

CHAPITRE IV

- Objectifs :**
- **Donnez un aperçu sur la production et la transformation du pétrole brut,**
 - **Types de produits issus de la distillation du pétrole brut.**

IV..LE PETROLE ET LE GAZ NATUREL. LA PETROCHIMIE

IV.1. Généralité

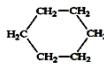
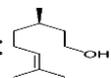
Bien que son exploitation soit plus récente que celle de la houille, le pétrole constitue de nos jours, la base principale de l'industrie chimique organique. Le pétrole a initialement été utilisé comme combustible d'éclairage, et les premières tentatives de raffinage ont eu pour objet d'améliorer cette application, car le pétrole brut brûle mal (production du «pétrole lampant» ou kérosène, 1850). Il est ensuite apparu comme source d'énergie calorifique et mécanique (d'abord chauffage des chaudières à vapeur, puis moteurs «à combustion interne»), et c'est en 1940 que le pétrole a commencé à être exploité systématiquement comme source de matière premières organiques, dont la production et les transformations constituent le domaine de la *pétrochimie* (ou *pétroléochimie*).

IV.2. Le pétrole et son exploitation

Les pétroles bruts sont des mélanges très complexes d'hydrocarbures acycliques et/ou cycliques, de C1 à C40 environ. Leur valorisation requiert diverses opérations de «raffinage», 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 chimique non présentes dans le pétrole brut. Le raffinage du pétrole constitue actuellement la branche maîtresse de l'industrie chimique organique lourde; une raffinerie peut, selon son importance, traiter annuellement de 4 à 17 millions de tonnes de pétrole brut et la quantité de distillation des raffineries atteint 85,6 millions de tonnes.

IV.3. Composition chimique du pétrole brut

Le pétrole brut est un liquide noir, quelque fois avec des reflets et généralement plus léger que l'eau. Il est plus ou moins fluide selon son origine et son odeur est habituellement forte. Le pétrole brut et les fractions pétrolières sont essentiellement composées de molécules appelées hydrocarbures :

- Hydrocarbures aliphatiques saturées C_nH_{2n+2} (linéaires, ramifiées);
- Hydrocarbures cycliques saturées C_nH_{2n} ; (cyclohexane) 
- Hydrocarbures non saturées acycliques: 
- Hydrocarbures non saturées cycliques:

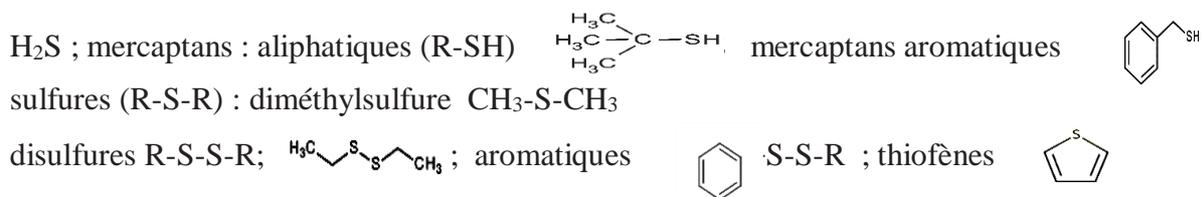
cyclohexène (une double liaison) :  ; cyclohexadiène (deux doubles liaisons): 
benzène (trois doubles liaisons) : 

Il existe divers types de composés non hydrocarbonés dans le pétrole brut : composés sulfurés, azotés, oxygénés, des traces de composés métalliques : V, Ni

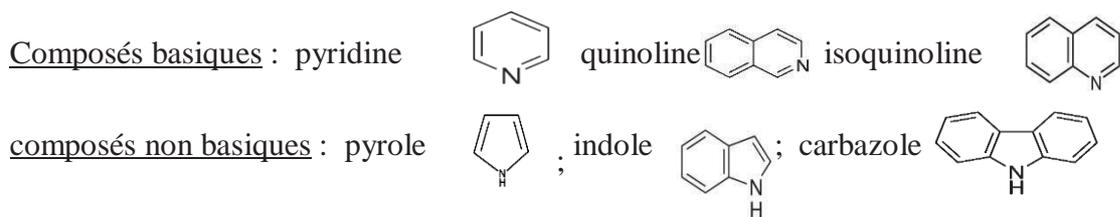
a) **composés sulfurés** : la teneur en soufre varie d'un pétrole brut à un autre. Il est classé comme PB acide s'il contient plus que 0.5% de soufre. Certains types de composés sulfurés sont corrosifs du fait de leur teneur en soufre. Les composés tels que H₂S et mercaptans peuvent être éliminés par traitement chimique.

