus, puis malaxés et poussés par une vis dans un moule. On obtient ainsi des raccords, des tiroirs, des boîtiers et des interrupteurs électriques...

• **Le calandrage** : passant entre des rouleaux chauffants, la matière est étirée pour obtenir des revêtements de sols et de murs, des nappes, des emballages, des films d'étanchéité...



• **Le thermoformage** : des plaques ou feuilles de PVC sont chauffées et appliquées sur un moule. On obtient alors des panneaux pour mobilier de cuisine, des plateaux, des casques...

• **L'enduction** : on verse une pâte de PVC liquide appelée Plastisol sur un support, ce qui permet de produire des tissus enduits pour la maroquinerie, des revêtements de sols et de murs...

• **La fluidisation** : les poudres de PVC sont mises en œuvre par trempage en lit fluidisé. On en recouvre par exemple les grillages et les tubes métalliques.

### 2.4.5. Principales applications

- Construction: tuyaux, profilés (portes et fenêtres), câbles, revêtements de sol, enduits de toiture, canalisations;
- Emballage: produits alimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques;
- Bien de consommation courante : chaussures, cartes de crédits, vêtements, jouets;
- Secteur automobile: chaque voiture contient environ 10 à 16kg de PVC (revêtement des pièces, des tableaux de bord, les panneaux des portes);
- Secteur médical: poches de sang, cathéters, petits tubes et tuyaux, gants chirurgicaux, masques d'inhalations, emballages stériles.

## 3. Production de l'ammoniac

L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est un gaz incolore de faible poids moléculaire **répondant à la** formule chimique  $\text{NH}_3$  (Fig.1).

Il a une odeur **piquante typique** des nettoyeurs ménagers puissants. L'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) est plus léger que **l'air**, mais peut être facilement condensé en un liquide en raison **des fortes liaisons** hydrogène entre les molécules d'ammoniac (**les liaisons** hydrogène **confèrent** à l'eau ses propriétés uniques).

L'**ammoniac** est utilisé et produit dans **diverses industries**, les plus **gros** consommateurs d'ammoniac étant les industries **alimentaires, des engrais** et pharmaceutiques.

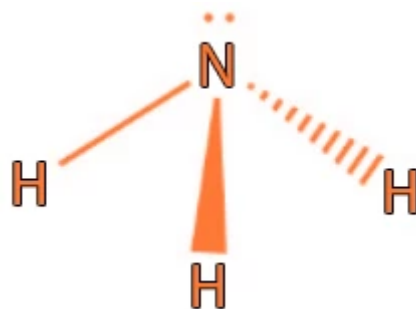


Figure 1. Structure chimique de l'ammoniac

### 3.1. Procédé de Haber :

Le procédé Haber est un procédé chimique servant à la synthèse de l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) par hydrogénation du diazote (N<sub>2</sub>) gazeux atmosphérique par le dihydrogène (H<sub>2</sub>) gazeux en présence d'un catalyseur.

C'est en 1909 que le chimiste allemand Fritz Haber parvint à mettre au point ce procédé chimique.

Une équipe de recherche de la société BASF mit au point, en 1913, la première application industrielle du procédé Haber : c'est le procédé Haber-Bosch.

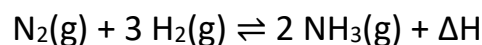
Le responsable de son industrialisation, Carl Bosch, agissait à la fois comme superviseur de l'équipe et comme concepteur, apportant des solutions originales à certains problèmes posés lors de sa mise au point.

*Le procédé Haber-Bosch a une importance économique considérable, car il est difficile de fixer l'azote en grandes quantités et à un coût peu élevé, à l'aide des autres procédés mis au point.*

***L'ammoniac sert le plus souvent à la production des engrais azotés synthétiques, considérés comme essentiels pour alimenter la population mondiale au début du XXI<sup>e</sup> siècle.***

### 3.2. Description du procédé

Le procédé Haber-Bosch consiste à favoriser la réaction exothermique suivante :

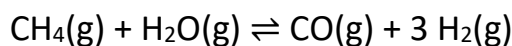


La réaction se déroule en 4 étapes : reformage, synthèse de NH<sub>3</sub>, cinétique, catalyseur.

#### 3.2.1. Reformage :

Le but de cette première étape est la production de l'hydrogène par reformage du méthane. Il y a deux reformage primaire et secondaire.

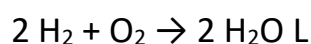
Le reformage primaire consiste à **purifier le** méthane, notamment pour éliminer le soufre qui peut être **toxique** pour les catalyseurs. Le méthane pur réagira alors avec la vapeur d'eau lorsqu'il sera exposé à un catalyseur à base d'oxyde de nickel. C'est le reformage à la vapeur : **vaporeformage**.



