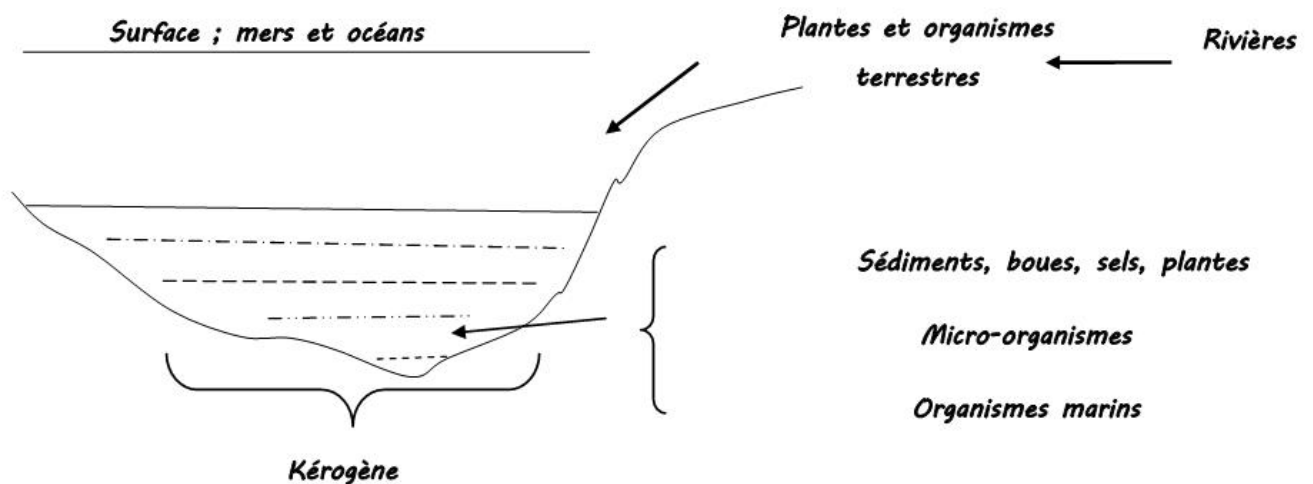


## CR-Raffinage du pétrole

### 1-Originalité et formation du pétrole :

Le pétrole (Pétra-oléum) ou huile de pierre est un mélange complexe d'hydrocarbures liquides ou / et gazeux. Egalement, il contient une petite quantité de composés oxygénés, azotés, soufrés ...etc. il est associé dans le gisement à de l'eau salée.

Le pétrole se trouve emprisonné dans une roche perméable dite : Roche éponge ou roche de mer ou par fois roche réservoir.



Au bout de centaines de millions d'années, le dépôt de des restes végétaux, et animaux terrestres et marins mélangés avec les sels, les boues, les micro-organismes et les sédiments sableux rocheux et argileux forment un mélange hétérogène dit : Kérosène.

Sous l'action de pression et de température et/ ou des bactéries, le kérosène se décompose pour mettre en évidence de milliers de réactions conduisant à la formation du pétrole.

Le pétrole est devenu la base principale de l'industrie chimique organique. Au bout de XIV siècle a été utilisé comme combustible d'éclairage qui est remplacé par lampes au kérosène vers 1850. En suite, il devient une source d'énergie calorifique et mécanique jusqu'en 1940 (chaudières à vapeurs et moteurs à combustion interne). Par la suite, à partir de 1940 il est devenu une source de matière première organique (pétrochimie).

Par ailleurs, le pétrole est un mélange de d'hydrocarbures cycliques ou/ et acycliques de chaînes carbonée allant de C1 à C40. Leur valorisation nécessite diverses opérations de raffinage qui ont pour but de :

- Fractionner (séparer) sans modifier la nature des composés ;
- Modifier la composition du mélange pour répondre aux besoins du marché ou fournir de nouveaux produits pétrochimiques pour l'industrie.

Nous citons en ci-dessous, les principales opérations employées dans le traitement du pétrole brut :

- a) Distillation ;
- b) Craquage (Cracking) ;
- c) Reformage (Reforming) ;
- d) Vapocraquage (Steam-cracking)-non concerné dans le programme du module.

### **Raffinage du pétrole brut :**

Le raffinage a pour but de transformer en produits finis suivant des processus rigoureux appartenant à trois types principaux d'opérations : séparation, conversion et amélioration.

#### **1) Les procédés de séparation :**

La première étape est celle de la séparation des molécules par **distillation atmosphérique** (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 colonne de distillation de 60 mètres de haut, appelée aussi **topping**.

