



# Comment assainir l'atmosphère des villes ?

## L'hydrotraitement



### L'Histoire industrielle



Forêt victime des pluies acides



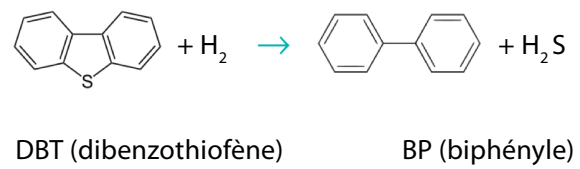
Une raffinerie avec ses installations d'hydrotraitement

**I**l y a 60 ans, les bâtiments des grandes villes étaient noircis et, souvent en hiver comme parfois maintenant à Pékin, les brouillards stagnaient plusieurs jours et de nombreuses crises d'asthme se déclaraient parmi la population. Les responsables étaient principalement à cette époque le chauffage domestique et l'industrie qui utilisaient surtout le charbon et le fuel non purifié. Ces derniers émettaient, lors de leur combustion, du gaz sulfureux, le dioxyde de soufre (SO<sub>2</sub>) et des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) pouvant aussi générer des pluies acides.

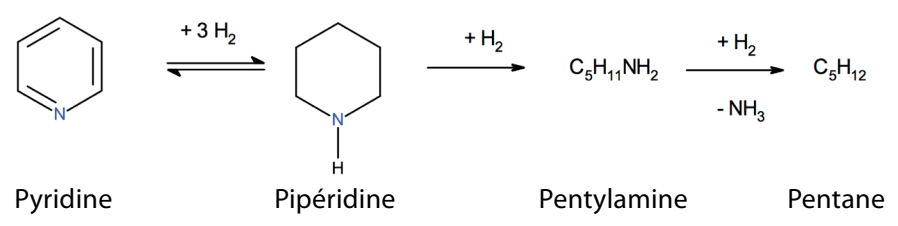
Les chimistes et la pétrochimie se sont attaqués au problème. En effet, le charbon comme le pétrole et le gaz naturel d'origines végétale et animale contiennent du soufre S, élément de base de la matière vivante comme le sont l'azote N, le carbone C, l'hydrogène H et l'oxygène O. L'utilisation énergétique de ces matières premières nécessite pour la préservation de l'environnement et de la santé publique que l'on se débarrasse du soufre et de l'azote. Ces éléments sont engagés dans des structures moléculaires assez complexes telles que les mercaptans ou thiols (R-SH) et les thiophènes pour le soufre et les pyridiniques et les pyrroliques pour l'azote. Toutes contiennent des noyaux aromatiques relativement stables.

L'hydrotraitement consiste alors à faire réagir ces molécules avec de l'hydrogène sous pression (30 à 50 bars) et à haute température (330 à 400 °C) pour libérer les impuretés sous forme de dihydrogène sulfuré (H<sub>2</sub>S) ou d'ammoniac (NH<sub>3</sub>).

Par exemple pour le soufre :



Pour l'azote:



Ces réactions sont appelées Hydrodésulfuration (HDS) et Hydrodénitrogénéation (HDN) regroupées sous le nom générique de réactions d'hydrotraitement. Elles constituent maintenant une étape importante dans le raffinage du pétrole. Après distillation, les différentes fractions, naphta, essence, kérosène sont envoyées dans des réacteurs avec l'hydrogène sous pression. Les catalyseurs sont des sulfures mixtes de cobalt-molybdène ou nickel-molybdène. Suivant l'origine géographique du pétrole qui contient des fractions plus ou moins lourdes (c'est-à-dire des chaînes carbonées plus ou moins longues et des cycles complexes), la pression, la température et les catalyseurs doivent être modulés. L'hydrogène sulfuré, acide, doit être séparé des gaz par lavage à reflux (stripping) dans

une solution de diéthanolamine, basique. Puis régénéré ultérieurement, il est envoyé dans une unité Claus, où en présence d'air, il est transformé en soufre à l'issue des deux réactions successives :



Depuis 2009, dans tous les pays d'Europe, les essences et gazoles pour le transport ne doivent comprendre au maximum que 10 ppm de soufre. Les chimistes ont dû faire des prodiges pour y arriver car il y a quelques molécules comme le 4, 6-diméthyl-dibenzothiophène qui à cause de son encombrement stérique réagit très mal avec la surface des catalyseurs.

