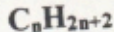


# CHAPITRE II : LES HYDROCARBURES

## I. Description des hydrocarbures :

1) **les alcanes** : les hydrocarbures saturés, ou alcanes ont pour formule générale :



Ils ne possèdent pas de groupement fonctionnel proprement dit et sont exclusivement constitués de liaisons simples C-C et C-H. Le squelette carboné peut être linéaire ou ramifié.



Longueur de liaison : 1,54 Å angle 109°28'

On les représente souvent par le symbole général :



dans lequel R désigne un radical « alkyle » quelconque et on les appelle « paraffines ».

Nomenclature :

formule	nom	Formule	Nom
CH <sub>4</sub>	méthane	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	Heptane
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	éthane	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Octane
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propane	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	Nonane
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	butane	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Décane
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	pentane	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	Eicosane
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	hexane	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	Triacontane

*Etat naturel :*

Les alcanes existent en grande quantité sous forme de gisements naturels de gaz ou de pétrole. L'origine de ces gisements est généralement attribuée à la fermentation de la cellulose des végétaux des temps préhistoriques, sous l'action des bactéries. Le gaz naturel est constitué principalement de méthane, mais les pétroles contiennent un mélange très complexe d'hydrocarbures, de C<sub>1</sub> à C<sub>40</sub> environ.

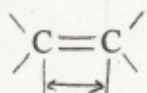
Sauf pour les tous premiers termes de la série (C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>), il est pratiquement impossible de retirer du pétrole brut un hydrocarbure particulier à l'état pur, à cause de la complexité du mélange et de la proximité des points d'ébullition des constituants de poids moléculaires voisins. Les méthodes de préparation artificielles restent donc le seul moyen d'obtenir un hydrocarbure déterminé.

2) **les alcènes** :

Les alcènes, ou hydrocarbures éthyléniques, ou encore oléfines, ont pour formule générale :



Ils possèdent dans leur molécule une double liaison entre deux atomes de carbone :

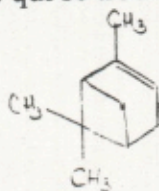


longueur de liaison : 1,33 Å



*Etat naturel :*

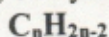
Les alcènes sont rares à l'état naturel. La liaison éthylénique existe cependant dans le règne végétal, en particulier dans le groupe des « terpènes », comme le pinène, constituant principal de l'essence térébenthine provenant de la résine de pin, et le limonène qui se trouve dans l'essence de citron :



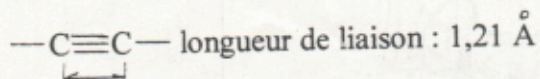
Les pétroles n'en contiennent pas.

**3) Les alcynes :**

Les alcynes, ou hydrocarbures acétyléniques, ont pour formule générale :



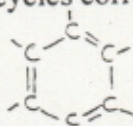
Et sont caractérisés par la présence dans leur molécule d'une triple liaison :

*Etat naturel :*

Les alcynes n'existent pratiquement pas à l'état naturel et ne peuvent donc être obtenus que par des méthodes chimiques.

**4) les hydrocarbures benzéniques ou les arènes :**

La série benzénique ou aromatique comprend tous les composés dont la molécule renferme un ou plusieurs cycles correspondant à cette structure particulière :



Cycle ou noyau benzénique

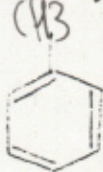
Le plus simple des hydrocarbures de cette série, le benzène, a pour formule :



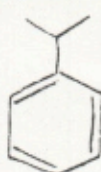
Benzène

Et les autres peuvent comporter :

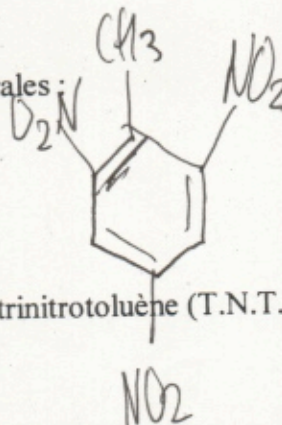
- un seul cycle avec une ou plusieurs chaînes latérales :



