

LE PETROLE

Traitement du pétrole brut

Caractéristiques physiques du fioul domestique

Les hydrocarbures

Unités particulières

Origine du pétrole

Classification des gisements

Classification des pétroles bruts

Classification des produits finis

Traitement du pétrole

Distillation atmosphérique

Distillation sous vide

Transformation

Reforming

Cracking

Raffinage

Le pétrole brut est un mélange complexe d'un très grand nombre d'hydrocarbures et d'une faible teneur en soufre et autres éléments minéraux selon l'origine.

L'origine du pétrole est rattachée à de minuscules organismes animaux et végétaux qui se sont accumulés au fond des mers mêlés aux sédiments et aux boues. Sous l'action combinée de la pression et de la température au cours de centaines de millions d'années, il s'est produit, à l'abri de l'air, une décomposition qui a finalement donné naissance aux hydrocarbures soit sous forme liquide, soit sous forme gazeuse.

Sous l'effet de bouleversements terrestres et de la poussée des gaz, le pétrole formé a migré à l'intérieur du sol dans des roches poreuses vers la surface jusqu'à ce qu'une couche imperméable arrête son cheminement.

Un gisement de pétrole ne se présente donc pas sous la forme d'un lac souterrain mais plutôt imprégné dans une sorte d'éponge.

Il arrive même qu'il y ait affleurement de pétrole en surface.

Les premiers puits n'atteignaient que quelques dizaines de mètres, les forages actuels peuvent atteindre 8 000 mètres.

Le pétrole est recherché sur terre et également en mer ce qui pose des problèmes techniques considérables.

On distingue différents gisements d'hydrocarbures :

Gisements de gaz : hydrocarbures très légers contenant plus de 90 % de méthane.

Gisements de pétrole léger : le brut est visqueux et se rapproche du gazole, c'est le cas, par exemple, des gisements sahariens.

Gisements de pétrole équilibré : le brut contient à la fois des hydrocarbures légers et lourds, c'est le cas, par exemple, des gisements du Moyen-Orient.

Gisements de pétrole lourd : le brut ne contient que des hydrocarbures lourds et ne coule pratiquement pas à la température ambiante, c'est le cas, par exemple, des gisements d'Amérique du sud.

Gisements de bitume : le brut ne coule pas à la température ambiante.

Suivant leur origine, les pétroles bruts, de composition très variable, ont été classés ainsi :

Les paraffiniques : ils donnent des carburants riches et des lubrifiants de haute qualité.

Les naphéniques : ils donnent des huiles lubrifiantes de faible viscosité mais naturellement détergentes.

Les aromatiques : plus rares mais conférant un indice de performance élevé pour le kérosène (carburant aviation).

Les oléfiniques : ils donnent des combustibles lourds et des lubrifiants.

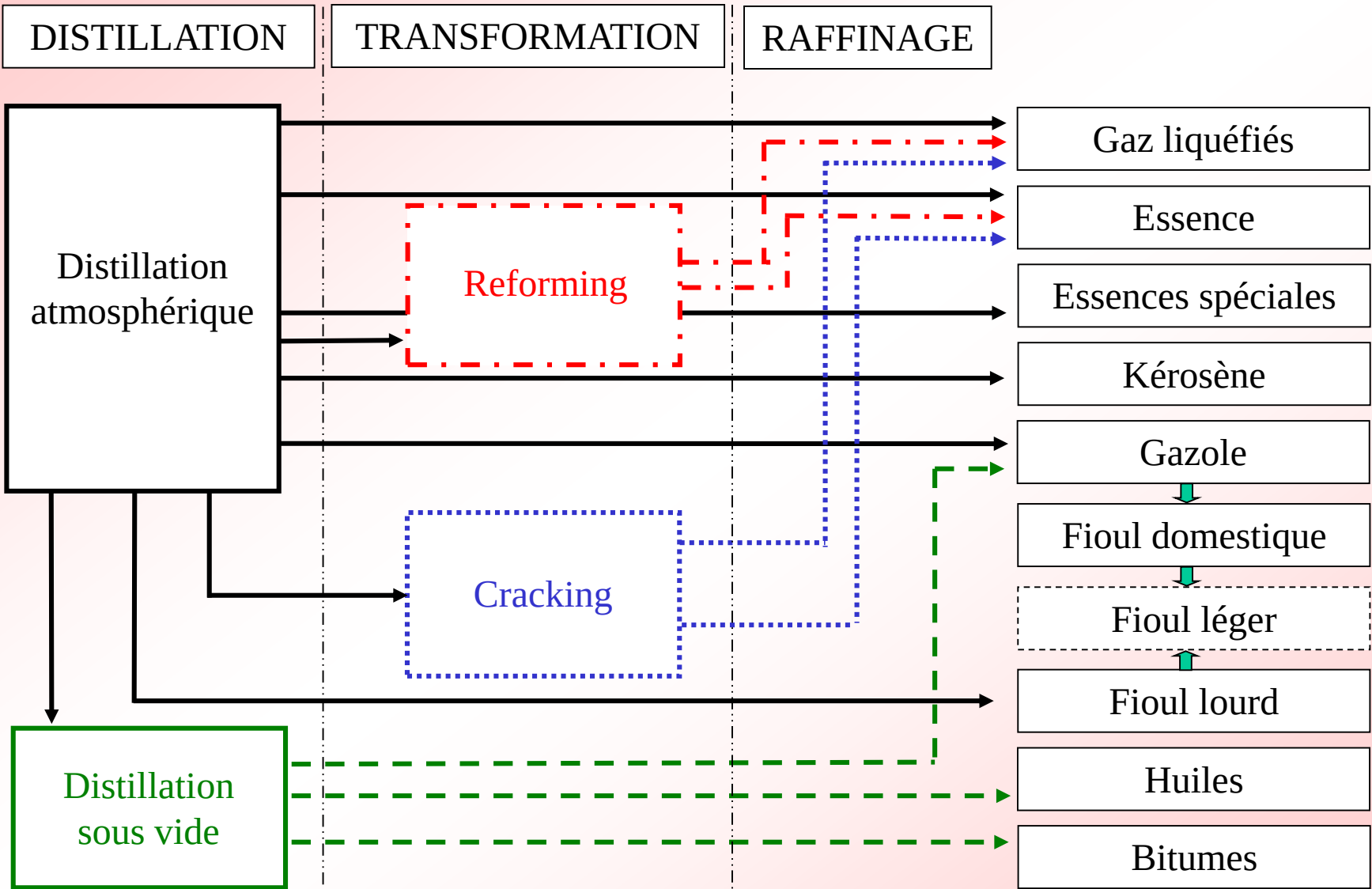
Les mixtes : ce sont les bruts du Moyen-Orient qui sont un mélange des types précédents.