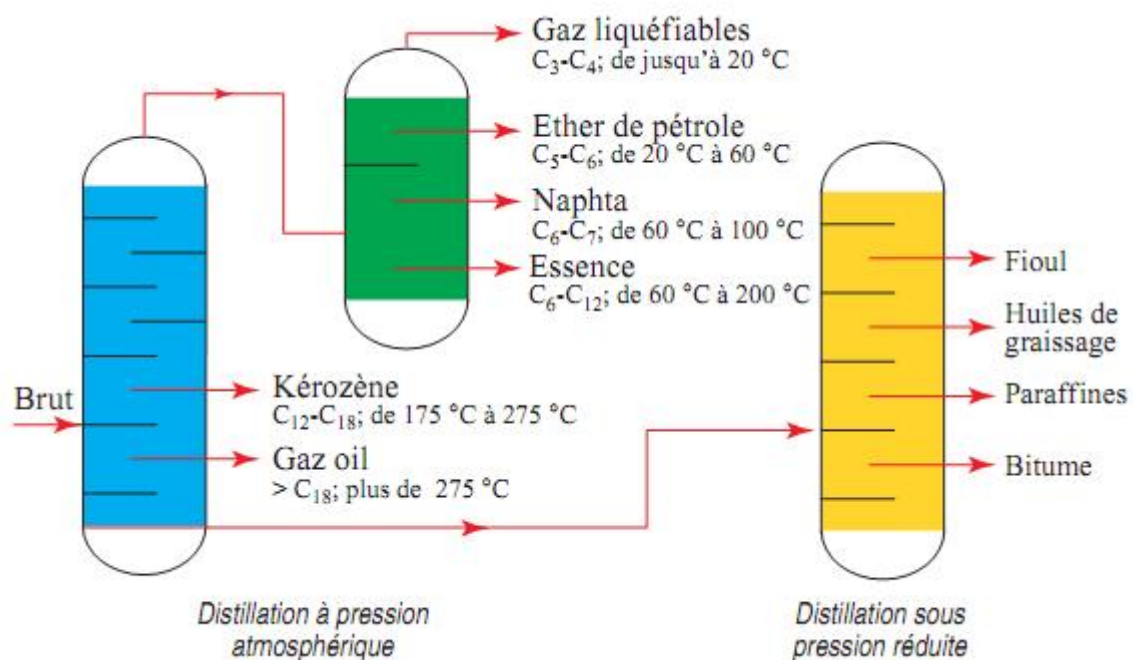
Les vapeurs de brut remontent dans la colonne tandis que les molécules les plus lourdes, ou résidus lourds, restent à la base sans s'évaporer. À mesure que les vapeurs s'élèvent, les molécules se condensent les unes après les autres en liquides, jusqu'aux gaz qui atteignent seuls le haut de la colonne, où la température n'est plus que de 150 °C. À différents niveaux de la colonne 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 (fraction pétrolière), depuis les bitumes (hydrocarbures très visqueux) jusqu'aux gaz.

**Remarque :** L'indice *d'octane* mesure la résistance d'un carburant à s'enflammer spontanément dans un moteur interne.

En revanche, **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 à pression réduite** (vous vide) qui permet de récupérer plus de produits moyens (fiouls lourds et gazole).

Par conséquent, le pétrole brut subit une série de distillations permettant de le fractionner en coupes pétrolières correspondant à des produits de points d'ébullition similaires. Nous schématisons ceci comme suit :



La distillation atmosphérique est un procédé de distillation qui consiste à séparer les unes des autres les fractions d'hydrocarbures contenues dans le pétrole brut. C'est la première étape du raffinage du pétrole qui est fondé sur la différence des constantes physiques (températures d'ébullition, etc. par exemple) de chacun des produits purs contenus dans le pétrole.

FRACTIONS DE DISTILLATION DU PETROLE		Accueil	
HUILE BRUTE	COLONNE DE DISTILLATION	Gaz (Eb < 20 °C)	$CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$ mêmes composés que gaz naturel majorité brûlée
		Essence (Eb = 20-150 °C)	Essence ordinaire fractions légères : éther de pétrole fractions lourdes : solvants
		Pétrole lampant ou kérosène (Eb = 180 - 230 °C)	Coupes $C_{11}$ - $C_{12}$ : carburants des moteurs à réaction
		Gas oil (Eb = 230 - 300 °C)	Coupes $C_{13}$ - $C_{17}$ : carburants des moteurs diesel et chauffage
		Fuel (Eb = 300 - 400 °C)	Coupes $C_{18}$ - $C_{25}$ : chauffage
		Lubrifiants (Eb = 400 - 500 °C)	$C_{26}$ - $C_{38}$ : lubrification craquage -> fractions + légères
		Fuel lourd (Eb > 500 °C)	Mazout (chauffage), craquage catalytique -> fractions + légères
	Asphaltes	Pavage, revêtements ...	

