

Chapitre II: Schéma de raffinage du pétrole

II.1 Introduction

Le pétrole est un combustible fossile composé d'un mélange d'hydrogène et en majorité de carbones. La composition varie d'un champ à l'autre mais comporte grossièrement 80 % de carbones, 11 % d'hydrogène et 1 % à 2 % de soufre, d'oxygène et d'azote.

II.2 Classification du pétrole brut

On peut citer le pétrole selon trois méthodes :

A) Classification industrielle:

Généralement, on classe les pétroles bruts en fonction de la densité en 4 grandes catégories (à une température de 15 °C):

- ✓ Les pétroles légers dont la densité inférieure à 0.828 ($d_{4}^{15} < 0.825$) ;
- ✓ Les pétroles moyens d'une densité compris entre 0.824 et 0.875 ($0.825 < d_{4}^{15} < 0.875$) ;
- ✓ Les pétroles lourds dont la densité allant de 0.875 à 1 ($0.875 < d_{4}^{15} < 1.000$) ;
- ✓ Les pétroles extra-lourds d'une densité est supérieure à 1 ($d_{4}^{15} > 1.000$).

B) Classification selon le facteur de correction KUOP :

Ce facteur peut mesurer la nature des paraffines et prendre les valeurs suivantes selon la nature de pétrole :

- ✓ KUOP=10 pour les aromatiques purs ;
- ✓ KUOP=11 pour les naphthènes purs ;
- ✓ KUOP=12 pour les hydrocarbures où les poids des chaînes et cycles sont équivalents.
- ✓ KUOP=13 pour les paraffines.

Le facteur de caractérisation KUOP a été introduit par les chercheurs de la société « Universal Oil Products Co ».

C) Classification chimique:

C'est le classement du brut selon les familles prédominantes des hydrocarbures. Le pétrole peut être de types : Paraffines ; Naphténique ; Aromatiques ;

II.3 Composition du pétrole brut

Le pétrole brut est constitué essentiellement d'hydrocarbures de toutes sortes ayants différentes caractéristiques physico-chimique on distingue essentiellement 3 groupes principaux :

1^{er} Série : Hydrocarbures acycliques saturés

Cette série considérée comme la plus importante est appelée également hydrocarbures paraffiniques ou alcanes, ils sont constitués d'atomes de carbones liés à l'hydrogène soit linéairement ou d'une façon ramifiée, ils sont de formules générale C_nH_{2n+2} exemple : le méthane CH_4 . Parmi ces liquides, on distingue les essences, le pétrole lampant, le kérosène, le gasoil et mazout, huile de graissage.

2^{ème} Série : Hydrocarbures cycliques saturés

Ce sont les hydrocarbures naphténiques ou cyclo-alcanes, ils sont composés des chaînes d'atomes de carbone fermées en cycle, sur lesquelles peuvent s'introduire des chaînes linéaires. Ils de formule générale C_nH_{2n} .

3^{ème} Série : Hydrocarbures cycliques non saturés

Sont plus connus sous le nom d'hydrocarbures aromatiques, ce sont des molécules qui comportent le cycle du benzène C_6H_6 , sur lequel d'autres chaînes carbonées peuvent s'ajouter. Ces hydrocarbures de formule générale C_nH_{2n-6} par exemple : Le xylène C_8H_{10}

Le pétrole contient aussi d'autres composés à part les hydrocarbures telle que :

✓ **Les composés soufrés (0.05% à 6% en masse) :**

Sont présents dans le pétrole brut sous forme de composés organiques soufrés, le sulfure d'hydrogène H_2S est le seul composé non organique présent dans le brut. La présence des composés soufrés dans le brut est nuisible à cause de leurs caractères corrosifs.

Les composés organiques soufrés sont généralement classés en deux groupes les composés acides et les composés non acides.

- **Les composés acides $R-SH$:** sont les thiols (mercaptans) : ce sont des composés corrosifs de forte odeur.

- **Les composés non acides :** Ce sont les thiophènes, les sulfides et les disulfides. Ce sont non corrosifs et peu odorants.