On peut classer ainsi les produits finis :

Les produits très légers : gaz de pétrole (propane, butane...)

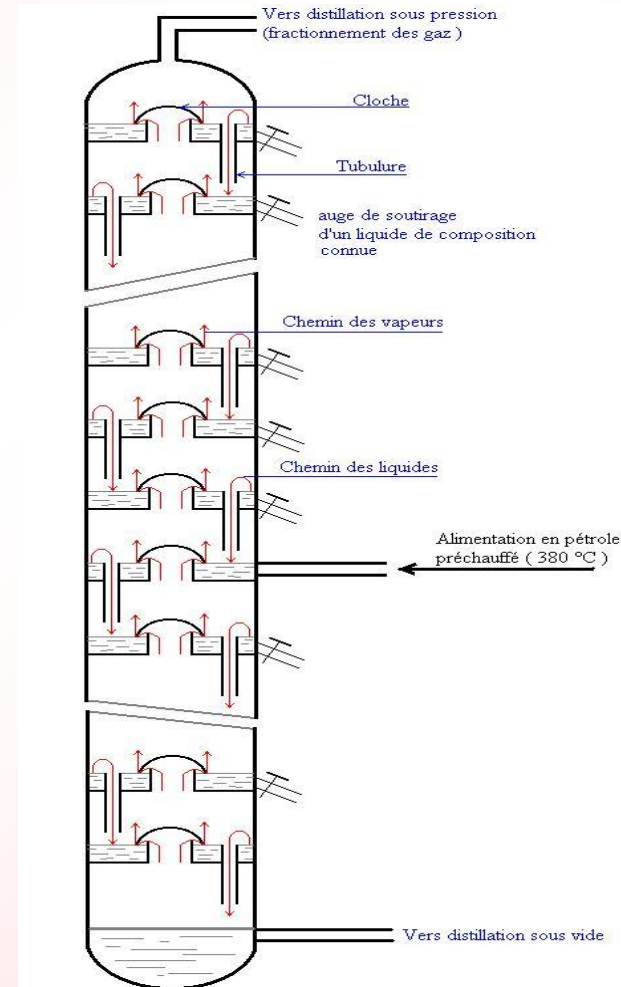
Les produits légers ou distillats : essence, gazole, fioul domestique...

Les produits lourds ou résidus lourds : fioul lourd, bitume...



C'est l'opération fondamentale qui, par un procédé basé sur les points d'ébullition des divers produits, permet de séparer de grands groupes d'hydrocarbures que l'on appelle « **coupes** » ou « **fractions** ».