Une deuxième étape est nécessaire pour brûler le méthane restant, car la première étape de reformage ne produit que 11% de la concentration du méthane.

En ajoutant de l'air, ce deuxième reformage peut se diviser en deux étapes distinctes :

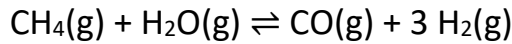
- *Combustion de l'hydrogène avec l'oxygène de l'air :*



a réaction de combustion de l'hydrogène est fortement exothermique, ce qui augmente la température du milieu réactionnel à  $\sim 1\,500\text{ °C}$ .

- *Vaporeformage du méthane résiduel :*

La chaleur dégagée par la réaction de combustion de l'hydrogène fournit la chaleur nécessaire à la réaction endothermique de vaporeformage du méthane résiduel.



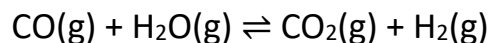
A la sortie du réacteur de reformage secondaire, la concentration en méthane est de l'ordre de 0,3%.

### **Purification du mélange**

Il est indispensable de purifier le mélange gazeux en CO et  $\text{CO}_2$  avant son entrée dans la boucle de synthèse de l'ammoniac afin d'éviter la désactivation du catalyseur. La purification est réalisée en trois étapes

- *Conversion du monoxyde de carbone*

Le mélange gazeux est refroidi par passage dans une chaudière, à une température d'environ  $400\text{ °C}$ , condition acceptable pour la conversion de CO. La réaction du gaz à l'eau permet d'obtenir plus d'hydrogène à partir du monoxyde de carbone.

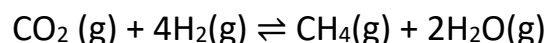
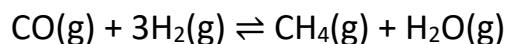


- *Décarbonatation*

La décarbonatation repose sur l'absorption de gaz dans une solution liquide. Le mélange gazeux passe à nouveau dans une chaudière de refroidissement puis est dissous dans une solution de soude ou de carbonate de sodium.

- *Méthanisation*

Les traces de monoxyde et dioxyde de carbone sont retransformées en méthane qui se comporte lors de la synthèse de l'ammoniac comme un gaz inerte. Le mélange gazeux passe alors dans un méthanateur, qui convertit la plupart du monoxyde de carbone restant en méthane.



Cette étape est nécessaire, car le monoxyde de carbone empoisonne les catalyseurs. A l'issue de ces étapes, le méthane et une partie de la vapeur d'eau ont été convertis en dioxyde de carbone et en dihydrogène. Le reformage à la vapeur, la conversion du monoxyde de carbone, l'élimination du dioxyde de carbone et la méthanation se produisent à des pressions absolues comprises entre 2,5 et 3,5 MPa.

### **3.2.2. Synthèse**

C'est pendant le procédé Haber proprement dit que survient la synthèse de l'ammoniac. Le diazote et le dihydrogène réagissent sur un catalyseur de fer qui contient de l'hydroxyde de potassium comme accélérateur.



Cette réaction, à l'équilibre, s'effectue à une pression de 15 à 25 MPa et à une température variant de 300 à 550 °C. Les réactifs gazeux circulent sur quatre couches de catalyseur. A chaque passage, environ 15% des réactifs sont convertis, mais tous les réactifs n'ayant pas réagi sont recyclés, atteignant un taux de conversion de 98%.

Après chaque passage, les réactifs sont refroidis pour maintenir une constante d'équilibre raisonnable. En développant son procédé, Haber a perfectionné la technique de recyclage des réactifs inutilisés. Si les réactifs ne sont combinés qu'une seule fois, les paramètres de l'équation chimique équilibrée ne donnent pas un taux de conversion suffisamment élevé. Haber a conclu qu'il était possible d'extraire une partie des produits, évacués à haute pression du réacteur chimique, et d'injecter de nouvelles quantités de réactifs dans le réacteur pour y maintenir une pression favorisant la production d'ammoniac.

### 3.2.3. Cinétique du procédé

Pour effectuer la synthèse, il faut considérer deux paramètres contradictoires : la constante d'équilibre et la vitesse de réaction.

À la température de la pièce, la réaction est lente et une solution évidente serait d'élever sa température. Cela peut augmenter la vitesse de réaction, mais puisque la réaction est exothermique, ce changement favorise, selon la loi expérimentale de Van't Hoff, la réaction inverse (endothermique). Cela réduit donc la constante d'équilibre.

$$K_{\text{éq}} = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

Quand la température augmente, l'équilibre se déplace et la constante d'équilibre diminue énormément selon la relation de Van't Hoff. Il faudrait donc imposer une basse température et recourir à d'autres moyens pour augmenter la vitesse de réaction. Cependant, le catalyseur exige une température d'au moins 400 °C pour être efficace.