✓ **Les composés oxygénés:** 0.05 à 1.5% en masse

✓ **Les composés azotés:** 0.1 à 2% en masse

✓ **Les métaux:** 0.005 à 0.015% en masse (dont 75% du Nickel et de Vanadium), on peut aussi trouver le Sodium, Calcium, Magnésium, Aluminium, et le fer.

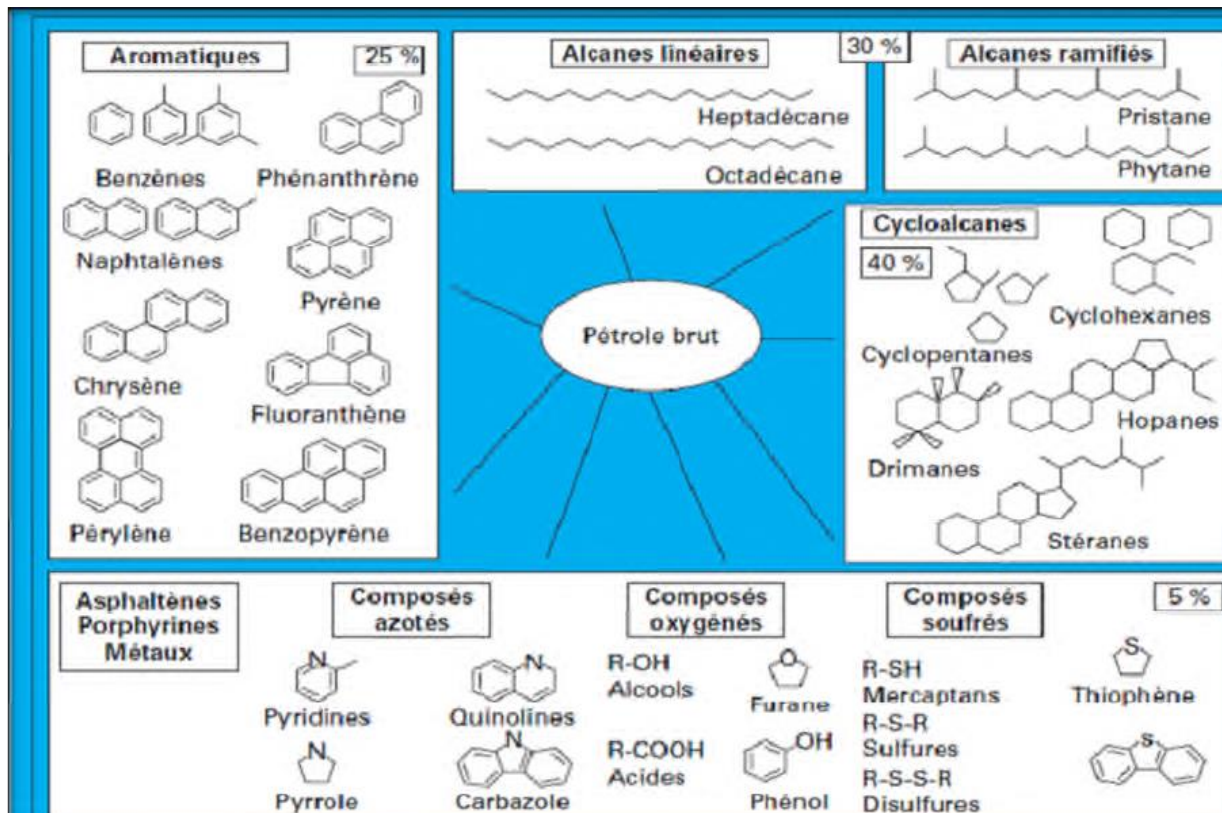


Fig-1- Composition du pétrole brut

II.4 Caractérisation physico-chimique du pétrole

Les propriétés physiques et chimiques de pétroles bruts varient considérablement et dépendent de la concentration des divers types des hydrocarbures.

1. La composition chimique :

La composition chimique du pétrole va dépendre de la proportion des différents types d'hydrocarbures présents qui peut être de type paraffinique, naphté-nique ou aromatique.

