

# Chapitre I

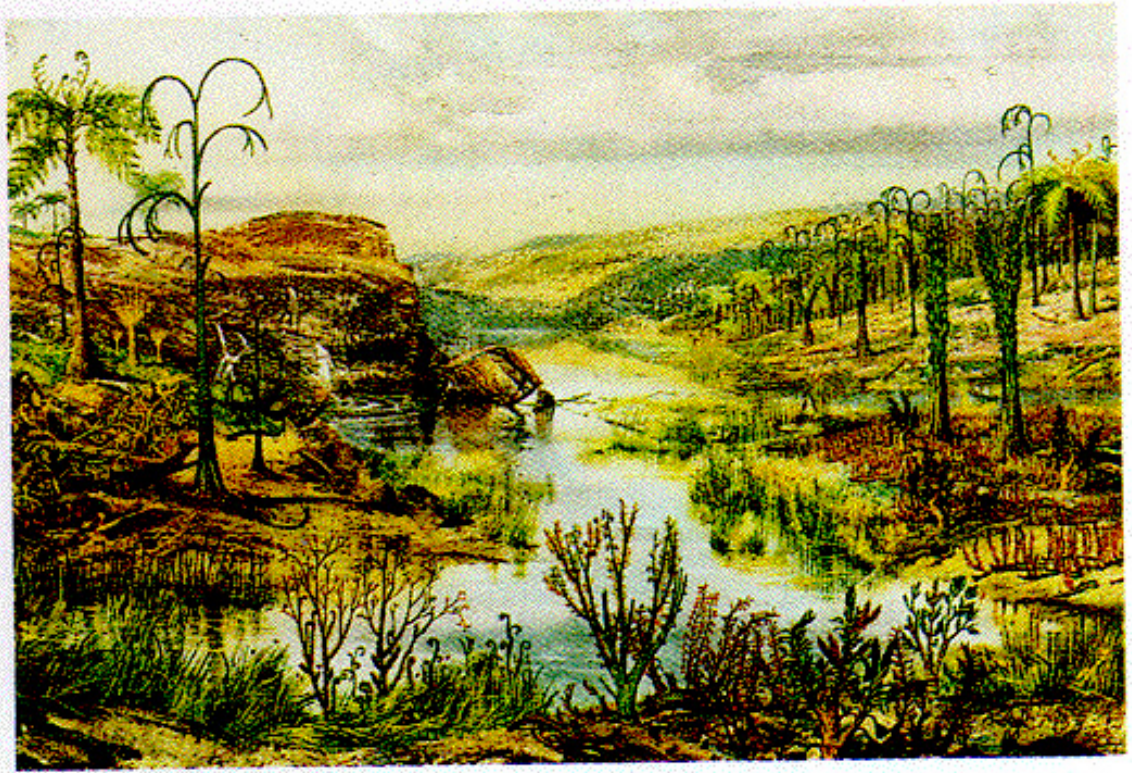


## La Genèse

### Houille – Pétrole - Gaz naturel

1. Houille
2. Pétrole – Gaz naturel

# 1. Genèse du charbon



Pour trouver les origines du charbon, il faut faire un saut en arrière de 200 à 300 millions d'années. Nous sommes à la fin de l'ère primaire, à la période dite "carbonifère". La Terre est alors semblable à une vaste serre : recouverte de marécages et d'une végétation luxuriante qu'un climat chaud et humide enveloppe.

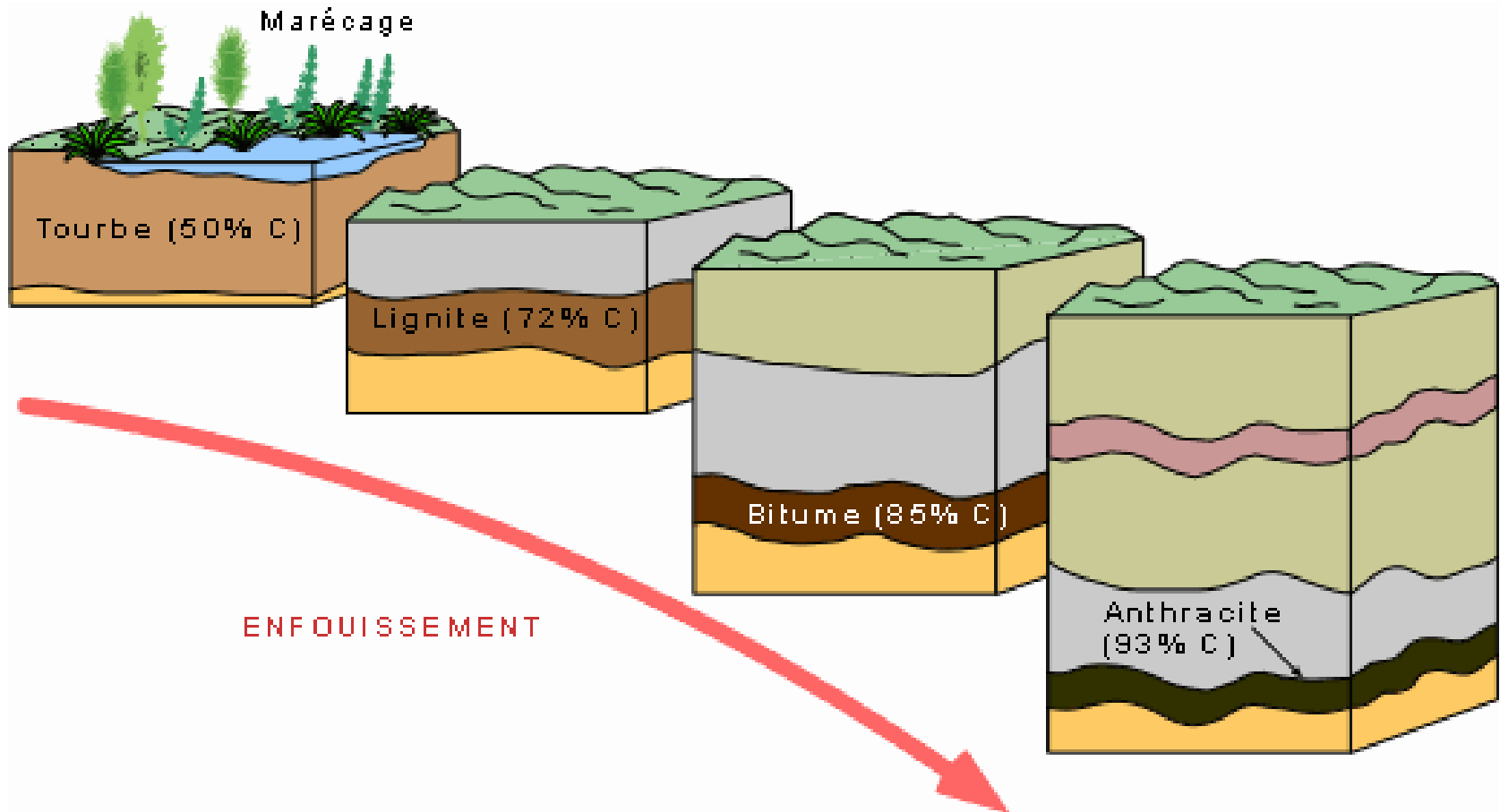
# **La Formation du Charbon**

---

**Chargement en cours**

**Merci de patienter...**

Les charbons sont issus des végétaux terrestres qui s'accumulent dans les zones anoxiques, comme les grands marécages. Ces végétaux sont des produits de la photosynthèse, soit des carbohydrates (carbone, hydrogène et oxygène).



Ce processus, maintes fois répété, de superpositions de dépôts dans une atmosphère chargée de gaz carbonique a donné naissance à des substances solides et combustibles à haute teneur en carbone, soit, par ordre d'ancienneté : la houille, le lignite et la tourbe.

Les gisements ainsi formés se présentent en amas ou, le plus souvent, en veines intercalées entre d'autres formations sédimentaires.