Toluène



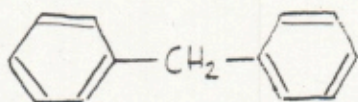
isopropylbenzène



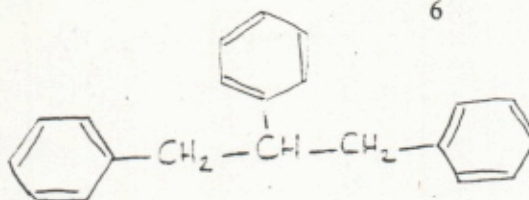
trinitrotoluène (T.N.T. explosif)

deux cycles réunis par une chaîne aliphatique :



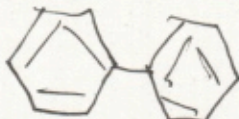


diphényl méthane



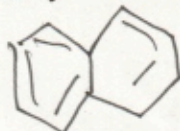
1,2,3- triphényl propane

- des cycles liés directement par deux de leurs sommets :



biphényle

- des cycles accolés, avec des côtés communs :



Naphthalène



benzopyrène

#### *Etat naturel :*

Certains pétroles, ceux d'Indonésie en particulier, sont constitués principalement d'hydrocarbures benzéniques. Le benzène est un produit commercial que l'on vend souvent impur sous le nom de « benzine ».

## II. Production d'hydrocarbures

Les deux plus grandes sources de matières premières pour l'industrie chimique sont la houille et le pétrole.

### 1) la houille :

La houille provient de la fossilisation des végétaux des temps préhistoriques, sous l'action de bactéries d'une part, de la température et de la pression du sous-sol d'autre part.

Elle est loin d'être formée uniquement de carbone ; 10 à 40% de son poids sont constitués de produits organiques, plus ou moins volatils, dont la nature et les proportions dépendent de l'origine et de « l'âge » de la houille.

La distillation de la houille, effectuée par un chauffage à l'abri de l'air à une température comprise entre 500° et 1'100° suivant les cas, fournit (pour 1 tonne de houille) :

- du gaz (100 à 400 m<sup>3</sup>) formé principalement d'hydrogène (50%), de méthane (30%), d'oxyde de carbone, d'éthylène, de gaz carbonique et d'ammoniac. Après avoir retiré l'éthylène et l'ammoniac, le mélange gazeux est généralement utilisé comme combustible (gaz de ville, gaz d'éclairage).
- du benzol (7 à 10 kg) que l'on peut fractionner par distillation en benzène, toluène et xylènes,
- du goudron (30 à 100 kg), dont la composition est fonction de la température à laquelle a été portée la houille, mais dans lequel on trouve toujours de très nombreux constituants (environ cent). Par extractions chimiques et distillations, on en retire principalement des hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes, naphthalène, ...) des phénols (phénol ordinaire, crésols, ...), des composés azotés basiques (amines, hétérocycles).

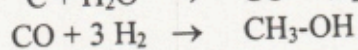
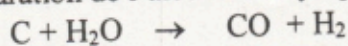


- Du coke (650 à 800 kg).

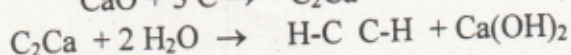
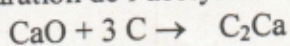
Les constituants organiques ainsi retirés de la houille sont utilisés dans de très nombreuses synthèses (colorants, explosifs, matières plastiques, ...).