2. Teneur en azote :

Généralement présentant en faible quantité. Les pétroles bruts renferment des hydrocarbures azotés sous forme basique ou neutre.

Ces composés peuvent être mal odorants « quinoléine », ou avoir une odeur agréable « indole ». Ils se décomposent sous l'action de la chaleur pour donner des bases organiques ou de l'ammoniac, qui réduisent l'acidité des catalyseurs des unités de transformation ou de conversion « réformage, craquage » et activent la formation des gommages dans les distillats « kérogène, gazole »

3. Teneur en oxygène :

Il est responsable de l'acidité des pétroles. On trouve l'oxygène dans:

- ✓ Les phénols formés par la substitution d'un hydroxyde (OH) à un hydrogène d'un cycle aromatique ;
- ✓ Les furanes et benzofuranes dans lesquels un cycle oxygéné est condensé à un ou plusieurs cycles aromatiques;
- ✓ Les acides carboxyliques: $R-COOH$

4. Point d'éclair :

Est défini comme étant la température minimale à laquelle il faut porter un échantillon de brut pour ce que les hydrocarbures légers par ce lui-ci se brûlent au contact d'une flamme.

Autrement dit le point d'éclair mesure la tendance que possède un produit pétrolier à former avec l'air un mélange inflammable. C'est une des propriétés qu'il faut considérer pour évaluer les risques d'inflammabilités d'une coupe pétrolières.

5. La viscosité :

La viscosité est une grandeur physique déterminée par la mesure du temps d'écoulement du pétrole brut dans un tube capillaire de longueur donnée à une température bien déterminée.

La mesure de la viscosité du pétrole brut à différentes températures est particulièrement importante pour le calcul des pertes de charge dans les pipelines, les tuyauteries et les conduites de raffineries ainsi que pour la spécification des pompes et des échangeurs.

6. Point d'écoulement :

Le point d'écoulement d'un pétrole brut est la plus basse température à laquelle un pétrole brut s'écoule encore lors qu'il est refroidi sans agitation, dans des conditions normalisées. Cet essai caractérise soit la teneur en fractions lourdes, soit indique la quantité des longues chaînes paraffinique (la cire de pétrole) contenues dans le brut.

La connaissance du point d'écoulement est importante pour la détermination de conditions de pompage du brut en hiver et aussi pour donner une indication approchée sur leur pompabilité.

7. Le rapport H/C

Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène à celui du carbone est directement lié aux Types d'hydrocarbures qui composent le pétrole. Il est aussi en relation étroite avec la viscosité. Il est Très employé pour une première indication utile sur la nature organique du pétrole.

8. Taux de cendres

Le test indique la quantité des composés métalliques présents dans le pétrole brut. Le taux de cendres est déterminé par la combustion complète (calcination) d'un échantillon de pétrole brut.

9. Indice d'acide :

Les pétroles bruts contiennent des acides carboxyliques. Ceux-ci sont dosés par neutralisation avec de la potasse caustique; le résultat de l'analyse est exprimé en mg de KOH/g de brut.

II.5 Les dérivés du pétrole :

Sous l'effet de la chaleur, les composants du pétrole se séparent. Les composants les plus lourds restent à la base et les plus légers remontent (gaz, essence).

Les principaux produits utilisés comme combustibles et carburants sont les gaz de pétrole liquéfiés, l'essence, le kérosène, les carburateurs, les carburants diesel, le mazout et les résidus de raffinage.

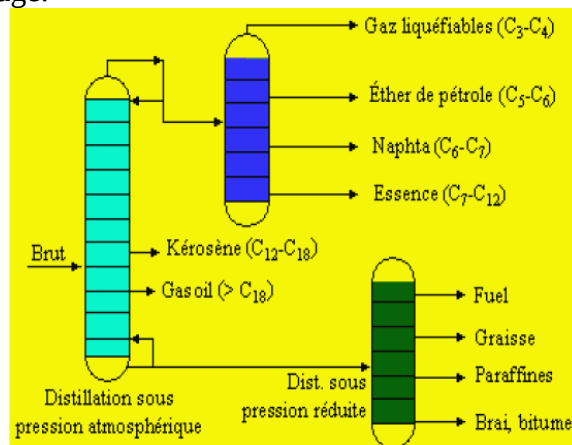


Fig-2- Les dérivés du pétrole

1. Gaz naturel :

Le gaz naturel est un combustible fossile composé d'un mélange d'hydrocarbures présent naturellement dans des roches poreuses sous forme gazeuse, ou dissouts dans le pétrole au niveau des roches réservoir à la pression du gisement.