Les autres composés sulfurés, c'est-à-dire non acides peuvent être éliminés par hydrotraitement (à T élevée en présence de H₂). Les spécifications limitent pour la teneur en soufre 0.17% en poids pour essence normale et 0.12% en poids pour essence super. Le soufre fait diminuer la susceptibilité au plomb tétréthyl (composé utilisé pour augmenter l'indice d'octane). On estime que 70% du plomb tétraéthyl sont inhibé si le soufre se trouve sous forme acide.

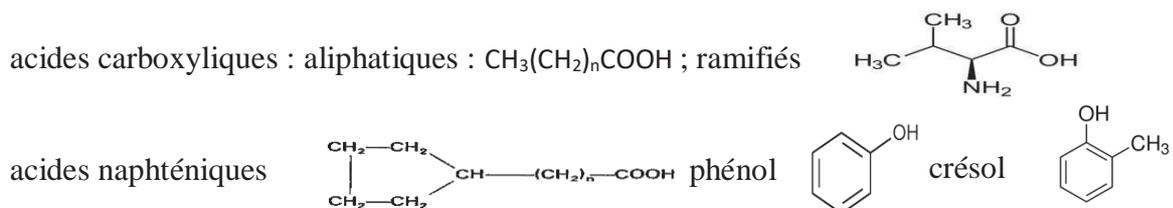
Exemples:



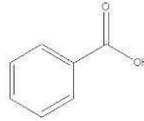
b) **composés azotés** : la teneur en azote est généralement inférieure à 0.1% en poids dans le pétrole, elles sont stables thermiquement mais constituent des poisons pour les catalyseurs.



c) **composés oxygénés** : ce sont généralement des acides carboxyliques, phénols, crésols, avec de faibles quantités des espèces non acides tels que les esters, amides, cétones. La totalité d'acide contenue dans le pétrole brut varie de 0.03 à 3%.



acides aromatiques



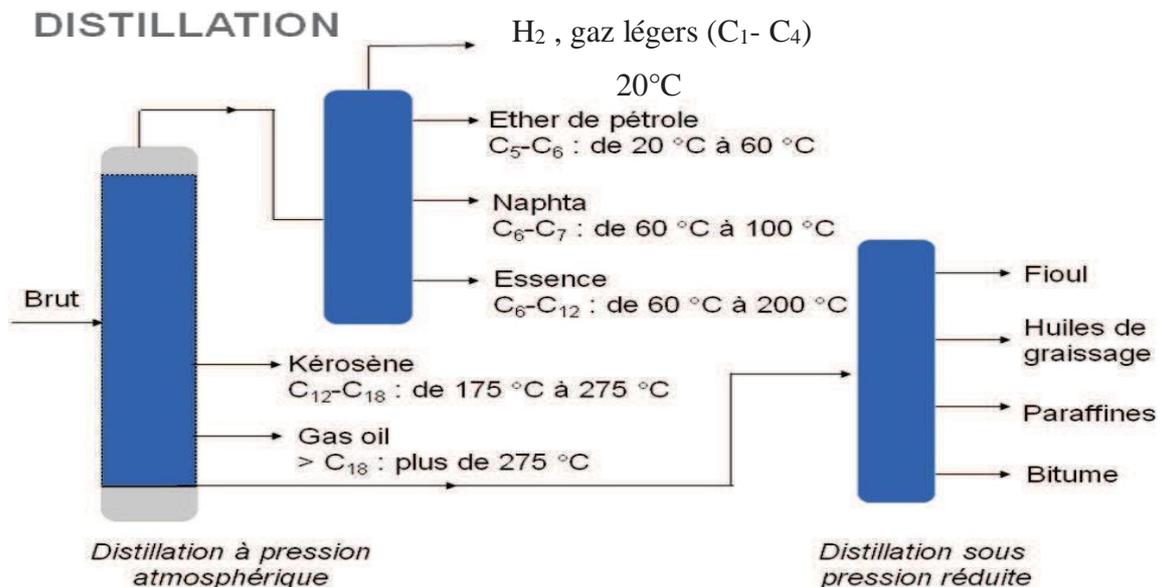
(acide benzoïque, matière première de la pétrochimie)

composés non acides : esters $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, amides $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CONH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, cétones $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$.

d) composés métalliques : sous forme de sels dissous dans l'eau ou sous forme de composés organométalliques tels que : vanadium (V), Nickel (Ni).