Le coke, résidu minéral utilisé dans la métallurgie du fer, est cependant très important également pour l'industrie organique :

- préparation de l'alcool méthylique :



- préparation de l'acétylène :



## 2) Les pétroles et le gaz naturel . Pétrochimie.

### a) le pétrole et son exploitation :

Le pétrole a été initialement utilisé comme combustible d'éclairage, et les premières tentatives de raffinage ont eu pour objet d'améliorer cette application, car le pétrole brut brûle mal (production du « pétrole lampant » ou kérosène). Par suite, est apparu son intérêt comme source d'énergie calorifique et mécanique (d'abord des chaudières à vapeur, puis moteurs « à combustion interne »), et c'est beaucoup plus récemment (1940) que le pétrole a commencé à être exploité systématiquement comme source de matières premières organiques, dont la production et les transformations constituent le domaine de la pétrochimie.

Parallèlement à cette évolution, la production du pétrole brut s'est accrue d'une façon extrêmement rapide :

production mondiale/année : en 1860 : 70 t

en 1880 : 4'000 t

en 1973 : 2,8 millions t.

Les pétroles bruts sont des mélanges très complexes d'hydrocarbures aliphatiques et /ou cycliques, de  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_{40}$  environ. Leur valorisation requiert diverses opérations « d'affinage », dont les unes ont seulement pour objectif de fractionner ces mélanges sans modifier la nature de leurs constituants, et les autres visent au contraire à modifier leur composition de façon à mieux répondre aux besoins du marché, ou à produire des « bases » pour l'industrie chimiques non présentes dans le pétrole brut (notamment les intermédiaires tels que les alcènes et les hydrocarbures benzéniques).

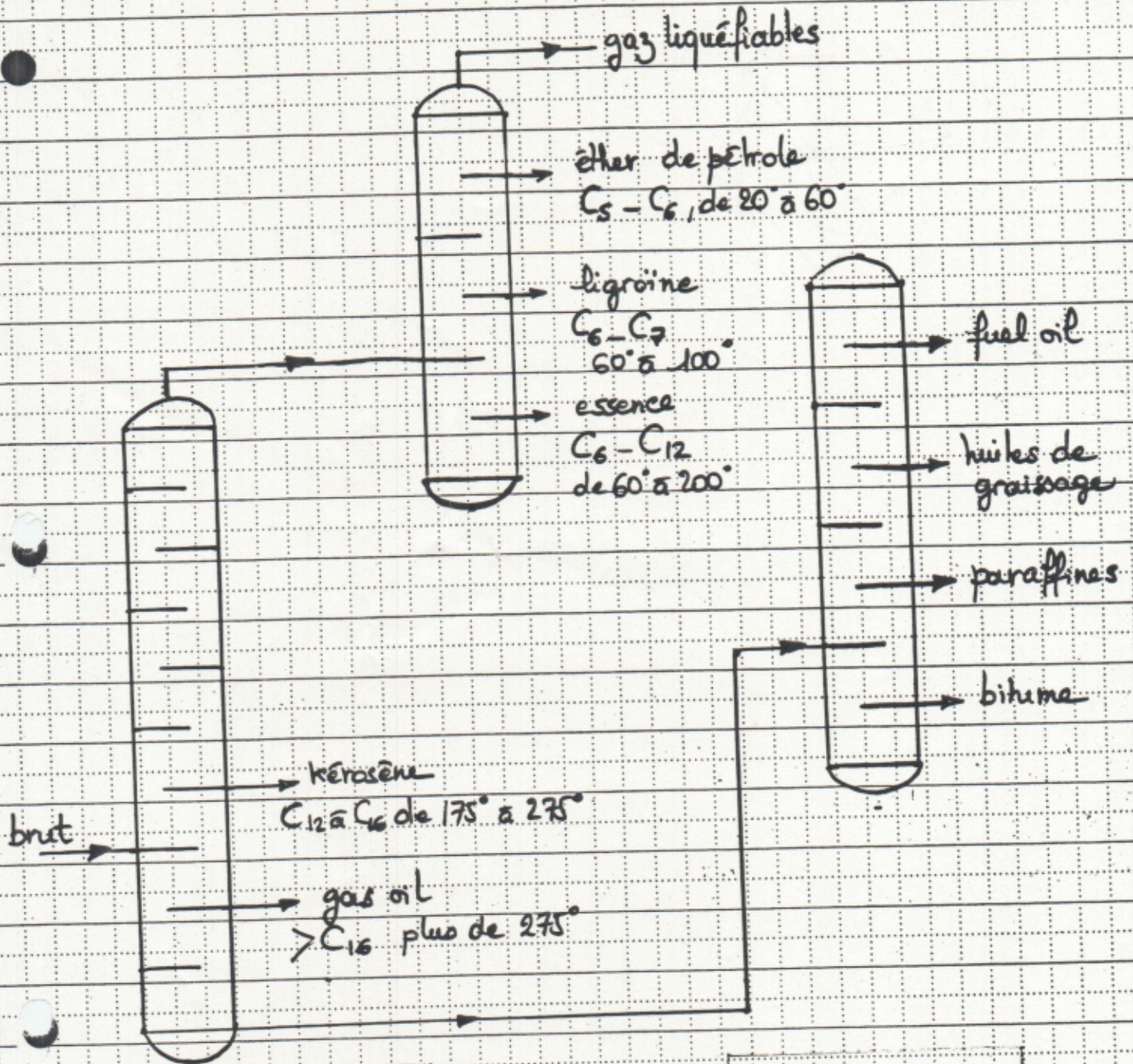
Le raffinage du pétrole constitue actuellement la branche maîtresse de l'industrie organique lourde ; une raffinerie de moyenne importance peut traiter annuellement une dizaine de millions de tonnes de pétrole brut, dans des installations « spectaculaires » qui représentent des investissements considérables.