## Comparaison de 5 types de houille avec le lignite, et la tourbe

<b>Produits</b>	<b>Teneur en carbone (en %)</b>	<b>Pouvoir calorifique (en kJ/kg)</b>
Anthracite	93 - 97	33 500 - 34 900
Charbon maigre et houille anthraciteuse	90 - 93	34 900 - 36 000
Charbon demi-gras ou semi-bitumineux	80 - 90	35 000 - 37 000
Charbon gras ou bitumineux à coke	75 - 90	32 000 - 37 000
Flambant	70 - 80	32 700 - 34 000
Lignite	50 - 60	< 25 110
Tourbe	< 50	12 555



## 2. Genèse du pétrole et du gaz naturel



# Définition

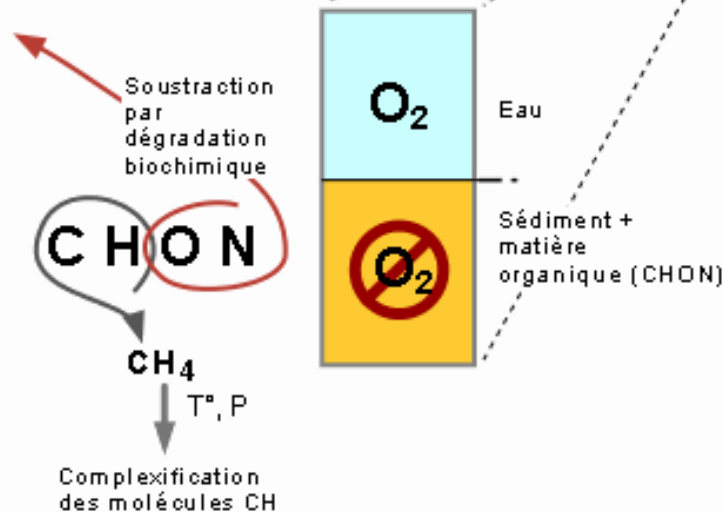
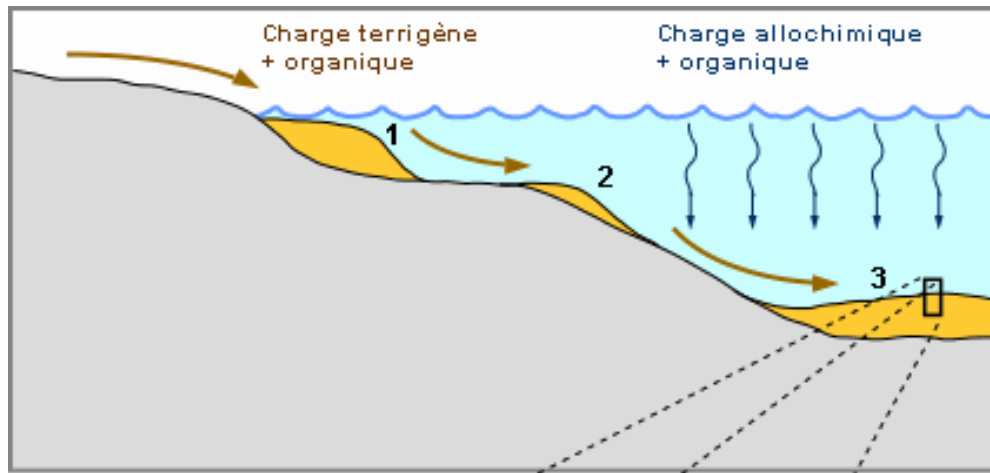
Les **Hydrocarbures** proviennent de la dernières étapes de l'évolution des débris biologiques, d'origine animale ou végétale, qui se sont déposés au cours des âges, en même temps que les débris minéraux, issus de l'érosion et forment des sédiments

Le pétrole est un produit du passé géologique d'une région, issu de la succession de trois circonstances plutôt exceptionnelles :

### **Première étape : accumulation de matière organique**

En règle générale, la biosphère recycle la quasi-totalité des déchets qu'elle produit. Cependant, une petite minorité de la matière "morte" se sédimente, c'est-à-dire qu'elle est, avec de la matière minérale, enfouie et coupée de la biosphère. Ce phénomène est surtout fort dans certains contextes particuliers, tels que des endroits confinés (lagunes, deltas...), surtout en milieu tropical et lors de périodes de réchauffement climatique intense (comme le Silurien, le Jurassique et le Crétacé), où le dépôt de détritiques organiques dépasse la capacité de « recyclage » de l'écosystème local et des sédiments riches en matières organiques (surtout des lipides) s'accumulent

# Les hydrocarbures viennent de la matière organique



la **charge terrigène** provenant de l'érosion des continents, qui se dépose d'abord sur les deltas (1) ensuite dispersée sur le plateau continental (2), puis finalement apportée au pied du talus (3)

la **charge allochimique** provenant du bassin même, principalement de la couche de plancton.

## Deuxième étape : maturation de celle-ci

Au fur et à mesure que de nouvelles couches de sédiments se déposent par-dessus, cette strate riche en matières organiques, la « roche-mère » ou « roche-source », voit ses conditions de température et de pression augmenter. La matière organique se transforme d'abord en **kérogène**, un « extrait sec » disséminé dans la roche sous forme de petits grumeaux.

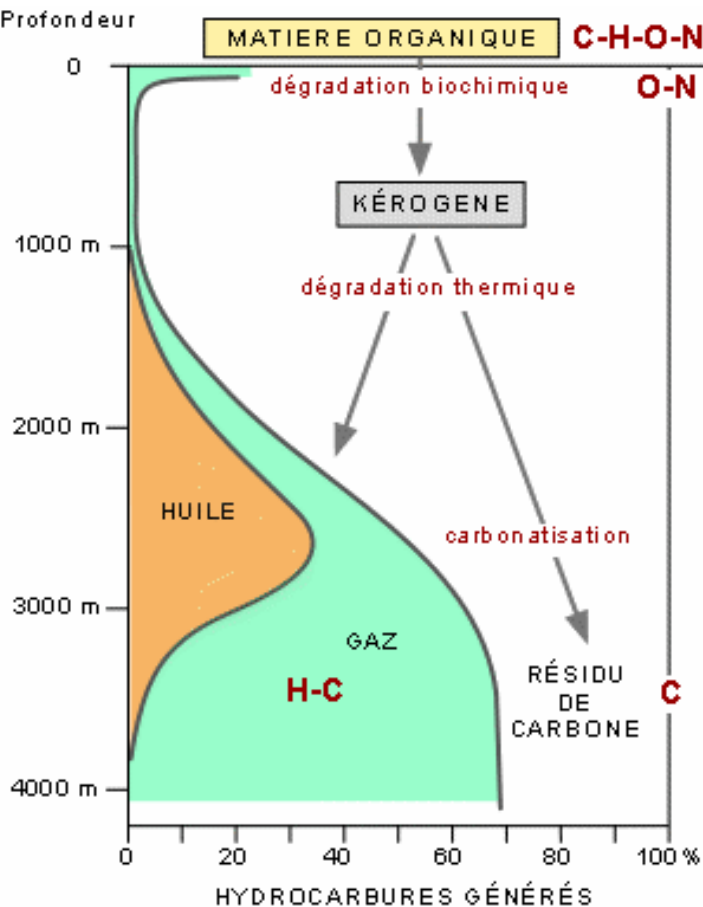
Si la température devient suffisante (le seuil est à au moins 50°, généralement plus selon la nature de la roche et du kérogène), et si le milieu est réducteur (pauvre en oxygène, dans le cas contraire le kérogène sera simplement oxydé), le kérogène sera pyrolysé de façon extrêmement lente.

Le kérogène produit du pétrole et/ou du gaz naturel, qui sont des matières plus riches en hydrogène, selon sa composition et les conditions d'enfouissement. Si la pression devient suffisante ces fluides s'échappent, ce qu'on appelle la migration primaire. En général, la roche source a plusieurs dizaines, voire centaines de millions d'années quand cette migration se produit. Le kérogène lui-même reste en place, appauvri en hydrogène.

# Evolution chimique du Kérogène

Sous l'action de la P,T (10MPa/Km de profondeur, 30°C/Km)

→ Réacteur dans lequel le kérogène évolue chimiquement (dégradation thermique en ensembles moléculaires de plus en plus simples)