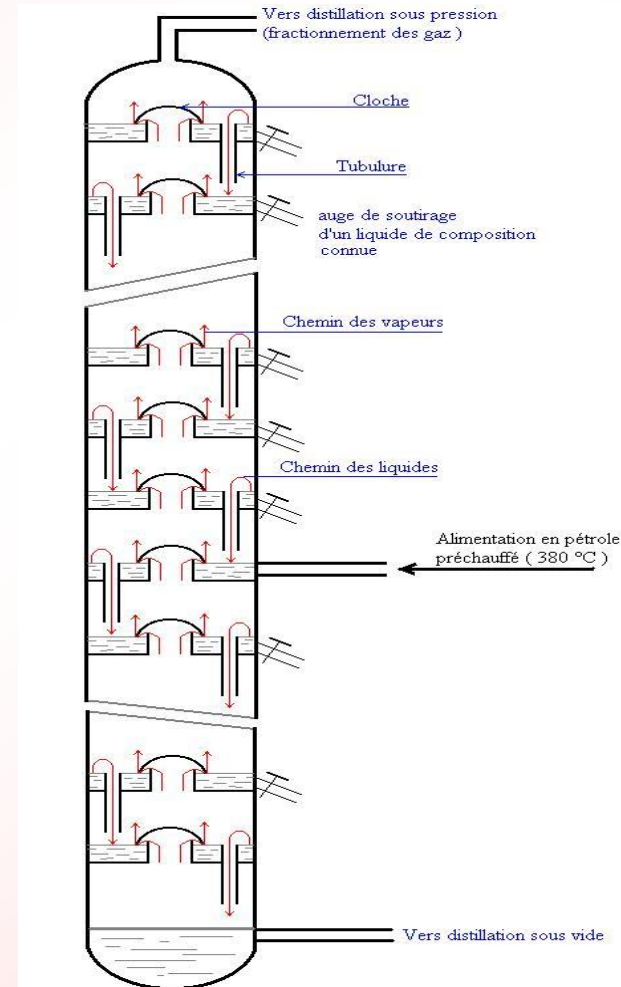
Cette opération peut être réalisée à la pression atmosphérique ou sous vide.



Cette opération s'effectue dans une colonne de distillation où le brut, préalablement chauffé à 380 °C dans un four, arrive à la partie basse de la colonne divisée par des plateaux. Une partie se vaporise et les produits vont se condenser sur les plateaux où règne une température correspondant à leur point de condensation.

Les températures des plateaux vont en décroissant vers le haut (120°C en tête, 320 °C au fond de colonne).

On obtiendra en tête des gaz et des essences légères, au milieu le kérosène et le gazole et au fond un résidu lourd.



Coupe (nb de C)	Température d'évaporation	Produit
C1 – C4	< 0 °C	Gaz domestique Matières premières pour la pétrochimie
C5 – C6	20 – 60 °C	Éther de pétrole
C6 – C7	60 – 100 °C	Naphta léger, white-spirit, solvant
C6 – C11	60 – 200 °C	Essence carburant
C11 – C16	180 – 280 °C	Kérosène, gazole, fioul domestique
C18	350 °C	Fioul lourd, produits partant vers la distillation sous pression réduite

Le résidu lourd de la distillation atmosphérique est de nouveau réchauffé vers 400 °C puis envoyé dans une colonne de distillation semblable à la précédente mais où règne une pression réduite. Le vide est assuré par un système de pompes.

Cette technique est l'application de la loi physique selon laquelle le point d'ébullition donc de condensation d'un corps dépend de la pression.

Si la pression baisse, le point d'ébullition baisse également.

La distillation sous vide permet donc d'effectuer des coupes à des températures plus basses. (monter trop en température détruirait le produit)

La distillation sous vide permettra d'obtenir des coupes de gazole et de distillat lourds divers.

Coupe (nb de C)	Température d'évaporation	Produit
C18 – C25	300 – 400 °C	Huiles légères, lubrifiants
C26 – C36	400 – 500 °C	Huiles lourdes

Ces opérations ont pour but de dissocier les molécules en cassant les liaisons carbone-carbone afin de modifier les caractéristiques des produits de distillation, soit pour accroître le rendement du brut en certains produits (en particulier l'essence), soit pour en améliorer la qualité.

C'est au cours de ces opérations que l'on fabrique les hydrocarbures éthyléniques qui n'existent pas dans les bruts.

Pour ces opérations, on fait intervenir :

- la température,
- la pression,
- un catalyseur.

Température : 550 °C

Pression : 40 bar

Catalyseur : mousse de platine

La charge est une essence à bas indice d'octane qui sous l'effet de la pression, de la température et de la présence du catalyseur va modifier la structure de ses molécules en modifiant les liaisons carbone-carbone et donc la disposition des atomes.

On obtient de nouvelles liaisons telles que les isomères ramifiés qui permettent d'augmenter l'indice d'octane des essences.

Au cours de cette opération on donne naissance à des gaz dont une quantité importante d'hydrogène qui sera par la suite utilisé dans les opérations de raffinage.

Nota : le reforming est aussi appelé « platforming » du fait de l'utilisation de platine comme catalyseur.

Température : 500 °C

Pression : 15 à 20 bar

Catalyseur : silico-aluminate

La charge est un gazole lourd à point de congélation élevé.

Sous l'effet de la température, de la pression et de la présence du catalyseur, les molécules sont craquées et donnent naissance à toute une série d'hydrocarbures légers (gaz), moyens (essence à haut indice d'octane), gazole et résidu lourd.