Le gaz est toujours composé principalement de méthane (à plus de 90%), il contient aussi d'autres hydrocarbures tels que l'éthane, le propane et le butane à de très basses teneurs, de l'ordre de 1 à 4%.

Il contient aussi des composés sulfurés, de l'azote, du gaz carbonique, d'autres composés minéraux de petites quantités d'hélium (He), mercure (Hg) et argon (Ar).

2. Gaz liquéfiés

Ils sont constitués d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques et oléfiniques comme le méthane, l'éthane, le propane et le butane. Ils servent de combustible et sont stockés et manipulés sous la forme de liquides sous pression. Ils ont un point d'ébullition compris

entre -74°C et $+38^{\circ}\text{C}$ environ. Ils sont incolores et leurs vapeurs sont plus denses que l'air et extrêmement inflammables.

Leur utilisation est très diversifiée; entre autres ils sont utilisés dans le chauffage domestique, comme source d'énergie à usage domestique (cuisinières, fours, boulangerie, restauration) et aussi comme carburant propre pour certains véhicules.

3. Essence

A. L'essence automobile:

Est un mélange de fractions d'hydrocarbures constituées principalement d'hydrocarbures légers à point d'ébullition relativement bas. L'essence a un point d'ébullition compris entre la température ambiante et 204°C environ et un point d'éclair inférieur à -40°C . Les caractéristiques les plus importantes de l'essence sont **l'indice d'octane**, la **volatilité** et la **pression de vapeur**.

B. L'essence aviation:

Est un produit à indice d'octane élevé formulé spécialement pour assurer une bonne performance à haute altitude.

4. Essences spéciales

Grâce à leurs caractéristiques spécifiques, elles sont utilisées comme solvant et comme matière première dans la fabrication des colles, caoutchouc, encres, pneumatiques, produits pharmaceutiques,

5. White-spirit

C'est une catégorie d'hydrocarbures utilisée comme solvant pour la préparation des peintures, vernis, et les produits d'entretien.

6. Pétrole lampant

C'est une fraction du pétrole utilisée très longtemps dans les lampes à pétrole jusqu'à l'apparition des ampoules électriques. Depuis il est utilisé dans la préparation des insecticides à usage domestiques et en agriculture

7. kérosènes

Sont des mélanges de paraffines et de naphtènes contenant en général moins de 20% d'hydrocarbures. Ils ont un point d'éclair supérieur à 38°C et un point d'ébullition compris entre 160°C et 288°C . Les kérosènes sont utilisés pour l'éclairage et le chauffage, comme solvants et comme constituants des carburants diesel.

8. Gazole

Utilisée comme carburant pour alimenter surtout les moteurs diesel.

9. Fuel domestique

C'est un gazole mais destiné au chauffage domestique, tracteurs agricoles et engins de travaux publics.

10. Diesel marine léger

C'est un gazole destiné aux bateaux de pêche équipés d'une motorisation diesel.

11. Huiles et graisses

Elles sont composées principalement d'hydrocarbures lourds et présentent une grande viscosité. Elles sont destinées au graissage et à la lubrification des moteurs.

On distingue :

- **Huiles moteurs**
- **Huiles industrielles**
- **Graisses lubrifiantes**
- **Paraffines et cires**

II.6 Le Raffinage du Pétrole

Le raffinage du pétrole met en œuvre un grand nombre d'opérations unitaires (séparation et réaction). Celui-ci permet, à partir du pétrole brut de produire un certain nombre de produits qui peuvent être classés de la façon suivante:

- ✓ les produits finis, directement livrable à la consommation (essences, gasoils, fiouls),
- ✓ les produits semi-finis, qui serviront de bases à des mélanges ultérieurs (coupes lubrifiants pour la fabrication des huiles. . .),
- ✓ sous-produits ou produits intermédiaires, utilisés ensuite en pétrochimie.