IV.4. Distillation du pétrole brut

Le pétrole brut qui arrive 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.



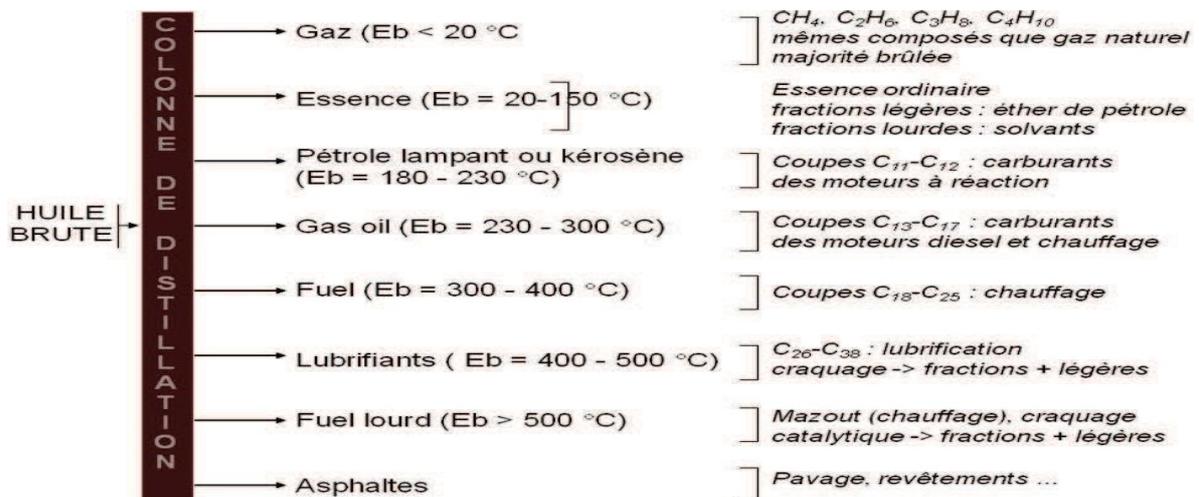
La classification de ces divers produits est faite en fonction du poids moléculaire des hydrocarbures qu'on peut obtenir d'une raffinerie :

- ✓ Gaz : H_2 , gaz légers (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) ;
- ✓ Gaz liquéfiés : propane, butane commerciaux pour usages domestiques, chauffage, cuisine ;
- ✓ Carburants pour moteurs automobiles et aviations, essence, gas-oil ;
- ✓ Essences spéciales et solvants : (domaine peintures) ;
- ✓ Carburéacteurs : pour avions à réactions, turbines à gaz, fusée, armement ;
- ✓ Kérosène (pétrole lampant) : éclairage, chauffage, signalisation ;
- ✓ Gas-oil : carburant pour moteur diesel rapide ;

- ✓ Fuel-oil domestique : combustible pour chauffage domestique ou installations industrielles de faible puissance ;
- ✓ Huiles légères : c'est la base lubrifiante qui est utilisée dans la composition des huiles moteurs ou encore huiles de graissage pour petites mécaniques (machines à coudre, halogène, bicyclettes,...)
- ✓ Huiles lourdes : ce sont les bases visqueuses qui sont utilisées dans la composition des huiles moteurs ;
- ✓ Huiles cylindres : pour machines à vapeur ;
- ✓ Paraffines et cires : isolation électrique, protection ;
- ✓ Fuel-oil lourds : ce sont des combustibles pour installations des chauffages de grandes puissances pour les centrales électriques ou carburant des grands moteurs diesel ;
- ✓ Asphalte : bitume routière, batteries des voitures, emballage, isolation habitations ;
- ✓ Coke : combustible industriel pour la fabrication des électrodes (charbon).

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

FRACTIONS DE DISTILLATION DU PETROLE



Certaines réactions ont pour but essentiel d'avoir des aromatiques pour augmenter l'indice d'octane.