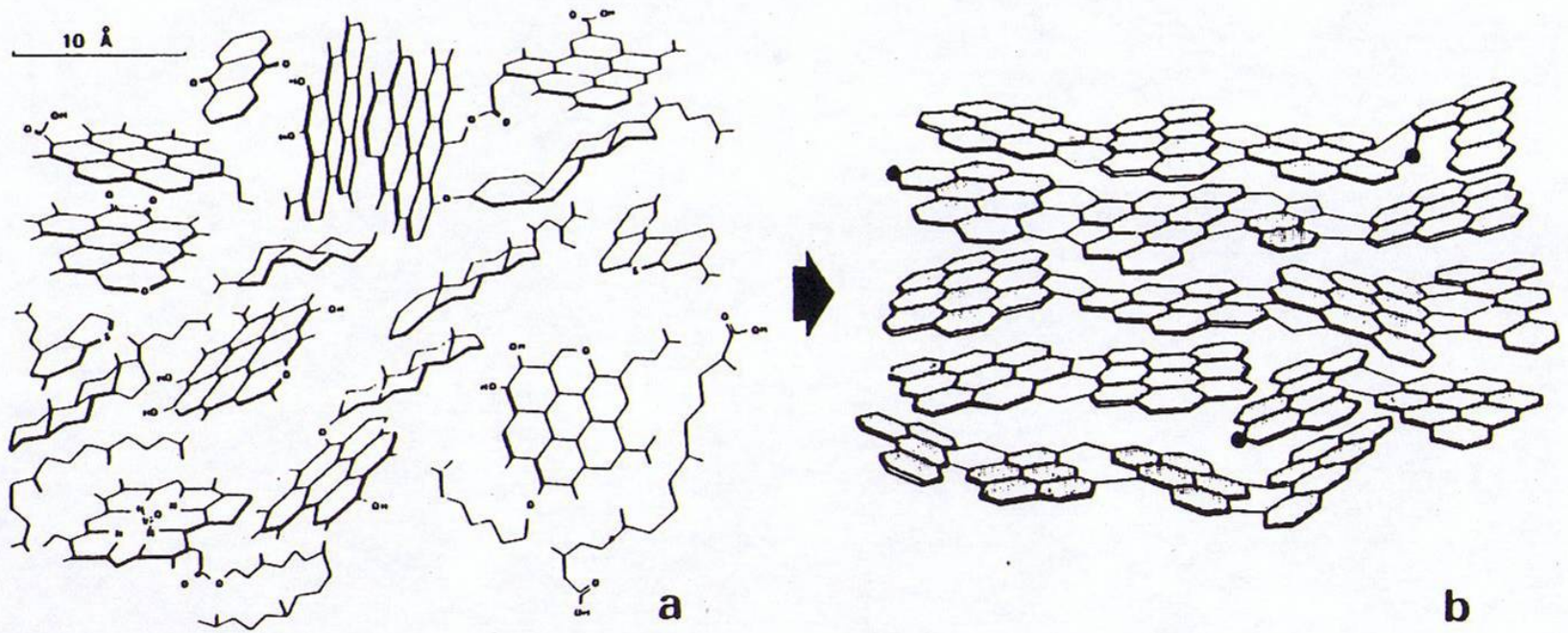


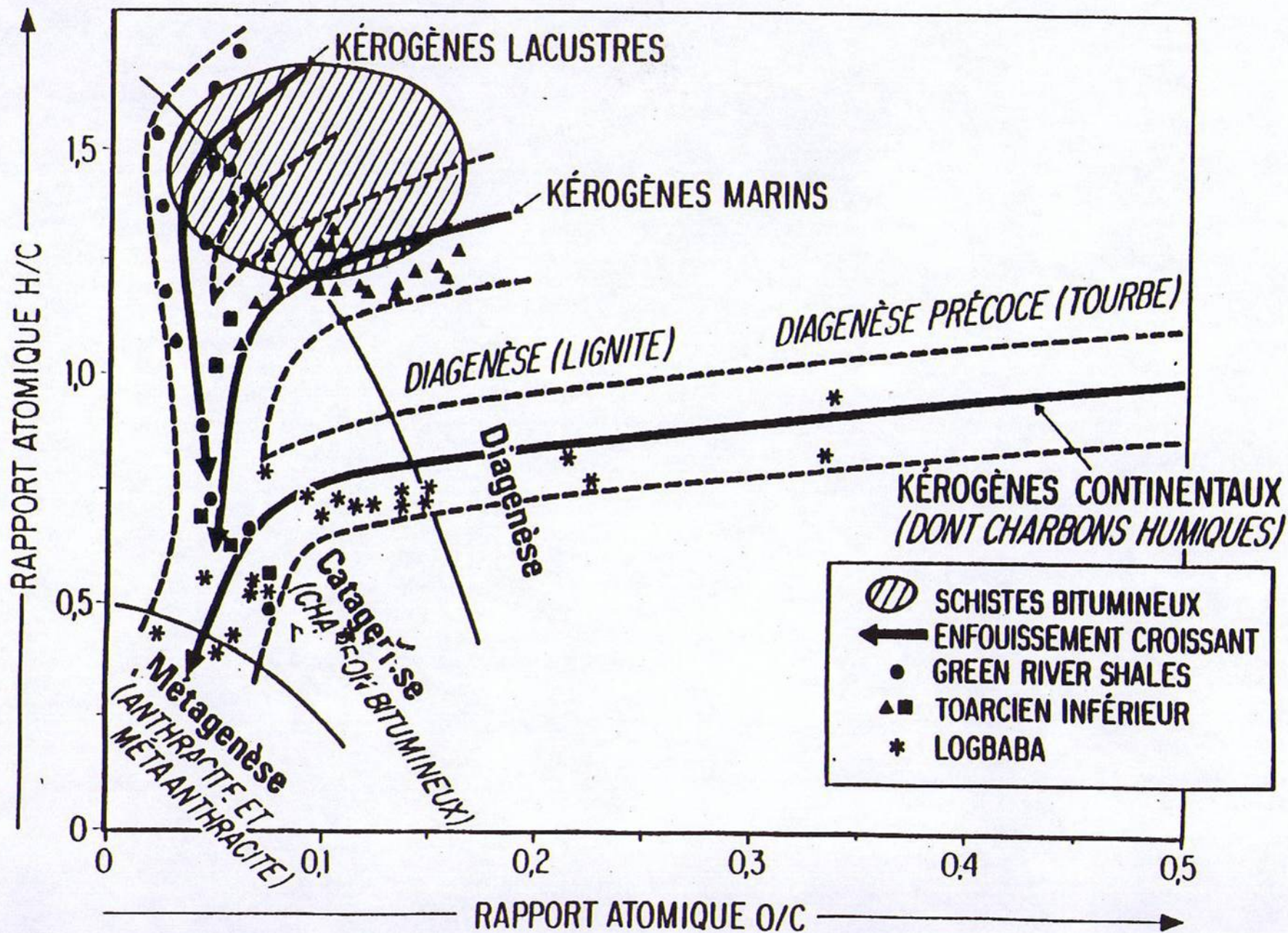
- **Diagenèse** : le rapport O/C du kérogène diminue – les groupes oxygénés disparaissent
- **Catagenèse** : T élevées → réaction de craquage  
Molécules hydrocarbonées
- **Métagenèse** : recombinaison de molécules au sein de la roche ou le kérogène s'est formé (Roche mère)

→ **Micropétrole** : hydrocarbures dispersés dans cette roche mère

# MODÈLE DE STRUCTURE DE KÉROGÈNE (TYPE II)

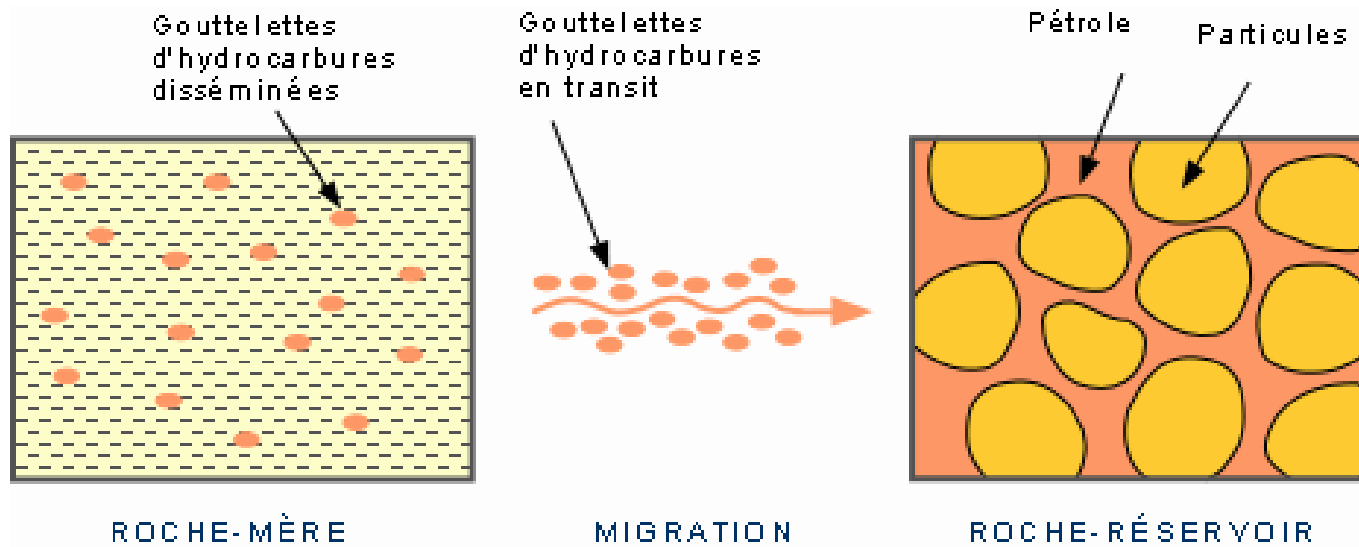
- a\_ DÉBUT DE CATAGENÈSE
- b\_ DÉBUT DE MÉTAGENÈSE