### - la distillation :

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

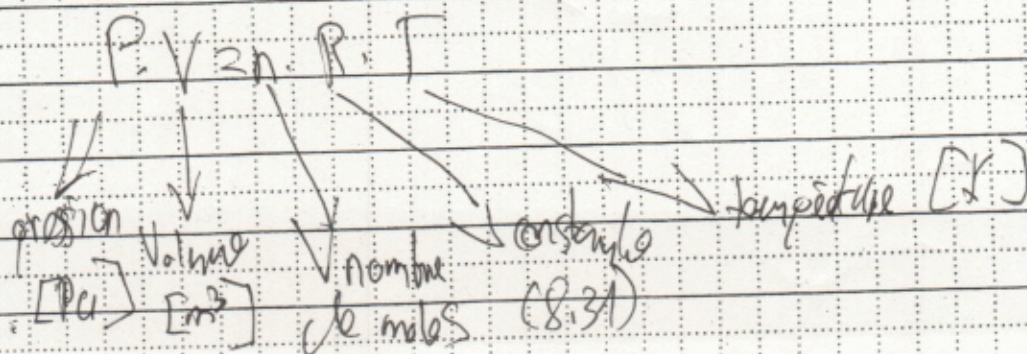


# DISTILLATIONS DANS UNE RAFFINERIE



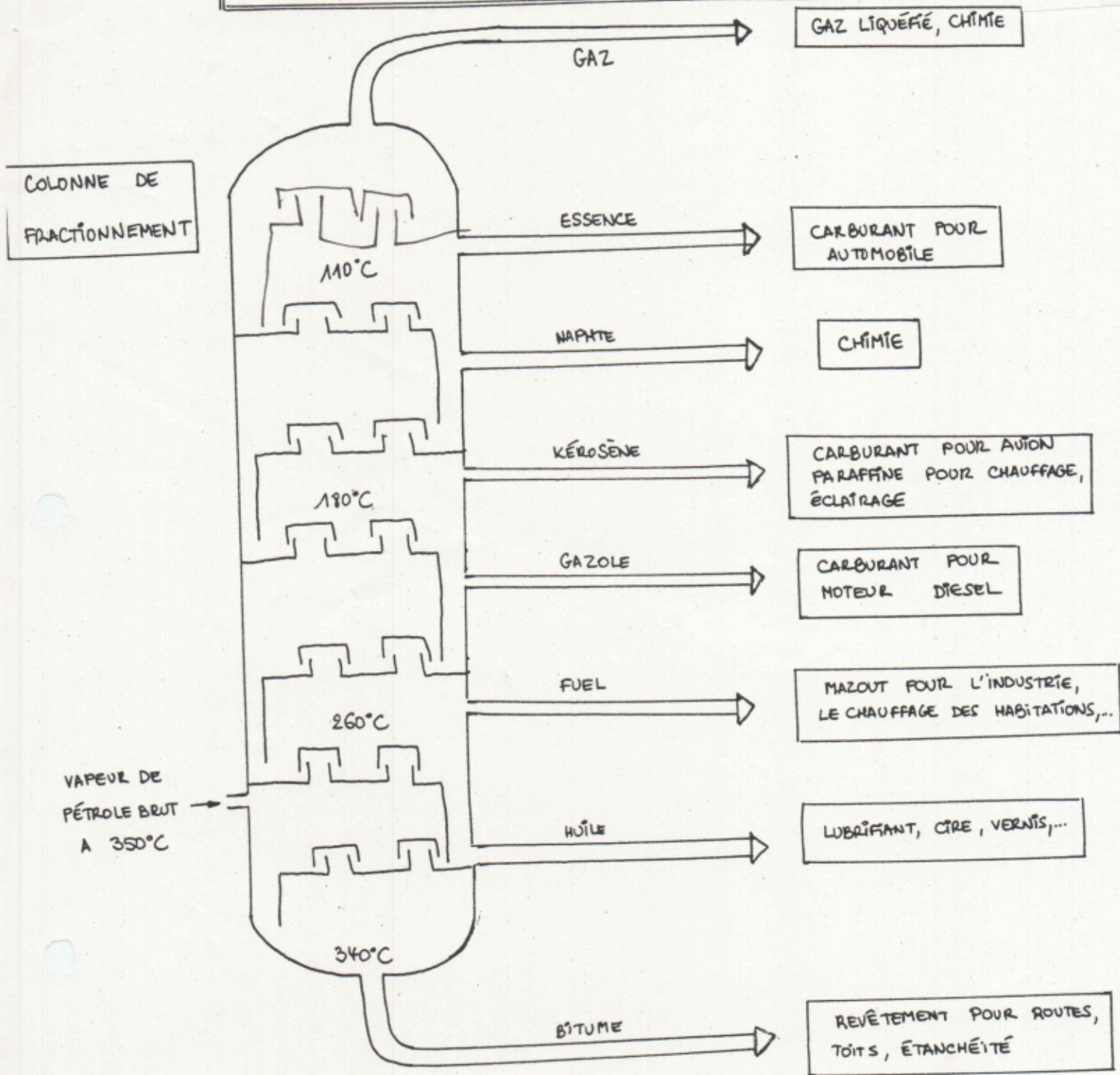
DISTILLATION À  
PRESSION  
ATMOSPHÉRIQUE

DISTILLATION  
SOUS PRESSION  
RÉDUITE





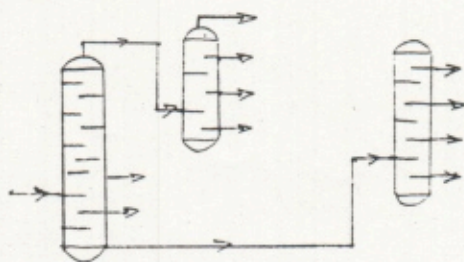
# DISTILLATION FRACTIONNÉE DU PÉTROLE



CALOTTE DE BARBOTAGE

LES CONSTITUANTS DU PÉTROLE QUI ONT DE FORTES TEMPÉRATURE D'ÉBULLITION SE CONDENSENT DANS LE BAS DE LA COLONNE, TANDIS QUE CEUX QUI BOUILLENT À DES TEMPÉRATURES PLUS FAIBLES, COMME L'ESSENCE, CONTINUENT DE S'ÉLEVER JUSQU'À CE QU'ILS ATTEIGNENT UN NIVEAU SUFFISAMMENT FROID POUR SE CONDENSER.