II.7 Prétraitement du pétrole brut

Les procédés d'épuration ont pour but de débarrasser les produits traités, ainsi que les effluents liquides et gazeux, des composés indésirables qui y sont contenus en faibles proportions. Ces procédés séparent ou transforment les composés qui pourraient s'avérer nocifs pour les opérations de raffinage, pour les utilisateurs des produits fabriqués ou pour l'environnement.

Trois méthodes typiques de dessalage du pétrole brut sont utilisées:

- ✓ Dans le **dessalage chimique**, on ajoute de l'eau et des agents tensio-actifs 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.
- ✓ 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.
- ✓ Un troisième procédé, moins courant, consiste à **filtrer le pétrole** brut chaud sur de la terre à diatomées.

Dans les dessalages chimique et électrostatique, on chauffe la matière première brute 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;

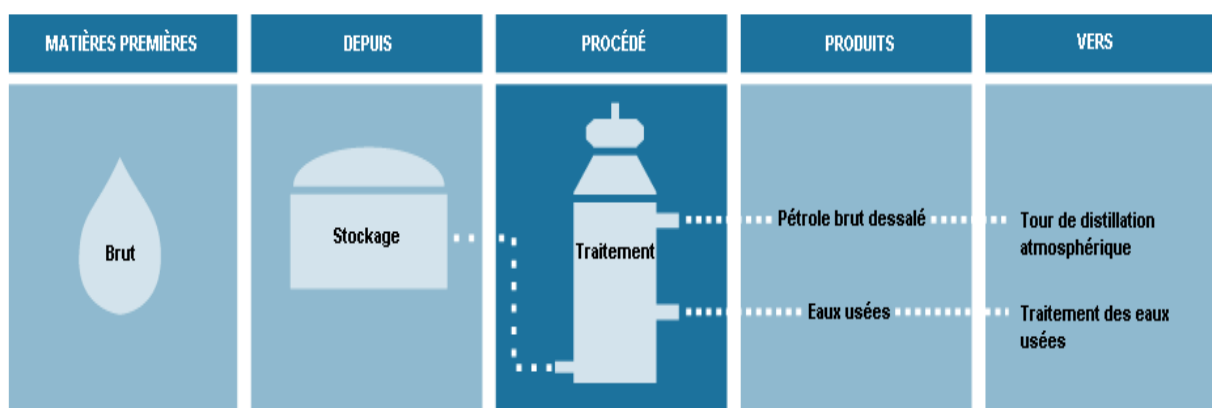


Fig-3- Procédé de dessalage (prétraitement)

II.8 Les procédés de séparation du pétrole brut

Le principe de ces procédés consiste à réaliser la séparation de deux phases (liquide-vapeur, liquide-liquide ou liquide-solide) qui ont une composition en hydrocarbures

différente l'une de l'autre et que l'on a préalablement formées par une méthode physique dans le produit à raffiner.

1. La distillation atmosphérique:

L’opération consiste à séparer les différents composants d’un mélange liquide en fonction de leur température d’évaporation. Le pétrole brut est injecté dans une grande tour de distillation, où il est chauffé à environ 400°C.

Les différents hydrocarbures contenus dans le pétrole brut sont vaporisés: d’abord les légers, puis les moyens, et en fin une partie des lourds. La température décroît au fur et à mesure que l’on monte dans la tour, permettant à chaque type d’hydrocarbure de se liquéfier afin d’être récupéré.

Les plus légers sont récupérés tout en haut, et les plus lourds restent au fond de la tour.