Depuis 2010, l'atmosphère des villes a vu sa teneur en  $\text{SO}_2$  très largement diminuer. Malheureusement, avec le développement de la circulation automobile (multipliée par 20 en 60 ans) et malgré les progrès des pots catalytiques, la teneur en  $\text{NO}_x$  et la présence de microparticules n'ont pas réussi en ville à baisser notablement. En revanche, les pluies acides qui attaquaient les arbres de forêts ont diminué et les forêts touchées par ce phénomène reverdisent.

Si les transports terrestres ne dégagent plus que très peu de  $\text{SO}_2$ , il n'en est pas de même pour la navigation maritime. Elle utilise encore du fuel lourd avec des teneurs en soufre de l'ordre de 1 à 3 % parce qu'il est moins coûteux, mais il pollue les mers et parfois les ports comme à Marseille lors de l'accueil des navires de croisière.



Pollution à Marseille d'un navire de croisière qui utilise du fuel lourd.

## L'anecdote

### Les pluies acides

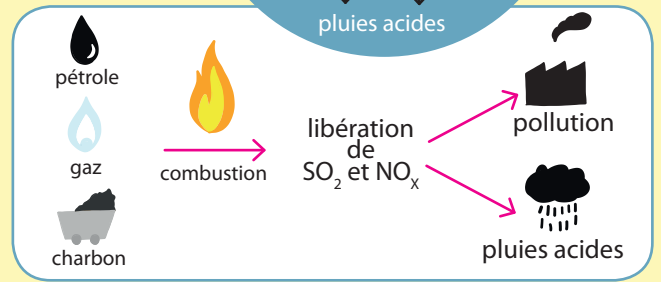
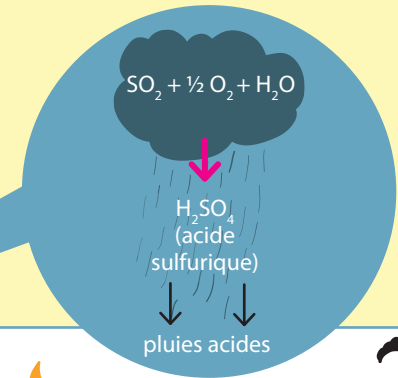
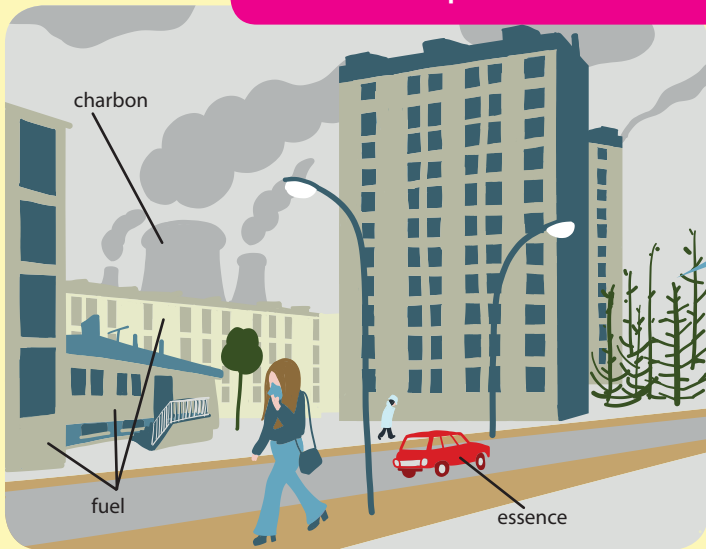
Dans les années 1980, précisément dans les Vosges en France et en Forêt Noire en Allemagne, des zones entières boisées voyaient jaunir les feuilles des arbres notamment des épicéas et pour ne laisser apparaître que des troncs et branches dépouillés et secs. Un programme d'analyse franco-allemand, mis en place avec des stations d'analyses situées sur les hauteurs de ces deux massifs, a montré qu'il se produisait dans l'atmosphère la réaction