A propos de l'indice d'octane : l'indice d'octane mesure la résistance d'un carburant utilisé dans un moteur à allumage commandé à l'auto-allumage (allumage sans intervention de la bougie). Ce carburant est très généralement l'essence. On parle assez souvent improprement de capacité antidétonante du carburant pour un carburant d'indice d'octane élevé, un carburant ayant tendance à l'auto-allumage pouvant dans certains cas transiter à la détonation. On dit qu'un carburant a un indice d'octane de 95 par exemple, lorsque celui-ci se comporte, au point de vue auto-allumage, comme un mélange de 95 % d'iso-octane qui est résistant à l'auto-inflammation (son indice est de 100 par définition) et de 5 % de n-heptane, qui, lui s'auto-enflamme facilement (son indice est de 0 par définition).

Dans le cas des hydrocarbures, l'indice d'octane augmente dans l'ordre suivant: alcanes linéaires (paraffines) à chaîne longue < alcanes linéaires (paraffines) à chaîne courte < alcènes (oléfines) et cycloalcanes (naphtènes) < alcanes ramifiés (isoparaffines) : iso-octane, indice d'octane = 100, hydrocarbures aromatiques, toluène, indice d'octane =120. Il suffit d'ajouter des aromatiques pour augmenter les performances du moteur.

Exemples :

paraffines \longrightarrow paraffines + oléfines, mais de poids moléculaires plus faibles



naphtène \longrightarrow naphtène saturée + oléfine, (c'est la désalkylation)

les oléfines ont un indice d'octane élevé : $C_4H_8 \longrightarrow C_4H_6 + H_2, C_4H_8 \longrightarrow C_2H_4 + C_2H_2$

aromatique: éthylbenzène \longrightarrow benzène + oléfine, (désalkylation)

IV.5. Autres opérations de traitement du pétrole brut

Craquage : 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 (gas-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 ou par l'action conjuguée de la chaleur et d'un catalyseur («craquage catalytique»).

Craquage thermique: agent d'activation: la chaleur; les conditions: 20 - 40 bar, 470 - 550°C; la réaction : craquage + déshydrogénation ; le but de la transformation : fabrication d'essences à bon indice d'octane ou amélioration de l'indice d'octane qui passe de 35 - 50 à 77 - 85.

Craquage catalytique: s'effectue en présence de Pt sur un support à porosité acide: une fonction hydrogénante et déshydrogénante est due au métal, une fonction de craquage, d'isomérisation et de cyclisation est due au support.

déshydrogénation : naphtènes saturées \longrightarrow aromatiques ; cyclohexane $\xrightarrow{-H_2}$ benzène

paraffines \longrightarrow aromatiques ; nhexane \longrightarrow benzène.

isomérisation : noctane \longrightarrow isooctane

hydrocraquage : paraffines lourdes \longrightarrow paraffines légères.

Reformage : le catalyseur utilisé est le platine (Pt) ; agent d'activation : platine ou oxyde de molybdène (MoO₃) sur support (alumine Al₂O₃ + silice SiO₂) ; les conditions : 20-50 bar,

480-520°C ; les réactions : déshydrogénéation des paraffines en aromatiques, déshydrogénéation des naphènes saturées, craquage et isomérisation des paraffines.

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, ainsi que des cyclisations et des déshydrogénations conduisant à des hydrocarbures benzéniques.

Vapocraquage : l'opération du vapocraquage ne concerne plus le domaine des carburants, mais vise à produire des alcènes (éthylène, propène, butènes, butadiène, isopropène ou 2-méthylbuta-1,3-diène) et, en moindre quantité, des hydrocarbures benzéniques (benzène, toluène, xylènes), pour des fabrications ultérieures. Ces types de molécules ne sont en effet produits qu'en faible quantité au cours du craquage catalytique.

Ce procédé consiste à soumettre à l'action d'une température élevée (800°C) pendant un temps très bref (une fraction de seconde), des hydrocarbures relativement légers (naphta, gasoil) préalablement vaporisés et mélangés avec de la vapeur d'eau. Une seule unité de vapocraquage peut traiter plus d'un million de tonnes d'hydrocarbures par an et produire 30 000 tonnes d'éthylène, 50 000 tonnes de butadiène, 90000 tonnes de benzène.

Récapitulatif :