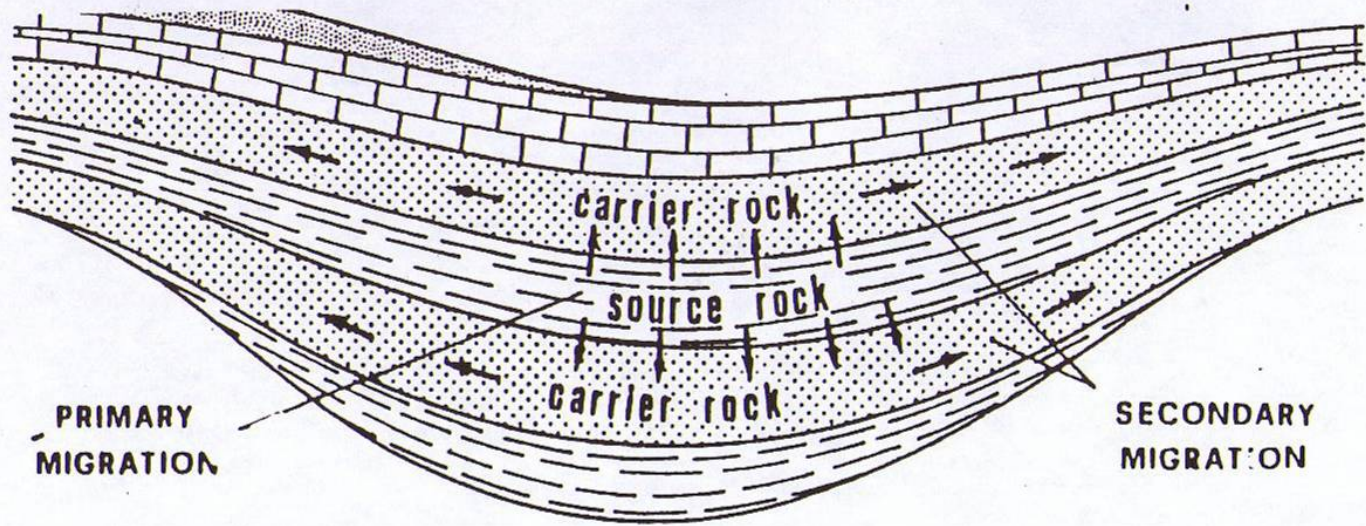
La roche dans laquelle se forment les gouttelettes d'hydrocarbures est appelée **roche-mère**. Il faut en arriver à ce que les gouttelettes se concentrent, en se déplaçant par exemple.

C'est le processus de la **migration**. Il faut que les conditions géologiques soient telles que les gouttelettes en viennent à être expulsées de la roche-mère, puis transportées dans une roche perméable pour venir se concentrer dans ce qu'on appelle une **roche-réservoir** où le pétrole se trouve dans les pores de la roche; une sorte de roche éponge.

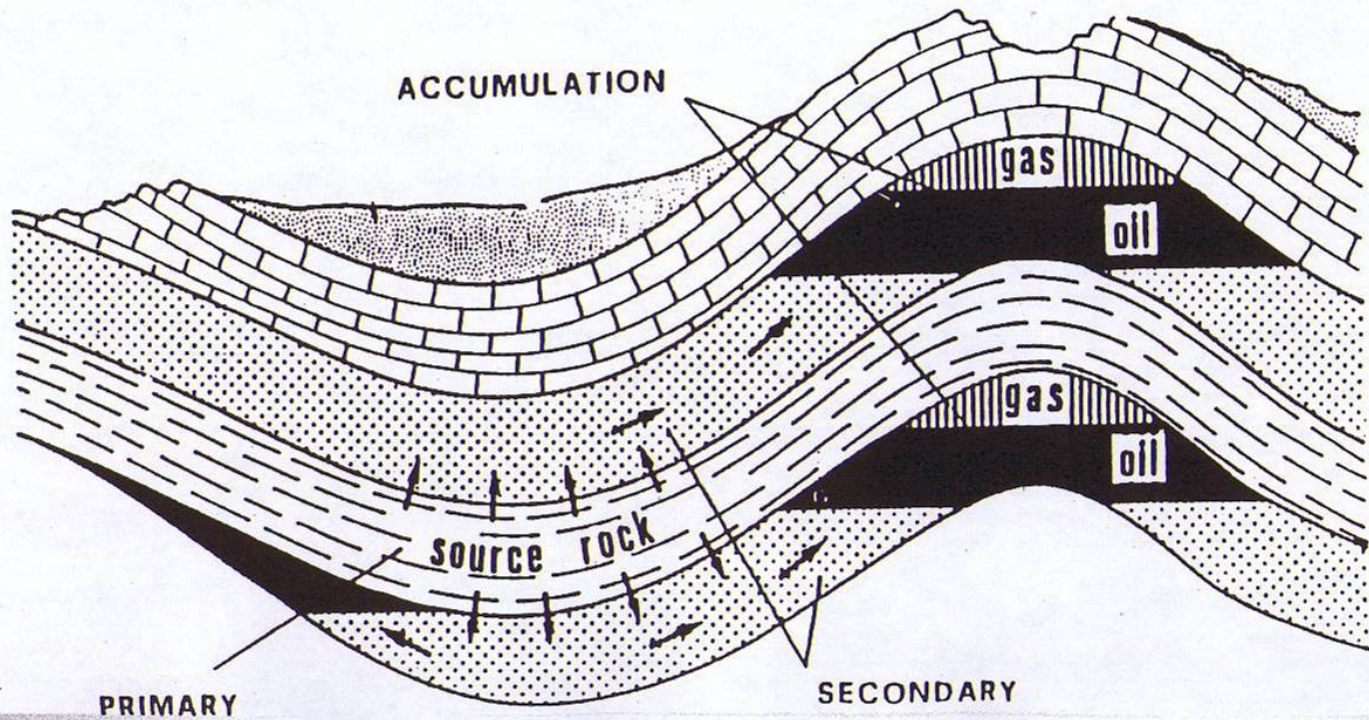


## **Troisième étape : piégeage des hydrocarbures**

Quand aux hydrocarbures expulsés, plus légers que l'eau, ils s'échappent en règle générale jusqu'à la surface où ils sont oxydés, ou biodégradés (ce dernier cas donne des sables bitumineux), mais une minime quantité est piégée : elle se retrouve dans une zone perméable (généralement du sable, des carbonates ou des dolomites) qu'on appelle la « roche-réservoir », et ne peut s'échapper à cause d'une couche imperméable (composée d'argile, de schiste et de gypse), la « roche piège » formant une structure piège.



I



Ainsi se crée un gisement de pétrole. Comme il est lui même entraîné dans la tectonique des plaques, l'histoire peut ne pas s'arrêter là. Il peut être enfoui plus profondément et se pyrolyser à nouveau, donnant un gisement de gaz naturel - on parle alors de *gaz thermogénique secondaire*, par opposition au *gaz thermogénique primaire* formé directement par pyrolyse du kérogène. Le gisement peut également fuir, et le pétrole migrer à nouveau, vers la surface ou un autre piège.

⇒ **En conclusion** : on voit ainsi qu'il faut un véritable concours de circonstances pour mener à la création d'un gisement de pétrole (ou de gaz), ce qui explique d'une part que seule une infime partie de la matière organique formée au cours des ères géologiques se soit transformée en énergie fossile et, d'autre part, que ces précieuses ressources soit réparties de manière très disparate dans le monde.

# Composition des gisements d'hydrocarbures

Elle dépend de nombreux facteurs :

- **Nature de la biomasse initiale et du milieu de dépôt**

(nature des débris, conditions de dégradation)

→ Type 1 : kérogène issu d'une biomasse terrestre

→ Type 2 : kérogène issu d'une biomasse marine (le plus fréquent)

→ Type 3 : kérogène issu d'une biomasse continentale de végétaux

- **Histoire thermique de la roche mère**

→ indispensable car la température conditionne les vitesses de réactions de dégradation des constituants du kérogène

→ enfouissement insuffisant → vitesse de dégradation trop faible

→ SHISTES BITUMEUX

- **Temps de séjour dans la roche mère**

→ plus le temps de séjour est long, plus la dégradation du kérogène est complète, plus le mélange expulsé est riche en molécules simples

- **Histoire thermique du gisement**

Les hydrocarbures subissent les mouvements tectoniques auxquels le gisement est soumis, et donc des altérations qui en résultent :

→ dégradation en pétrole lourd et asphaltes si le gisement atteint la surface subsurface : sable bitumeux

→ transformation en gaz si le gisement est soumis à une température élevée, par transport dans une zone plus chaude