On a en définitive recréé un nouveau brut.

Ces opérations physiques ou chimiques ont pour but de débarrasser les gaz, essences, kérosène, gazole, huiles... des produits indésirables qu'ils contiennent.

On opère par filtration, neutralisation, élimination des composés soufrés, élimination de certaines familles par solvants, en particulier pour les huiles.

Ce sont des opérations de finitions, tout au moins pour les grands produits, mais qui sont fondamentales pour les lubrifiants.

Masse volumique, densité

Viscosité

Mesure de la viscosité

Point de trouble

Température limite de filtrabilité

Point d'écoulement ou point de congélation

Point d'éclair ou point d'inflammabilité

Point de combustion

Coefficient de dilatation cubique

Capacité thermique massique

Pouvoir calorifique

Tableau des caractéristiques du fioul domestique

La masse volumique est la masse d'une unité de volume de fioul.

Pour le fioul domestique, elle est prise pour une température du fioul de 15 °C.

La valeur maximale à laquelle les pétroliers sont soumis est de 880 kg/m³ soit 0,88 kg/L.

En général, le fioul domestique à une masse volumique à 15 °C comprise entre 0,84 kg/L et 0,86 kg/L.

Faute de connaître précisément la masse volumique réelle du fioul domestique utilisé, on adoptera, pour les calculs, la valeur de 0,84 kg/L.

La densité du fioul domestique sera donc estimée à 0,84.

Cette densité inférieure à 1 fera que l'eau, due à la condensation et à l'infiltration et très peu miscible avec le fioul, se retrouvera au fond des cuves.

La viscosité détermine la résistance à l'écoulement d'un produit.

Elle est l'une des caractéristiques les plus importantes pour le pompage et la pulvérisation des fiouls.

La viscosité varie avec la température, pour les fiouls, plus la température augmente, plus la viscosité diminue ce qui facilite le pompage et la pulvérisation.

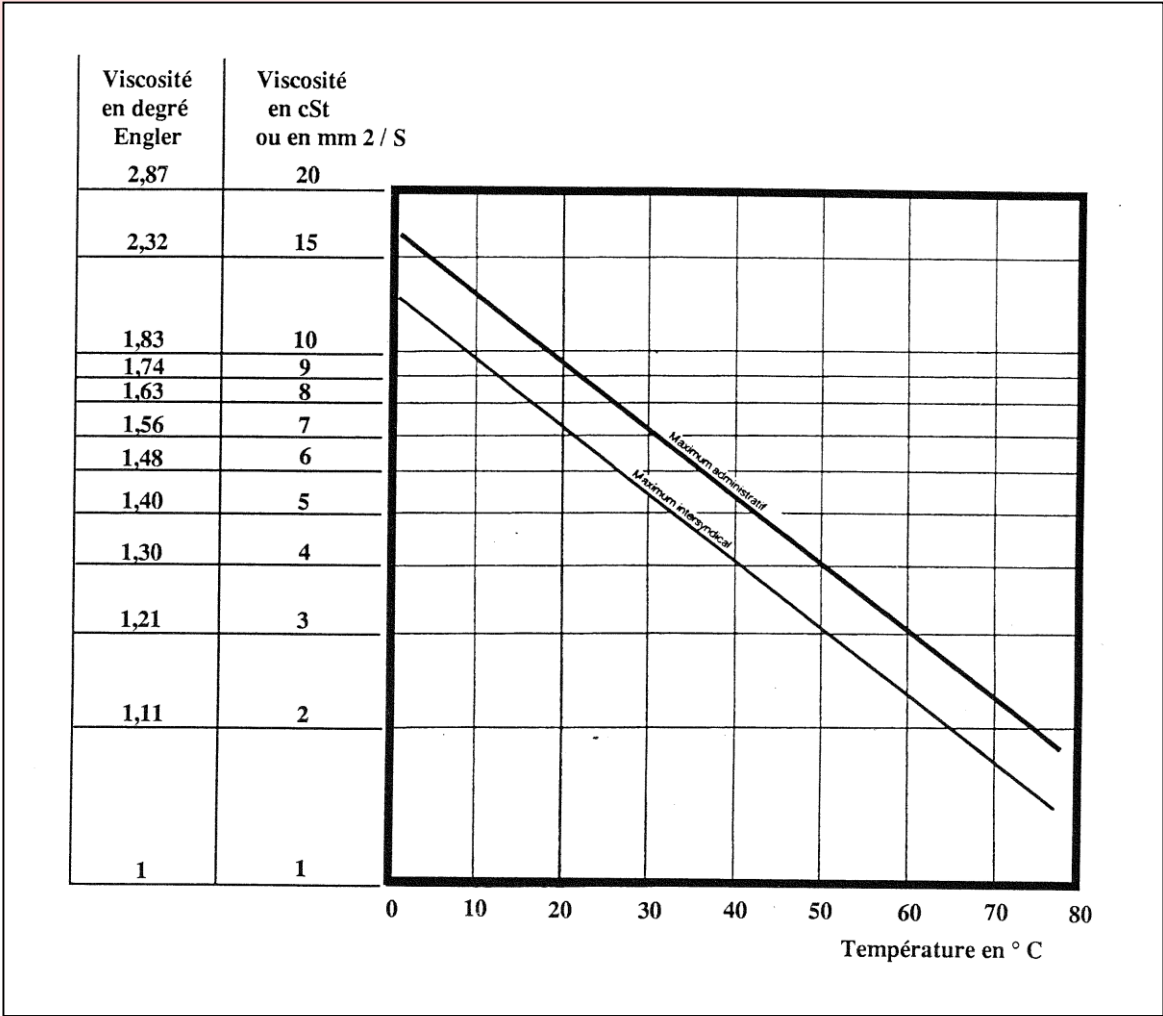
L'unité de mesure de la viscosité cinématique est, dans le système SI, le millimètre carré par seconde (mm^2/s) que l'on exprime plus souvent dans l'unité équivalente qui est le centistokes (cSt).