33

## 2) Les procédés de conversion (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 (substance accélérant une réaction chimique). 75 % des produits lourds soumis à la conversion sont ainsi transformés en gaz, essence et gazole.

## 3) Les procédés d'amélioration (reformage) :

Ils consistent à réduire fortement ou éliminer les molécules corrosives ou néfastes à l'environnement, en particulier le soufre. Ceci vise à améliorer la qualité de l'air ambiant et permet d'optimiser l'efficacité des technologies de traitement catalytique des gaz d'échappement des véhicules. La désulfuration du gazole s'effectue à 370 °C, sous une pression de 60 bars et en présence d'hydrogène dont l'action consiste à extraire la plus grande partie du soufre organique que l'on

retrouve sous forme de sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ). Ce dernier est ensuite traité pour produire du soufre, substance utilisée dans l'industrie.

Le kérosène, les gaz butane et propane sont, eux, lavés à la soude. Ce traitement, appelé adoucissement, débarrasse ces produits des mercaptans (thiols :  $-SH$ ) qu'ils contiennent.

### **Le traitement des carburants automobile :**

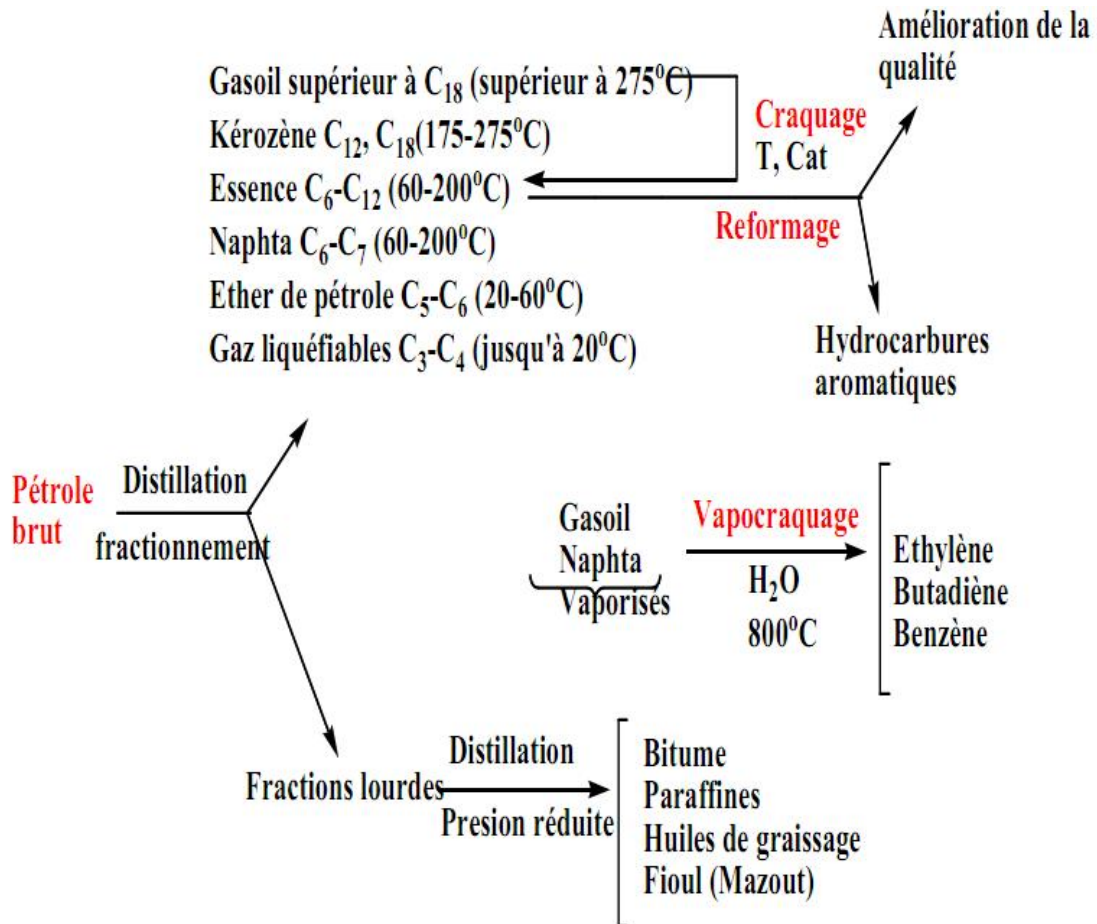
Les carburants automobiles doivent également être traités afin d'augmenter leur **indice d'octane**, un chiffre rapporté à 100, qui mesure la résistance à l'auto-allumage d'un carburant (l'auto-allumage étant la tendance du carburant dans un moteur à explosion à s'enflammer spontanément sans intervention de la bougie). Si l'indice d'octane n'est pas assez élevé, il y aura à terme des dégâts irréversibles du moteur. Pour éviter cela, on doit hausser l'indice d'octane jusqu'à 95 ou 98. Le procédé utilisé dans ce but est le *reformage catalytique*. Les réactions chimiques qui lui sont associées s'effectuent à  $500\text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression de 10 bars, avec du platine comme catalyseur. Elles permettent la transformation d'une partie des hydrocarbures naphténiques (cycliques saturés) en hydrocarbures aromatiques (cycliques insaturés) dont l'indice d'octane est beaucoup plus élevé. Il existe aussi d'autres réactions chimiques, comme l'alkylation, qui améliorent également l'indice d'octane.