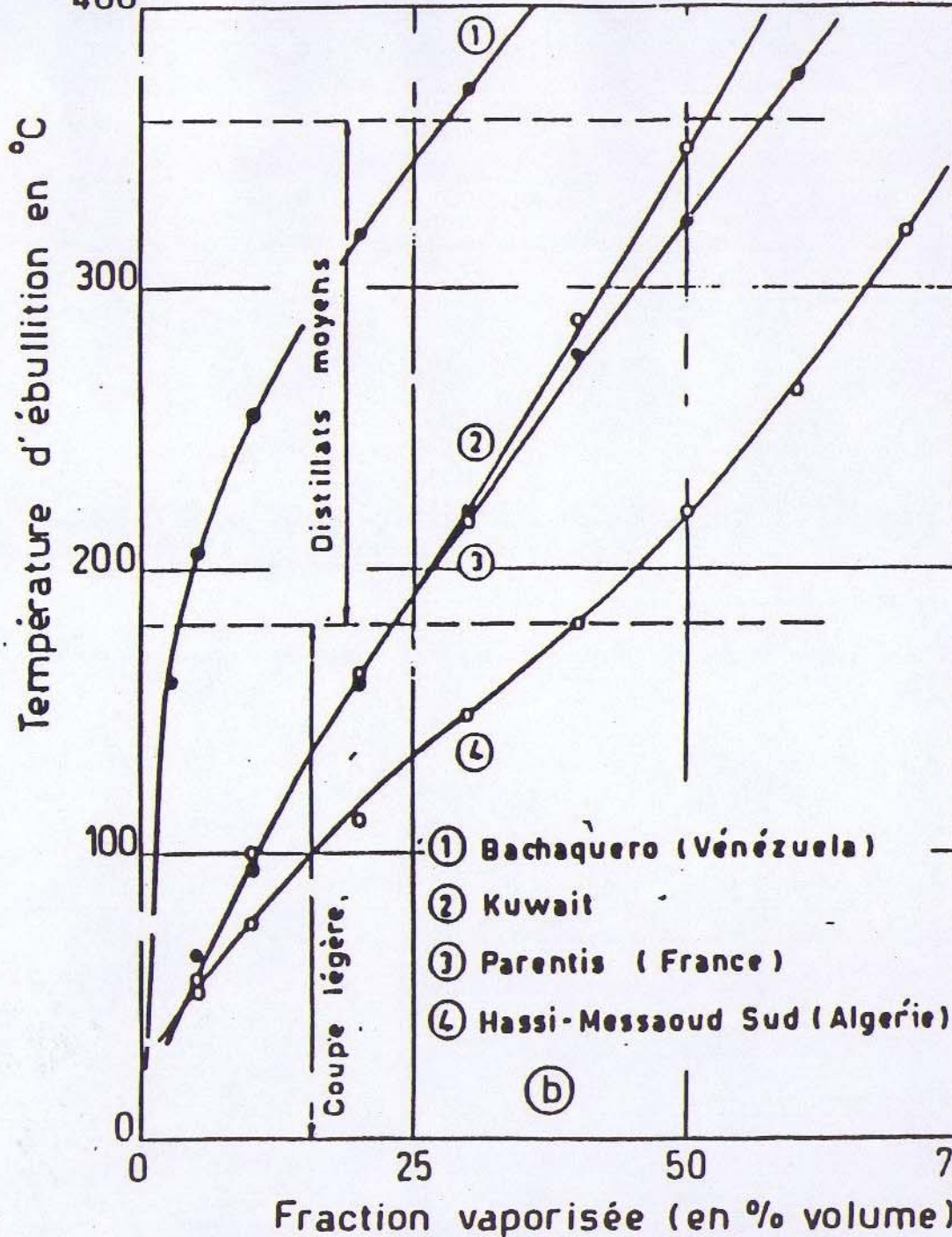
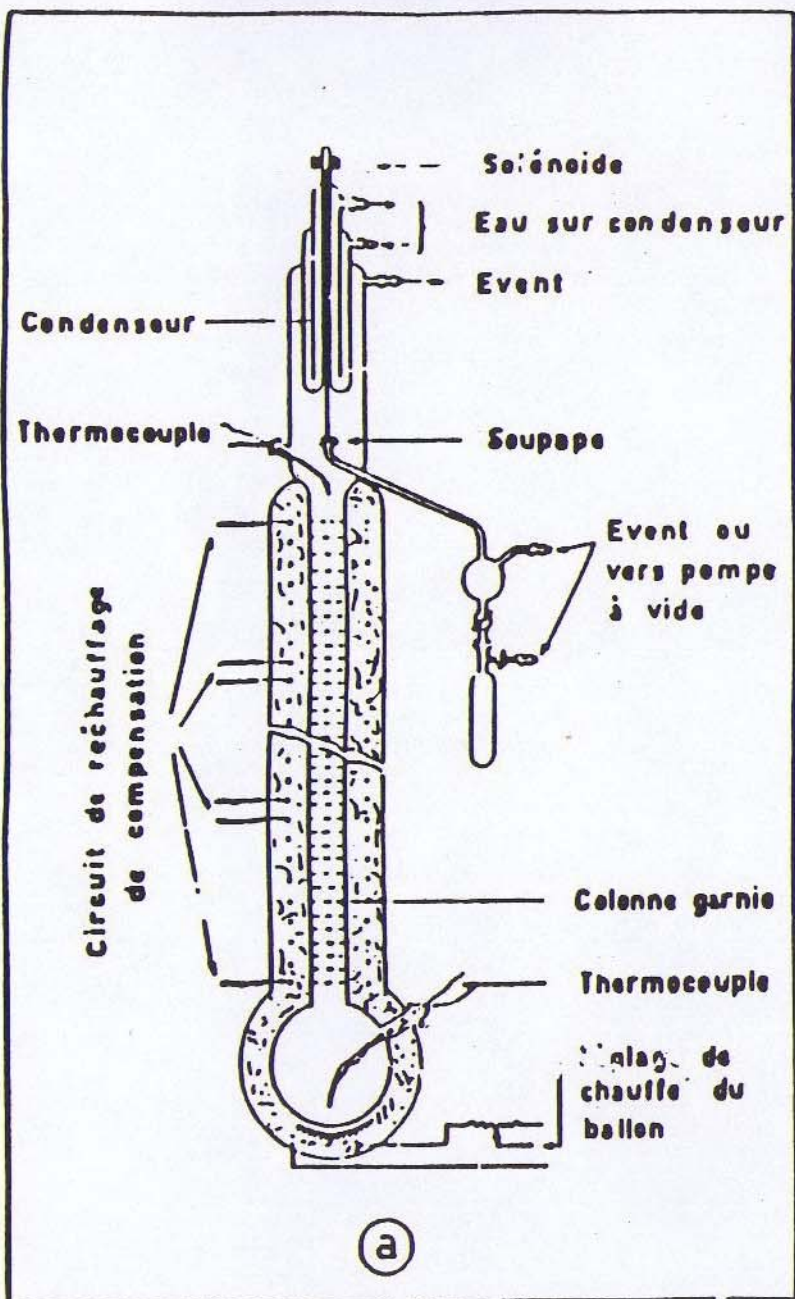


Intérêt de définir l'importance volumique,  
La composition et la facilité d'extraction  
d'un gisement avant de forer

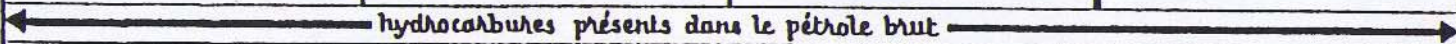
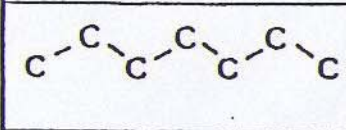
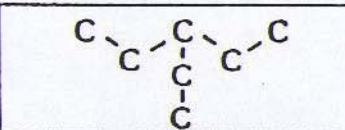
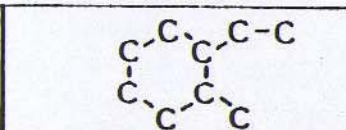
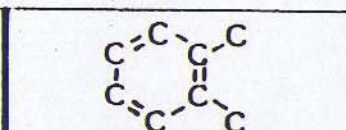
# Caractérisation des pétroles bruts

On peut distinguer à cet égard trois types de caractéristiques :

- **celles qui sont liées à la facilité de transport et stockage :**  
densité, viscosité, teneur en sédiments, teneur en eau
- **celles qui influent sur les moyens nécessaires à sa mise en œuvre :**  
teneur en soufre, volatilité des constituants, teneurs en impuretés diverses
- **celles qui influent sur le niveau des performances attendues des unités de traitement qu'il faudra mettre en œuvre :**  
Proportions relatives des familles d'hydrocarbures dans le mélange (Paraffines, Naphtènes, Aromatiques), proportions des produits lourds (résines, Asphaltènes), teneur en métaux...