Une autre unité souvent utilisée est le degré Engler ($^{\circ}\text{E}$) qui représente le rapport entre le temps d'écoulement du produit et le temps d'écoulement d'une même quantité d'eau, et est de ce fait beaucoup plus « parlant ».

La réglementation limite la viscosité du fioul domestique à 9,5 cSt (1,8 $^{\circ}\text{E}$) à 15 $^{\circ}\text{C}$.

La chambre syndicale des pétroliers se fixe la limite à 7,5 cSt (1,6 $^{\circ}\text{E}$).

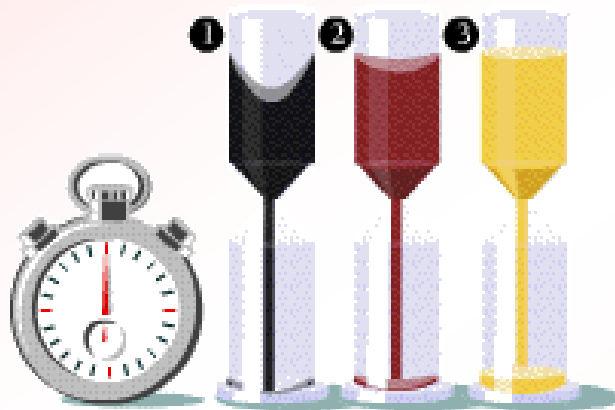
Diagramme de la viscosité du fioul domestique en fonction de sa température.



On mesure la viscosité d'un fioul avec un viscosimètre Engler.

On mesure le temps d'écoulement d'une quantité précise de fioul à travers l'orifice calibré d'une éprouvette.

La viscosité est proportionnelle au temps d'écoulement.



Eau

Fioul domestique

Fioul lourd

La valeur de la viscosité se lit directement sur un abaque en fonction du type d'éprouvette et du temps d'écoulement.

Le point de trouble (P.T.) correspond à la température critique à laquelle se forment les premiers cristaux de paraffine.

En dessous de cette valeur le fioul n'est plus translucide mais opaque.

Cette valeur représente la première cote d'alerte car les cristaux de paraffine vont venir boucher les filtres.

Les spécifications intersyndicales donnent comme valeur maximale du point de trouble + 2 °C.

La température limite de filtrabilité (T.L.F.) indique la température conduisant à une sévère diminution de l'écoulement du fioul à travers un filtre fin dans des conditions normalisées.

Au dessous de cette valeur, les cristaux de paraffine s'agglutinent et viennent colmater les filtres puis les canalisations dans lesquelles le fioul ne pourra plus circuler.

Ce second point critique indique les conditions pratiques réelles au dessous desquelles on rencontre des difficultés dans l'alimentation en combustible des appareils.

Les pétroliers donnent comme valeur maximale de la T.L.F. -4°C .

Le point de congélation est la température au dessous de laquelle le fioul se fige complètement et correspond donc à la limite de son pompage par aspiration.

Le point d'écoulement (P.E.) indique la température à laquelle un fioul initialement figé se remet à couler.

Le point d'écoulement se situe à environ 3 K au dessus du point de congélation.

La limite administrative du point d'écoulement du fioul domestique est :

de -6°C du 1er octobre au 31 mars,

de -3°C du 1er avril au 30 septembre.

Les pétroliers garantissent toute l'année un fioul domestique avec un point d'écoulement inférieur ou égal à -9°C .

Le point d'éclair ou point d'inflammabilité est la température minimale à laquelle il faut porter le fioul pour que ses vapeurs puissent s'enflammer si l'on approche une allumette.

A la température du point d'éclair, les vapeurs s'éteignent si l'on retire l'allumette.

Le point d'éclair détermine donc la limite de sécurité d'emploi et de stockage des huiles combustibles.

La législation autorise un minimum de 55°C pour le fioul domestique.