conduisant à de l'acide sulfurique qui se déposait sur la végétation et la brûlait. En fonction du temps et des vents dominants, on s'aperçut que le pH des pluies baissait fortement par vent d'Est qui soufflait environ 60 jours/an. Cette pollution acide venait des pays de l'Est encore sous régime soviétique avec des centrales thermiques vieillissantes sans dispositif de dépollution. La chute du mur de Berlin puis la réunification de l'Allemagne et la venue des ex-pays de l'Est dans le cadre européen ont permis d'appliquer de nouvelles techniques de dépollution et de préservation de l'environnement.

# L'HYDROTRAITEMENT

1960 : La pollution urbaine et les pluies acides



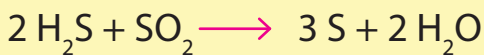
Problématique de la pollution

L'hydrotraitement : diminuer les quantités de soufre (S) et d'azote (N)

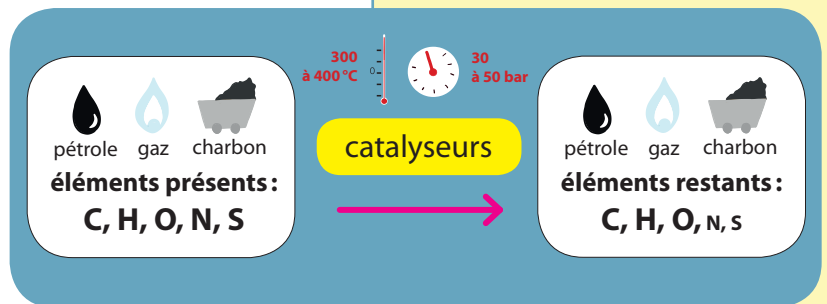
L'HYDRODÉNITROGÉNATION ( $NH_3$ )

L'HYDRODÉSULFURATION (S)

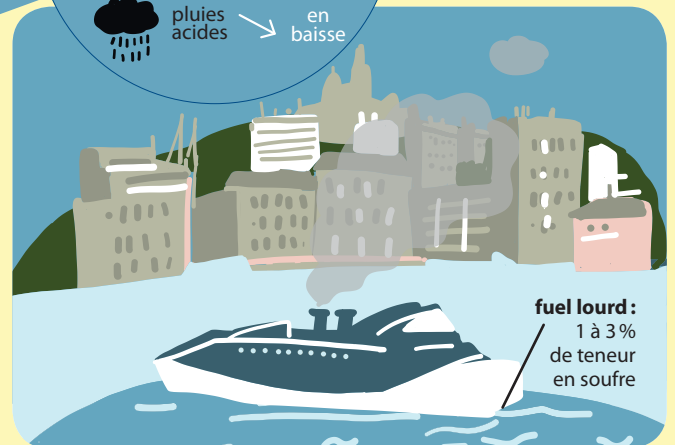
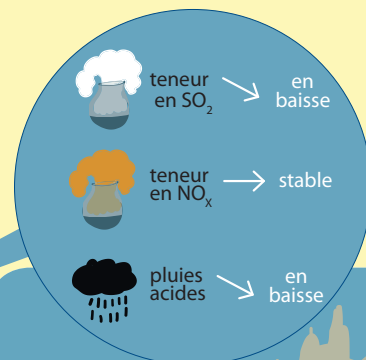
Traitement de  $H_2S$  en S



Les réactions d'hydrotraitement



Aujourd'hui



« Nouveau défi! »