# LES PRINCIPALES FAMILLES D'HYDROCARBURES

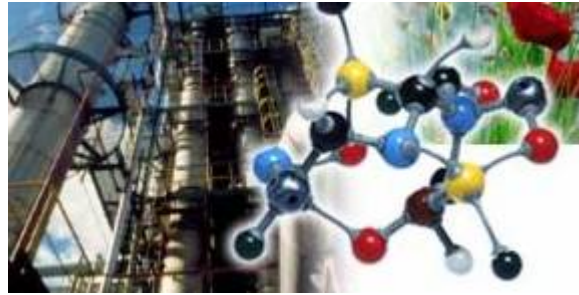
HYDROCARBURES SATURES sans doubles liaisons			HYDROCARBURES INSATURES avec doubles liaisons		
Atomes de carbone en - chaînes -		molécules comprenant des - cycles -	Hydrocarbures comprenant des - cycles benzéniques -	Atomes de carbone - chaînes -	
<b>PARAFFINES</b>		<b>NAPHTENES</b>	<b>AROMATIQUES</b>	<b>OLEFINES</b>	
chaînes droites	chaînes ramifiées	CYCLOPARAFFINES		1 double liaison	
<b>PARAFFINES NORMALES</b>	<b>ISOPARAFFINES</b>			<b>DIOLEFINE</b>	
					
- Exemples -					
					
				oléfine C-C-C=C	
				diolefine C=C-C=C	
densité liquide	faible	faible	moyenne	élevée	faible
viscosité au froid	mauvaise	généralement assez bonne	généralement bonne	généralement bonne	-
Moteur essence	mauvaise	bonne	moyenne	très bonne	assez bonne
Moteur Diesel	très bonne	mauvaise	moyenne	très mauvaise	mauvaise
rapport en hydrogène / rapport H/C	élevée	élevée	moyenne	faible	moyenne
Stabilité	bonne	bonne	bonne	bonne	très mauvaise

# Chapitre II



## Les voies d'accès aux principaux produits de base

- 1- La Carbochimie
- 2- Le Gaz naturel
- 3- Le Raffinage du Pétrole  
et la Pétrochimie
- 4- Les Agroressources



## 2- La carbochimie

**a** - Introduction

**b** - Traitement

## a - Introduction

**Définition** : La carbochimie peut se définir comme une industrie des transformations chimiques des houilles et de leurs dérivés

➡ De nos jours , la carbochimie est devenue marginale du fait de la très forte croissance de la demande en dérivés chimiques organiques qui n'a pas pu être satisfaite qu'à partir de produits à base de pétrole de moindre coût et très disponible mais cela risque de changer dans les années avenir!!!

A la carbochimie correspond **3 axes de production** fournissant les matières premières nécessaires à son développement en passant par des intermédiaires de première génération :

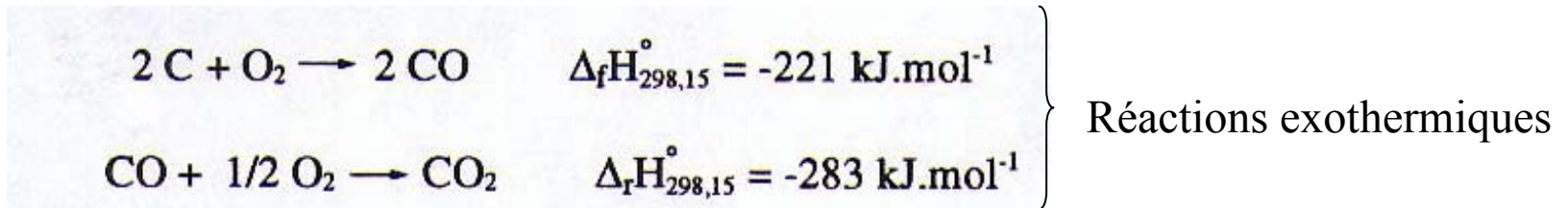
- **Préparation des gaz de synthèse** par gazéification du charbon
- **Obtention de produits de base aromatiques** par traitement des effluents de la carbonisation (ou pyrolyse) du charbon que sont les gaz de cokerie et les goudrons de houille
- **Production d'acétylène** par hydrolyse du carbure de calcium préparé à partir de coke
- **Les procédés hydrogénation** du charbon et de conversion du gaz de synthèse par le procédé **Fisher-Tropsch**

# b - Traitement

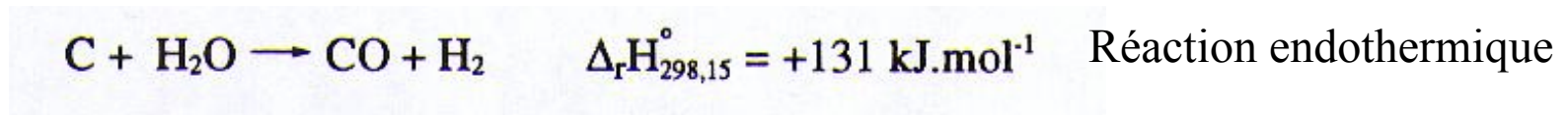
## (i) Gazéification du charbon

**2 réactions principales** interviennent :

- Combustion partielle du charbon

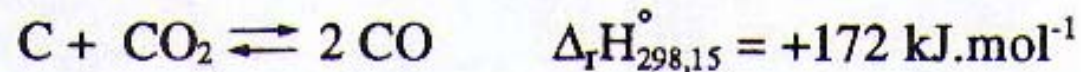


- Conversion à la vapeur d'eau du charbon

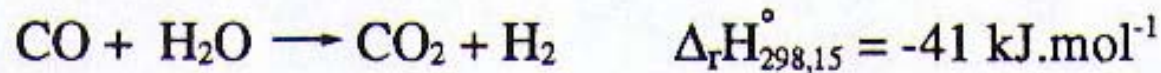


## Réactions secondaires

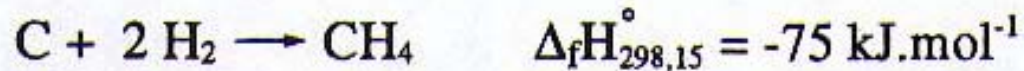
Equilibre de Boudouard :



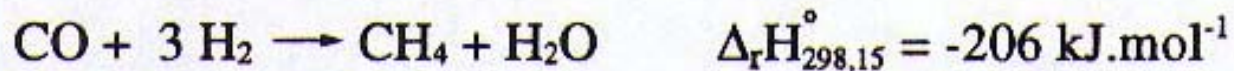
Conversion déplacée (en anglais *shift-conversion*) :



Formation de méthane :



Réaction de méthanation :



## En conclusion

le gaz produit est un mélange comprenant essentiellement de  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$  dont la teneur dépend du réactif d'oxydation choisi (air ou  $O_2$ )

La composition du gaz dépend aussi des conditions opératoires:

- **une température élevée** favorise la formation de monoxyde de carbone et d'hydrogène
- **une pression élevée** augmente la proportion de méthane

## (ii) Pyrolyse du charbon

**Définition** : La pyrolyse du charbon consiste à un chauffage à haute température en absence d'air. Ce procédé est dénommé **distillation sèche, cokéfaction** ou **carbonisation du carbone**).

Il se forme principalement :

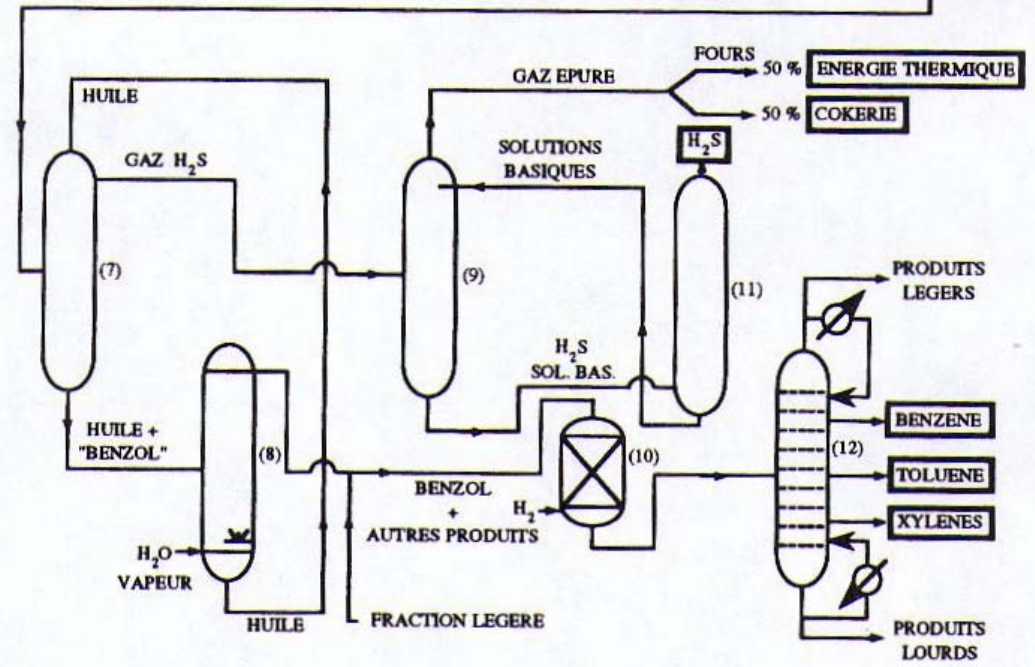
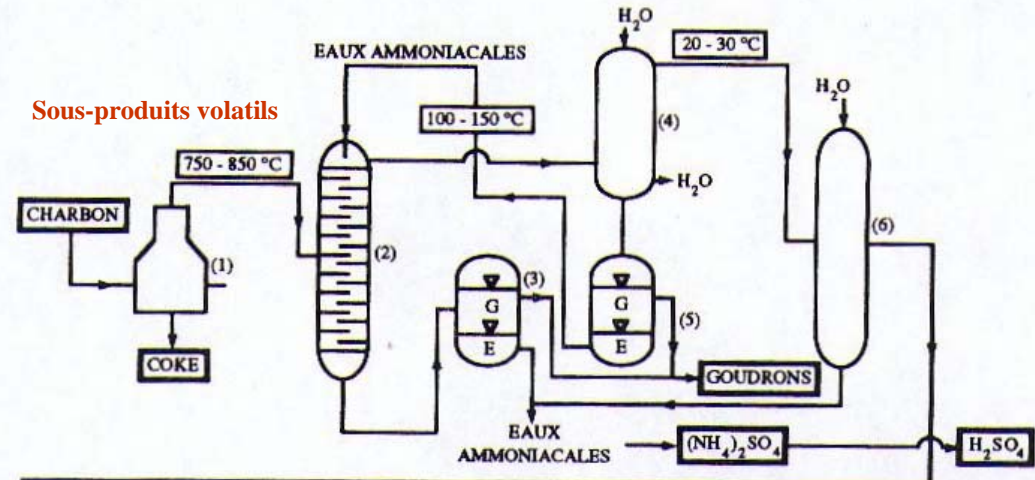
- un produit solide : le coke (pour la sidérurgie)
- des sous produits liquides et gazeux