Au dessous de cette température, le fioul ne constitue donc aucun danger lors de sa manipulation ou de son stockage.

Par contre il faudra veiller à ne pas le porter à une température supérieure dans les conduites ou dans la citerne car il deviendrait alors très dangereux.

Le point de combustion ou « point d'inflammation » ou « point de feu » correspond à la température à laquelle il faut porter le fioul pour qu'après inflammation, la combustion se poursuive d'elle-même par réaction en chaîne.

Le point de combustion est d'environ 20 K supérieur au point d'éclair.

Comme tous les liquides, les fiouls se dilatent en montant en température.

L'augmentation de volume est d'environ 0,8 par mille par degré de variation de température.

$$K = 0,8 \cdot 10^{-3} /K$$

Exemple :

En chauffant 1 000 L de fioul de 10 °C à 30 °C, soit 20 K d'augmentation de température, le volume augmentera de :

$$1\,000\text{ L} * 0,8 \cdot 10^{-3} /K * 20\text{ K} = 16\text{ L}$$

Le volume à 30 °C sera donc de 1 016 L.

Mais, la masse n'a pas changé, la quantité d'énergie non plus.

C'est pour cela qu'il est plus précis (et plus juste) d'effectuer les livraisons à la pesée plutôt qu'au volume.

La capacité thermique massique d'un corps est la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 K la température d'un kilogramme du corps.

La capacité thermique du fioul est d'environ 0,58 Wh/kg.K (0,5 kcal/kg.K).

Soit la moitié de celle de l'eau.

Ce qui signifie que le fioul nécessite deux fois moins d'énergie que l'eau pour s'élever en température.

Le pouvoir calorifique représente la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de masse du combustible.

On parlera de pouvoir calorifique supérieur (PCS) et de pouvoir calorifique inférieur (PCI) selon que l'on considère l'eau produite par la combustion de l'hydrogène ramenée à l'état liquide ou pas dans les fumées.

Pour le fioul, nous considérerons :

$$\text{PCS} = 12,8 \text{ kWh/kg}$$

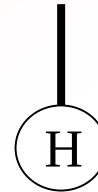
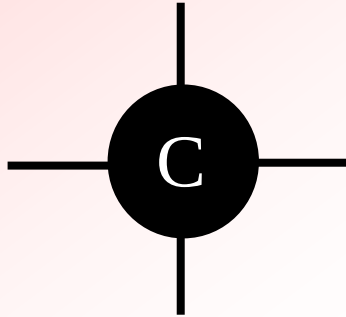
$$\text{PCI} = 11,9 \text{ kWh/kg}$$

Le fioul n'étant pas utilisé dans les appareils à condensation du fait de sa teneur en soufre, c'est le PCI qui sera toujours utilisé dans nos calculs.

Si l'on considère la densité moyenne du fioul à 0,84 on obtient un pouvoir calorifique de 10 kWh/L.

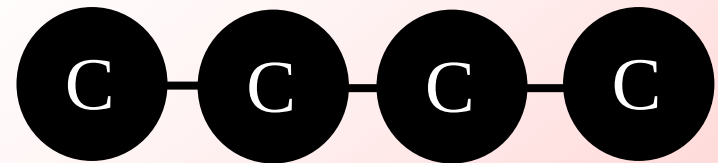
Caractéristiques	Spécifications administratives	Spécifications intersyndicales
Masse volumique à 15°C (NFT 60.101)	-	ϕ 0,88 kg/L
Viscosité à 20°C (NFT 60.100)	ϕ 9,5 cSt	ϕ 7,5 cSt
Point de trouble (NFT 60.105)	-	ϕ +2 °C
Point d'écoulement (NFT 60.105)	ϕ -6 °C du 1.10 au 31.03 ϕ -3 °C du 1.04 au 30.09	ϕ -9 °C
Température limite de filtrabilité (NF M 07.042)	-	ϕ -4 °C
Point d'éclair (NFT 60.103)	⚡ 55 °C	Entre 55 et 120 °C
Teneur en soufre (NFT 60.142)	ϕ 0,3 % en masse	
Teneur en eau (NFT 60.113)	ϕ 0,1 % en masse	
Teneur en eau et sédiments (NT M 07.020)	< 0,1 % en masse	

Les molécules d'hydrocarbures sont composées d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène.

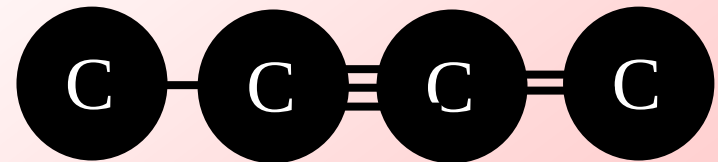


Nous considérons que le carbone a une valence de 4 et l'hydrogène une valence de 1.