La constante d'équilibre ne dépend que de la température, mais augmenter la pression permet de déplacer l'équilibre et de favoriser la réaction directe. En effet, il y a 4 moles de réactifs pour 2 moles de produits.

Selon le principe de Le Chatelier, une augmentation de la pression favorisera la réaction qui diminue la pression du système à l'équilibre. Une pression d'environ 200 atm déplace suffisamment l'équilibre pour obtenir une production raisonnable.

Financièrement, par contre, augmenter la pression est une opération coûteuse. En effet, les spécifications des canalisations, des récipients et des vannes doivent être plus sévères que les normes habituelles. Le fonctionnement des pompes et des compresseurs à cette pression

demande beaucoup d'énergie. Il y a aussi des considérations de sécurité à prendre en compte. Pour toutes ces raisons, un compromis doit être fait : à chaque passage des réactifs, le taux de conversion est d'environ 15 %.

### 3.2.4. Catalyseur

Pour les besoins de cette industrie, le catalyseur à base de fer est préparé en exposant une masse de magnétite, un oxyde de fer, à un gaz de dihydrogène porté à haute température. Cela réduit une partie de la magnétite en fer métallique, éliminant l'oxygène dans le processus.

Le volume initial du catalyseur est conservé en grande partie. La masse est devenue un matériau très poreux dont la grande surface de contact multiplie l'efficacité catalytique. Le catalyseur inclut également du calcium et des oxydes d'aluminium, ce qui facilite l'activité catalytique et maintient la surface de contact tout au long de son existence, ainsi que du potassium, ce qui augmente la densité électronique du catalyseur et améliore son activité.

En présence du catalyseur, la réaction évoluerait comme suit :

1.  $N_2(g) \rightarrow N_2$  (adsorbé)
2.  $N_2$  (adsorbé)  $\rightarrow$  2 N (adsorbé)
3.  $H_2(g) \rightarrow H_2$  (adsorbé)
4.  $H_2$  (adsorbé)  $\rightarrow$  2 H (adsorbé)
5.  $N$  (adsorbé) + 3H (adsorbé)  $\rightarrow$   $NH_3$  (adsorbé)
6.  $NH_3$  (adsorbé)  $\rightarrow$   $NH_3(g)$  L

La réaction 5 survient en trois étapes, formant successivement NH,  $NH_2$  et  $NH_3$ . Des indices, obtenus à partir de différentes expériences, montrent que la réaction 2 est la plus lente.

## Références bibliographiques

- Ben Atilla Y et Abdelghafor MM 2018. Etude et Simulation d'un Dispositif d'Inspection Par MFL des Installations de Stockage et de Transport des Hydrocarbures. Master Académique. Science et Technologie. UNIV. KASDI MERBAH OUARGLA. Faculté des Sciences Appliquée. 73p
- Berger JP 2015. Fiche pédagogique. Formation du pétrole. [www.connaissancedesenergies.org](http://www.connaissancedesenergies.org)
- © Bourque PA (Uni. Laval Québec). In ANNEXE 4 LES THÉORIES SUR L'ORIGINE DU PÉTROLE. Xavier Chavanne, Laboratoire Environnement et Développement, Uni. D. Diderot, Paris.
- Craquage - Définition et Explications <https://www.techno-science.net/>
- La pétrochimie : une industrie incontournable <https://www.planete-energies.com/>
- Ludwing E E 1995. Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants Vol 1 3rd Edition Houston
- Pétrochimie : Contexte et enjeux <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/>
- Pétrochimie : définition et explications <https://www.aquaportail.com/definition-14641-petrochimie.htm>
- Raffinage et Pétrochimie <https://www.univdocs.com/2020/07/raffinage-et-petrochimie.html>
- Daudin R 2023 « PÉTROLE - Le raffinage », Encyclopædia Universalis. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/petrole-le-raffinage/2-les-procedes-de-conversion/>
- Rojey A, Durand B, Jaffret C, Jullian S, Valais M 1994. Le gaz naturel : production, traitement, transport. Editions Technip-Paris
- Richard S. Kraus 2020. LE RAFFINAGE DU PÉTROLE Généralités. Chapitre 78 <https://www.ilocis.org/>
- Technologie de vapocraquage <https://cordis.europa.eu>
- Vapocraquage des hydrocarbures <https://www.techniques-ingenieur.fr/>
- Wang Z, Li Y, Liu H, Zeng F, Guo P, Jiang W 2017. Study on the Adsorption, Diffusion and Permeation Selectivity of Shale Gas in Organics. Energies. 10(1), 142; <https://doi.org/10.3390/en10010142>