### **Les usages des produits pétroliers raffinés :**

Chacun des produits raffinés issus du pétrole brut trouve un usage spécifique :

- le gaz de pétrole liquéfié (GPL) est un carburant pour les véhicules à gaz ;
- les gaz butane et propane sont utilisés pour les besoins domestiques ;
- l'essence et le gazole alimentent les moteurs des véhicules automobiles ;
- le kérosène est employé comme carburant dans l'aviation ;
- le naphta est la principale matière première employée en pétrochimie ;
- le fioul domestique est un combustible de chauffage ;
- les huiles servent à fabriquer des lubrifiants ;
- le bitume est utilisé pour recouvrir les routes.

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 2 valeurs déterminées.



### Autres opérations de traitement du pétrole :

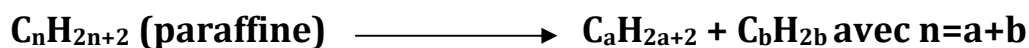
Les proportions obtenues lors de la distillation sont variables selon l'origine du pétrole et ne correspondent pas aux demandes des consommateurs. En effet, un excédent de fractions lourdes est habituellement obtenu.

#### 1. Craquage catalytique lors du traitement du pétrole :

Il s'agit du traitement des fractions lourdes (gas-oil) conduisant à la rupture des chaînes carbonées et à la production d'une quantité supplémentaires de carburant léger. Ce procédé s'effectue à haute température et en présence d'un catalyseur.

##### - Les paraffines (alcanes) :

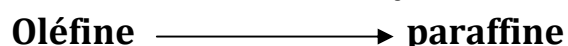
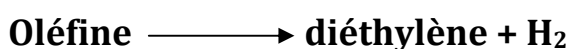
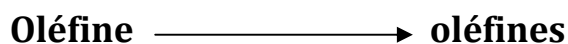
C'est une opération qui consiste à casser une liaison carbone-carbone d'une grosse molécule en d'autres petites molécules. Elle touche notamment les alcanes, les alcènes, les aldéhydes et les cétones. Les conditions de température et de pression ainsi que la nature du catalyseur sont des paramètres déterminants du craquage. Le craquage est possible en phase gazeuse ou liquide.



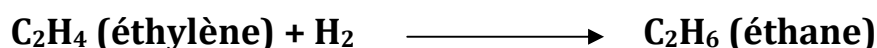
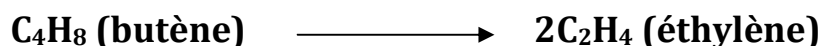
Exemples :



- Les oléfines (alcènes) :

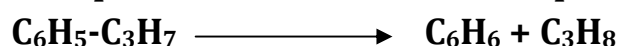
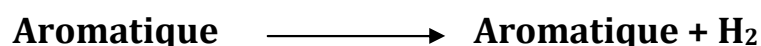


Exemples :



- Les aromatiques (composés odorés) :

Les noyaux aromatiques sont très stables et c'est ainsi que la principale réaction de craquage des aromatiques reste la désalkylation, la déshydrogénation et la condensation en hydrocarbures polycycliques de poids moléculaire moyen, mais il n'y a généralement pas de rupture de noyau benzénique.