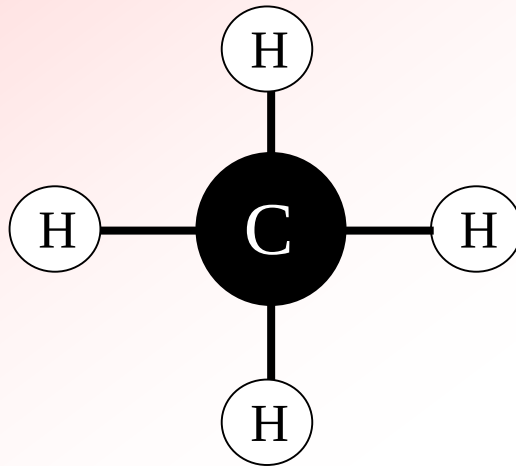
On dit que l'hydrocarbure est saturé lorsque toutes les liaisons entre les atomes de carbone de la molécule se mettent en jeu qu'un seul électron.



On dit que l'hydrocarbure est insaturé lorsque au moins une liaison entre les atomes de carbone de la molécule met en jeu plus d'un électron.



Il n'y a qu'un hydrocarbure dont la molécule ne possède qu'un atome de carbone, c'est le méthane.



Le méthane fait partie des hydrocarbures « saturés ». On appelle ces hydrocarbures les « alcanes ». Tous les hydrocarbures saturés auront un nom se terminant par « ane ».

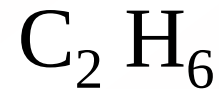
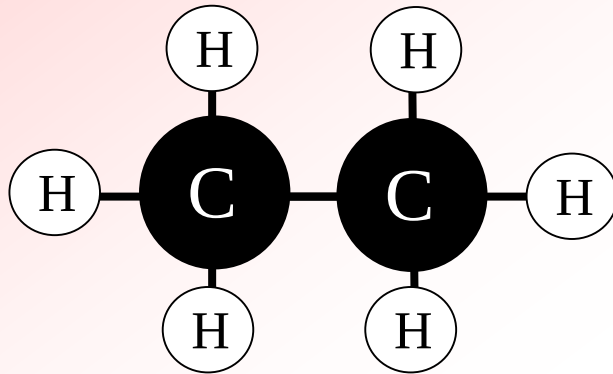
On appelle les hydrocarbures insaturés du fait qu'ils possèdent au moins une double liaison carbone-carbone les « alcènes ». Tous ces hydrocarbures auront un nom se terminant par « ène ».

On appelle les hydrocarbures insaturés du fait qu'ils possèdent au moins une triple liaison carbone-carbone les « alcynes ». Tous ces hydrocarbures auront un nom se terminant par « yne ».

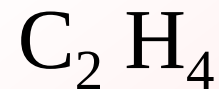
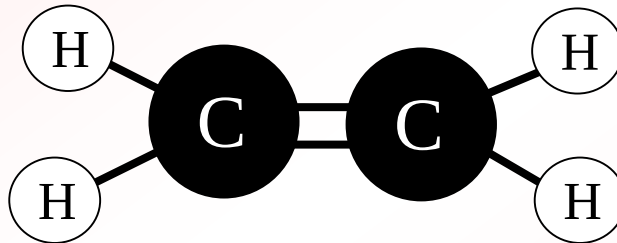
Il y a trois hydrocarbures dont la molécule possède deux atomes de carbone.

Leur différence est le nombre de liaisons entre les atomes de carbone.

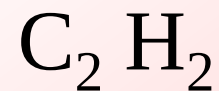
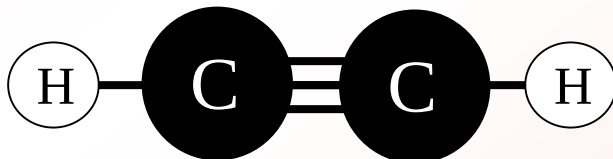
Et donc le nombre d'atomes d'hydrogène de la molécule.



Éthane

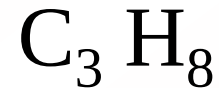
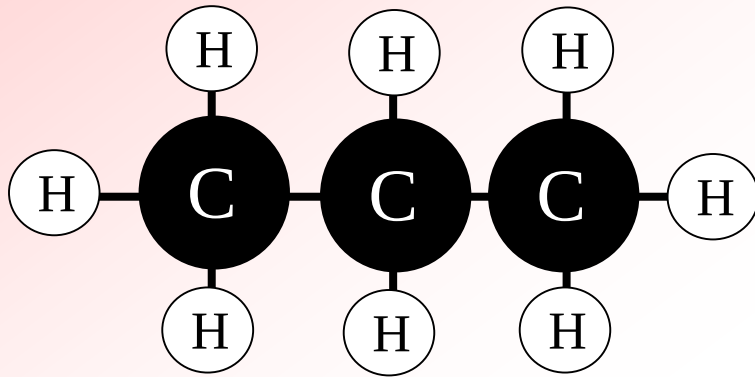