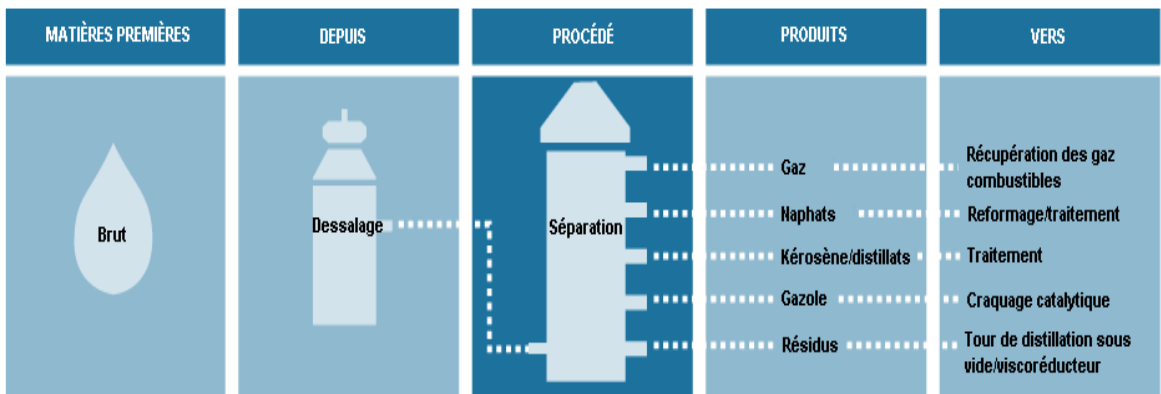


Fig-4- Procédé de distillation atmosphérique

2. La distillation sous vide:

La fraction lourde des produits de la distillation atmosphérique y est d'abord chauffée, puis envoyée dans une autre colonne moins haute, mais plus épaisse, et qui comporte moins de plateaux. On l'appelle colonne de distillation sous vide. La distillation est souvent accélérée par une injection de vapeur d'eau. Le vide est assuré par un système de pompes.

Les produits séparés par distillation sous vide sont moins nombreux que ceux isolés par distillation atmosphérique. On se contente en général de deux coupes intermédiaires en plus des soutirages de tête et de fond. Ces produits que l'on appelle gasoil sous vide lourd et léger.

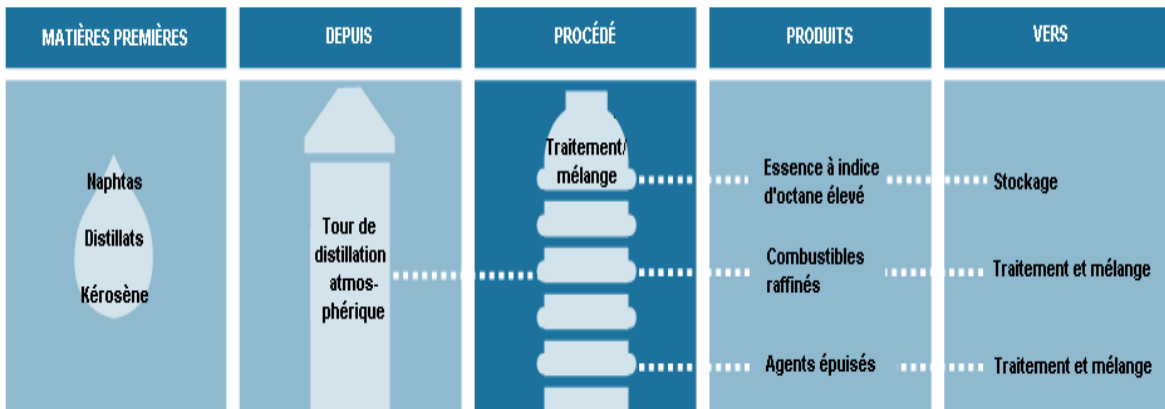


Fig-5- Procédé de distillation sous vide

II.9 Les procédés de conversion du pétrole brut (Craquage) :

Le craquage est une opération chimique qui transforme les hydrocarbures lourds en hydrocarbures légers. Cette transformation a lieu dans les tours appelées « **tours de craquage** ». Le craquage consiste à briser les molécules contenues dans les fiels et les gazoles de manière à obtenir des hydrocarbures gazeux et des essences.

Trois procédés de craquage caractérisent les raffineries modernes: Craquage Thermique, Craquage Catalytique et L'hydrocraquage.