**Principe** : la cokéfaction des charbons à haute température consiste à chauffer les charbons à des températures comprises entre 1100 °C et 1300°C.

Les fours sont chauffés au niveau des parois et l'opération de cokéfaction, très lente, se déroule sur une période de 16-20 heures

Le produit principal de la réaction est le coke dont le rendement de formation est compris entre 70-80% en fonction de la nature du charbon de départ. Il se forme entre 30-60 kg de produits liquides et 300-350 m<sup>3</sup> de gaz par tonne de charbon traité.

# Traitement des effluents des fours à coke



- G : goudrons, E : eau contenant des dérivés azotés,
- |         |                               |                  |                           |
|---------|-------------------------------|------------------|---------------------------|
| (1)     | four,                         | (6) (7) (9) (11) | colonnes de lavage,       |
| (2)     | colonne de trempage,          | (8)              | colonne de stripping,     |
| (3) (5) | décanteur,                    | (10)             | réacteur d'hydrogénation, |
| (4)     | échangeur de refroidissement, | (12)             | colonne de distillation.  |

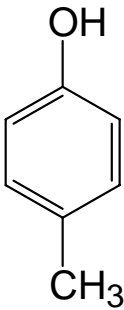
## Distillation et le traitement des goudrons

Les goudrons de houille sont des mélanges extrêmement complexes de Composés aromatiques hétérocycliques. Les goudrons sont séparés par distillation continue sous vide :

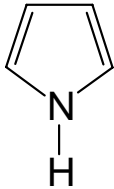
Elle conduit à 4 fractions principales et un résidu :

- l'huile légère  $t_{eb} < 180^{\circ}\text{C}$
- l'huile moyenne  $180^{\circ}\text{C} < t_{eb} < 230^{\circ}\text{C}$
- l'huile lourde  $230^{\circ}\text{C} < t_{eb} < 270^{\circ}\text{C}$
- l'huile anthracénique  $270^{\circ}\text{C} < t_{eb} < 360^{\circ}\text{C}$
- le résidu ou brai