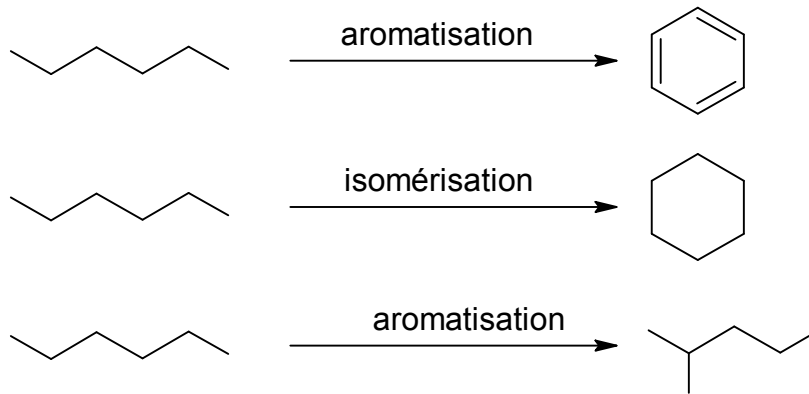


## 2. Reformage catalytique lors du traitement du pétrole :

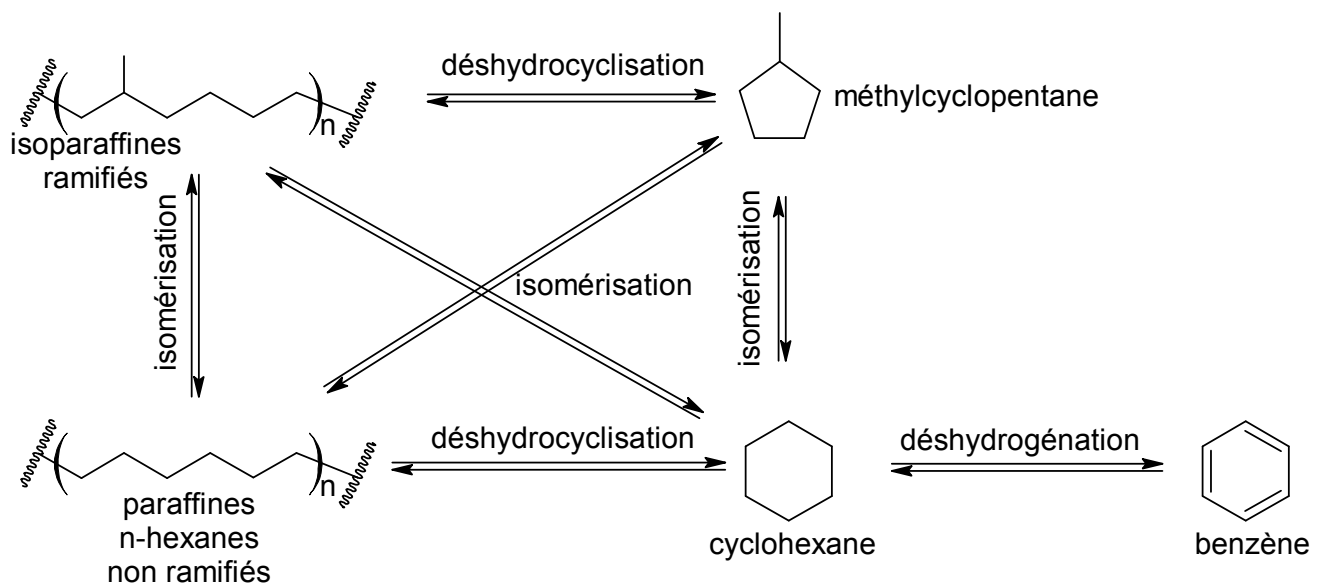
Le reformage sert à améliorer la qualité des essences (obtenues au cours des opérations précédentes qui ne répondent pas aux spécifications exigées). Le reformage sous l'action de la chaleur et de catalyseurs (souvent le platine), entraîne l'isomérisation des chaînes linéaires en chaînes ramifiées, ainsi que des cyclisations et des déshydrogénations conduisant à des hydrocarbures benzéniques. Donc l'objectif du reformage est d'augmenter l'indice d'octane des essences.

Il accomplit principalement trois types de réactions :





D'autres exemples de reformage sont mentionnés sur le schéma en ci-dessous.



### L'indice d'octane :

Il permet la mesure de la performance de l'essence. Il a été développé par l'américain Russell Marker.

- Iso-octane (2,2,4-triméthylpentane) = 100
- N-héptane = 0
- 87-octane = 87/13 (V/V) iso-octane/n-heptane

Plus l'indice d'octane est haut, plus l'essence peut subir de compression avant la détonation (explosion).



Alcanes linéaires à chaines longues < alcanes linéaires à chaines courtes < alcènes et cycloalcanes < alcanes ramifiés < hydrocarbures aromatiques.

(Toluène, indice d'octane = 120)