1. Procédé de Craquage Thermique

Le craquage thermique est le procédé de transformation des hydrocarbures qui met en jeu la température comme agent d'activation. Il consiste à les chauffer (300 à 850°C), sous une pression élevée, Il est endothermique et, par conséquent, l'organe essentiel dans tous les procédés est le four. Le reste de l'appareillage permet de séparer les produits obtenus.

Les réactions du craquage thermique peuvent se classer en deux groupes:

- Les réactions primaires qui entraînent la disparition plus ou moins complète des molécules soumises à l'effet de la température.
- Les réactions secondaires qui transforment partiellement ou en totalité les produits formés par les réactions primaires.

Propriété des essences de craquage

Les essences de craquage ont des indices d'octane notablement supérieurs à ceux des essences directes, ceci est dû au fait qu'elles contiennent une grande proportion d'hydrocarbures ramifiés et aromatiques qui améliorent l'indice d'octane.

Applications du craquage thermique

- 1) La fabrication d'essences à indices d'octane élevés
- 2) La fabrication d'hydrocarbures légers non saturés qui sont les principales matières premières de base de la pétrochimie.
- 3) La fabrication du coke.

Le coke de pétrole se présente sous forme solide, noire, et se compose majoritairement de carbone avec très peu d'hydrogène et des quantités importantes de polluants (soufre, métaux lourds...).

En fonction des impuretés, le coke de pétrole est utilisé comme combustible ou comme matériau pour la fabrication d'électrodes.



Fig-6- le coke

2. Procédé de Craquage Catalytique

Permet la conversion d'hydrocarbures lourds (distillats atmosphériques et sous vide) en produits légers (gaz, essence à indice d'octane élevé et gazoles). L'opération est effectuée à haute température (400-500°C) à une pression peu supérieure à la pression atmosphérique et en présence d'un catalyseur (silicates d'aluminium ou zéolithes). A la sortie des réacteurs, l'effluent est séparé en fonction des utilisations (gaz, butane, propane, essence catalytique, gazole, résidu, etc.)

Influence des conditions opératoires :

a) Température: elle est de l'ordre de 400-500°C, elle accélère la vitesse de réaction mais son effet est moindre que dans le craquage thermique. Si la température augmente, les rendements en essence et en coke diminuent.

b) Pression: l'augmentation de la pression favorise la conversion ainsi que la production des gaz, par contre le rendement de la production de l'essence diminue ainsi que son indice d'octane, et la production du coke diminue.

c) Nature du catalyseur: Plusieurs recherches sont faites pour l'élaboration de catalyseurs de plus en plus performants. Le but est toujours d'avoir une bonne activité et une très haute sélectivité.

3. L'hydrocraquage :

Le craquage à la vapeur d'eau permet d'obtenir des hydrocarbures insaturés oléfiniques (éthylène, propylène), dioléfiniques (butadiène), aromatiques (benzène, toluène, xylène).

La matière première est chauffée à une température de 800°C à 850°C en présence de vapeur d'eau. On obtient des mélanges complexes dont les constituants sont ensuite séparés par des méthodes physiques de fractionnement conduites à basse température (extractions par distillation ou par solvants). Suivent des traitements chimiques destinés à purifier les produits (traitement à la soude pour l'élimination de sulfure d'hydrogène (H₂S) et de gaz carbonique (CO₂),...). Hydrogène, méthane, résidus lourds sont utilisés pour chauffer le produit initial ;

II.10 Contraintes environnementales et évolution du raffinage

L'utilisation du pétrole ne présente aucun avantage sur le plan environnemental quant à son utilisation directe. Il s'agit d'une source d'énergie utilisée pour le transport et la fabrication de produits, qui n'engendre aucun effet bénéfique pour l'environnement. Par ailleurs, son usage est plus approprié que le charbon, dans la mesure où sa combustion émet moins de gaz à effet de serre que l'utilisation directe du charbon.

Les inconvénients liés à l'utilisation du pétrole sont importants :

- Son utilisation est la principale source de production de gaz à effet de serre, qui contribuent au réchauffement de la planète.
- De plus, la combustion du pétrole amène la production de particules et de produits très nocifs pour la santé humaine.