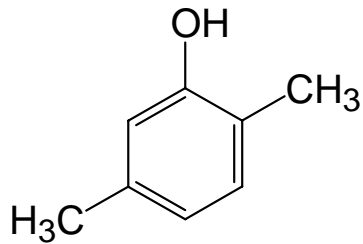
## Huile légère



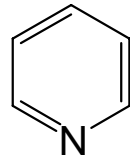
p-crésol



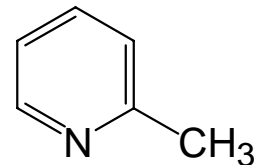
pyrrole



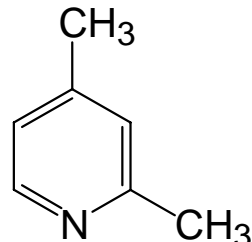
xylénol



pyridine

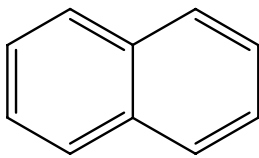


2-picoline

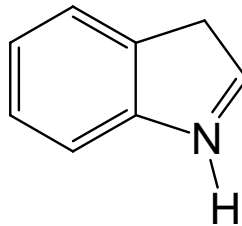


2,4-lutidine

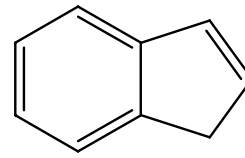
## Huiles moyenne- anthracénique



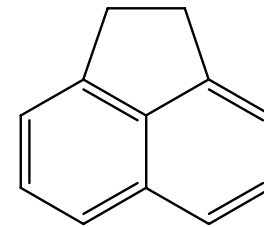
Naphtalène



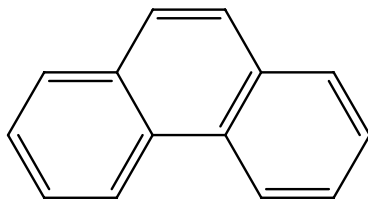
indole



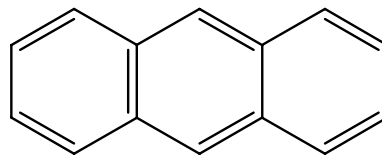
indène



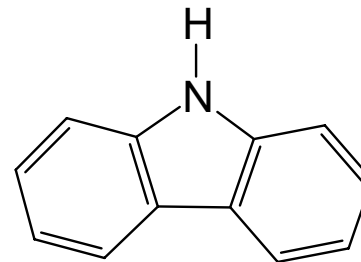
Acénaphthène



Phénanthrène

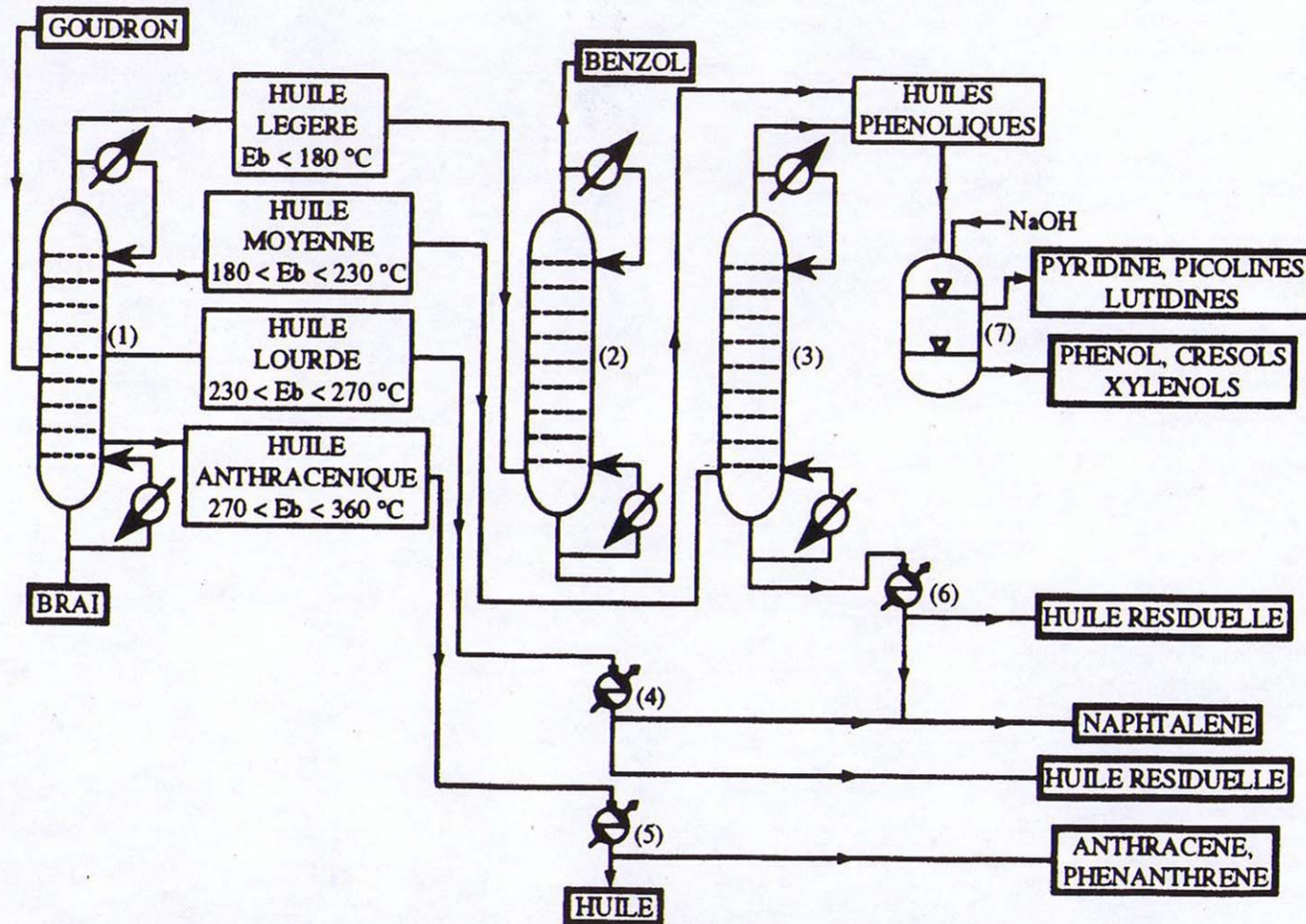


Anthracène



Carbazole

# Schéma simplifié de traitement des goudrons de pyrolyse



### **(iii) Synthèse de l'acétylène par la voie du carbure de calcium**

L'acétylène a été un produit clef dans le développement de la synthèse des monomères vinyliques. Le coût élevé de la production d'acétylène et l'augmentation de la demande lui font maintenant préférer l'éthylène et les oléfines dans la majorité des cas (issus du pétrole).

Le procédé dit « procédé au carbure » se déroule en deux étapes :

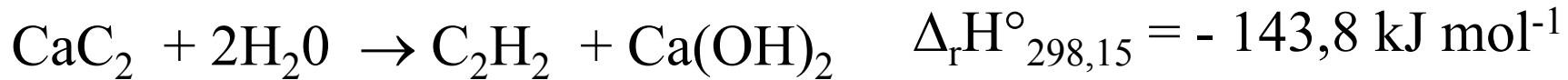
1. Préparation du carbure de calcium
2. Hydrolyse du carbure de calcium en acétylène

## La production du carbure de calcium

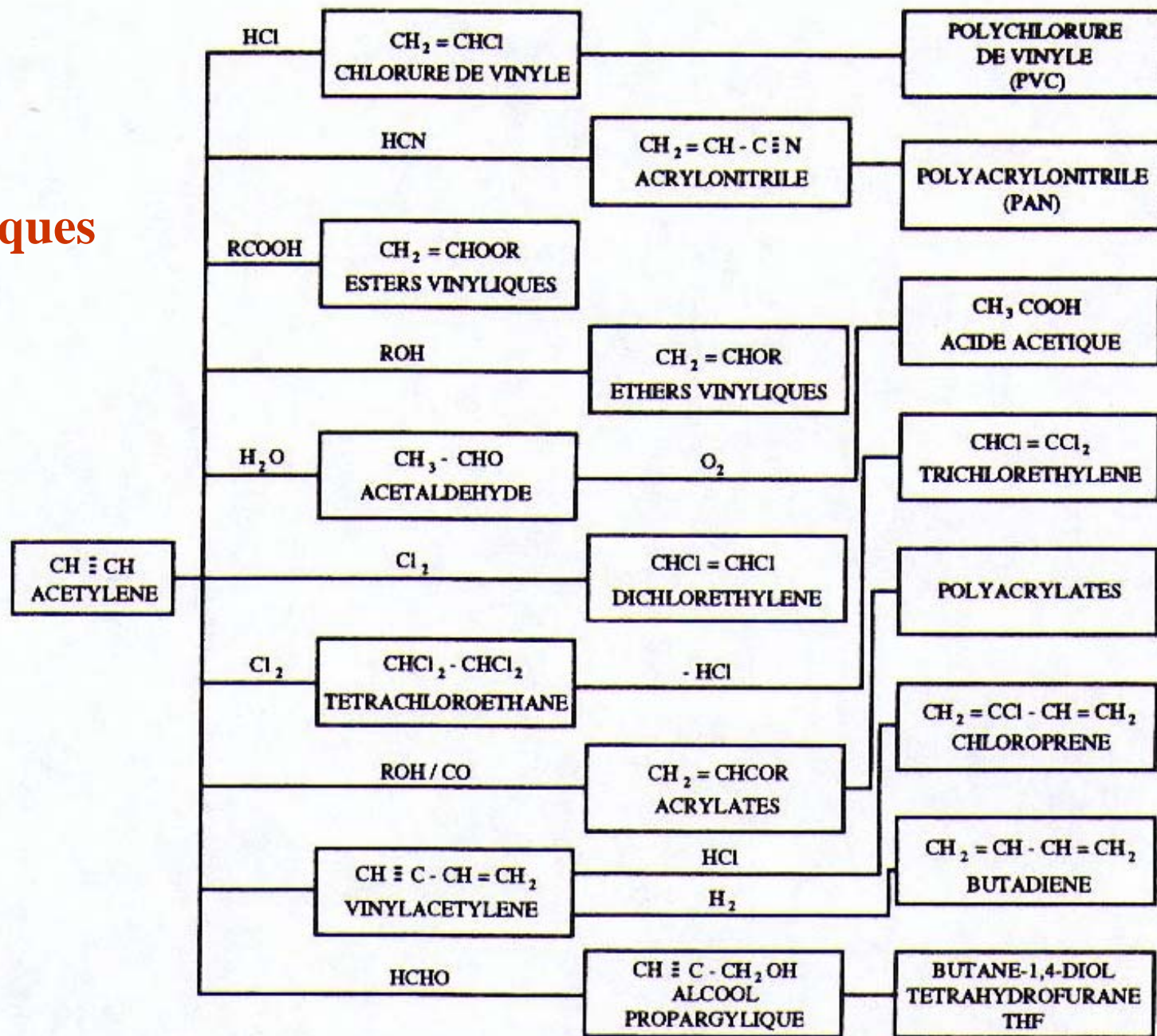
Le carbure de calcium est préparé par une réaction électrothermique de réduction de l'oxyde de calcium par du coke dans une four électrique à une température de 2000°C à 2200°C



## Hydrolyse du carbure de calcium



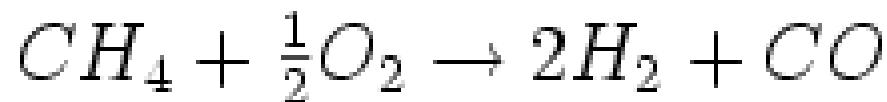
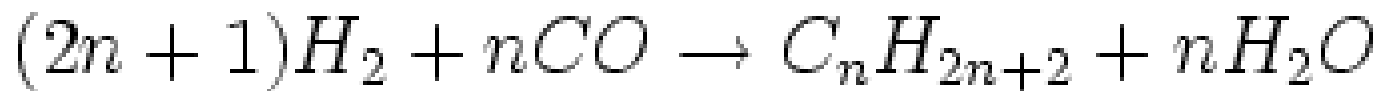
# Dérivés organiques de l'acétylène



**(iv) Les procédés hydrogénation** du charbon et de conversion du gaz de synthèse par le procédé **Fisher-Tropsch**

L'invention du procédé date des années 1920 et est attribuée à deux chercheurs allemands, Franz Fischer et Hans Tropsch

Production d'hydrocarbures aliphatiques et de composés oxygénés à partir de CO et H<sub>2</sub>. La transformation a lieu à une température comprise entre 200 et 350°C à une pression allant de 10 à 15 bar, les catalyseurs étant le fer et le cobalt.



Le procédé a été mis au point et exploité par l'Allemagne, pauvre en pétrole et en colonies pétrolifères, mais riche en charbon pour produire du carburant liquide. Il a été massivement utilisé par les Allemands et les Japonais durant la Seconde Guerre mondiale. Ainsi la production de carburant synthétique durant l'année 1944 a atteint 90 millions de tonnes.

Par la suite, le marché pétrolier s'étant structuré et le prix du pétrole ayant fortement baissé, le procédé Fischer-Tropsch est tombé en désuétude d'applications industrielles car non compétitif

C'est dans les années 2000 et l'augmentation du prix du pétrole que le procédé retrouve un intérêt économique. Ainsi le département de la Défense a préconisé en septembre 2005 le développement d'une industrie pétrolière basée sur l'exploitation des ressources énergétiques des États-Unis en charbon en vue de produire du carburant par le procédé Fischer-Tropsch et ainsi de ne pas être dépendant de ressources naturelles extérieures pour ses propres besoins.