### Schéma de distillation

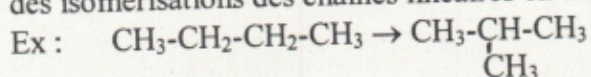
Puis interviennent toute une série d'opérations visant à transformer certaines de ces fractions.

#### - Craquage (« cracking »)

Les proportions dans lesquelles sont obtenues ces diverses catégories de produits, variables selon l'origine du pétrole, ne correspondent en général pas aux demandes de la consommation. En particulier, on dispose habituellement d'un excédent de fractions lourdes, alors que les fractions légères (essence) ne sont pas assez abondantes. Sous le nom de craquage, on fait subir à ces fractions lourdes (gaz-oil) des traitements conduisant à la rupture des chaînes carbonées et à la production d'une quantité supplémentaire de carburant léger ; ce résultat peut être obtenu par l'action de la chaleur et d'un catalyseur (« cracking catalytique », 1936).

#### - Reformage (« reforming »)

Les moteurs modernes exigent des carburants de haute qualité (valeur élevée de l'indice d'octane), et les essences obtenues au cours des opérations précédentes ne répondent pas toujours aux spécifications exigées. Le reformage a pour objet d'améliorer leur qualité en provoquant, sous l'action de la chaleur et de catalyseurs, des isomérisations des chaînes linéaires en chaînes ramifiées.



#### - Vapo-craquage (« steam-cracking »)

L'opération de vapo-craquage ne concerne plus le domaine des carburants, mais vise à produire des alcènes (éthylène, propène, butènes, butadiène ...) et en moindre quantité des hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes), pour des fabrications ultérieures. Ce type de molécules ne sont en effet produits qu'en faible quantité au cours du craquage catalytique.

Ce procédé consiste à l'action d'une température élevée (800°C) pendant un temps très bref (une fraction de seconde) des hydrocarbures relativement légers (essence, kérosène), préalablement vaporisés et mélangés avec de la vapeur d'eau. Une seule unité de vapo-craquage peut traiter plus d'un million de tonnes d'hydrocarbures par an et produire 300'000 tonnes d'éthylène 90'000 tonnes de benzène.

#### Conclusion de l'industrie du pétrole :

Les principaux produits obtenus sont :

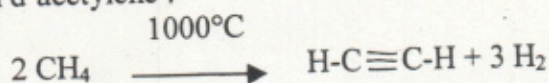


- 1) des combustibles d'utilisations diverses : méthane, propane, butane (combustibles gazeux), essences, kérosène, gas-oil, mazout et fuel-oil
- 2) des lubrifiants : huiles de graissage
- 3) le bitume et d'autres produits lourds utilisés pour le revêtement des routes et les travaux d'isolation et d'étanchéité.
- 4) des matières premières pour l'industrie chimique : hydrogène, éthylène, propène, benzène...

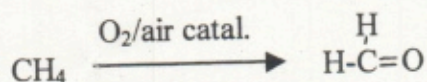
**b) Le gaz naturel :**

Le gaz des gisements naturels (par exemple celui du gaz de Lacq, en France) contient principalement du méthane, accompagné d'éthane (3%), de gaz carbonique (10%) et de sulfure d'hydrogène (15%).

Le méthane, outre ses applications comme combustible (9'000 kcal/m<sup>3</sup>) peut servir à la production d'acétylène :



Etre oxydé en formaldéhyde :



L'éthane peut être déshydrogéné en éthylène, et le sulfure d'hydrogène est une source de soufre pour l'industrie de l'acide sulfurique.