Éthylène

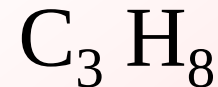
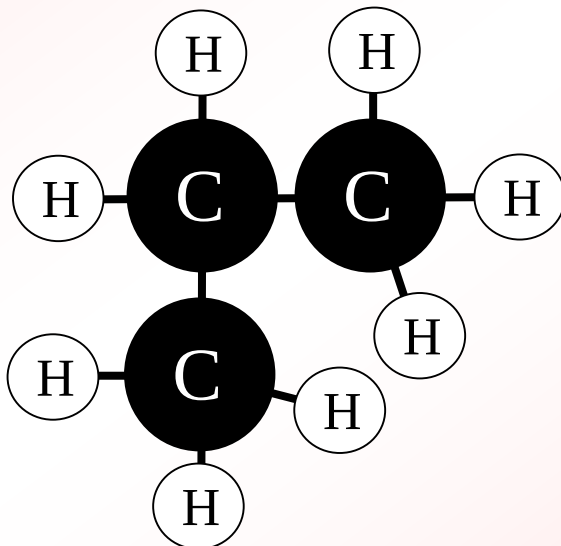


Acétylène
(éthyne)

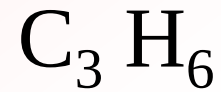
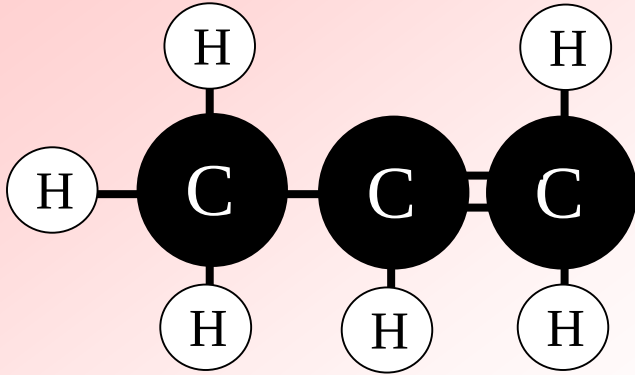
Il y a quatre hydrocarbures dont la molécule possède trois atomes de carbone.
Leur différence est la position et le nombre de liaisons entre les atomes de carbone.
Et donc le nombre d'atomes d'hydrogène de la molécule.



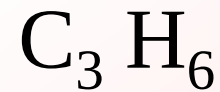
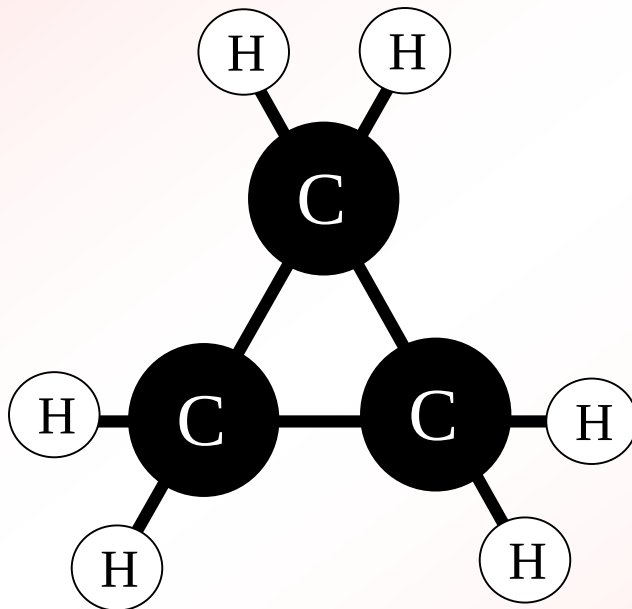
Propane



Isopropane

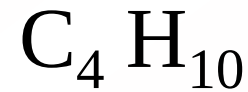
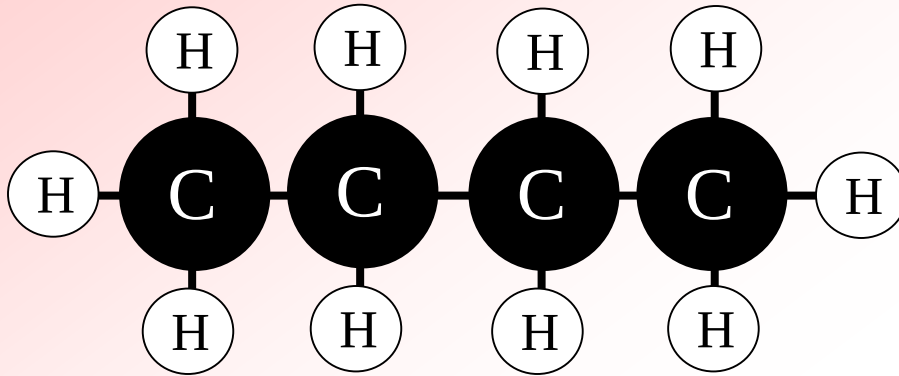


Propène
Propylène

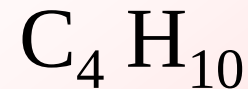
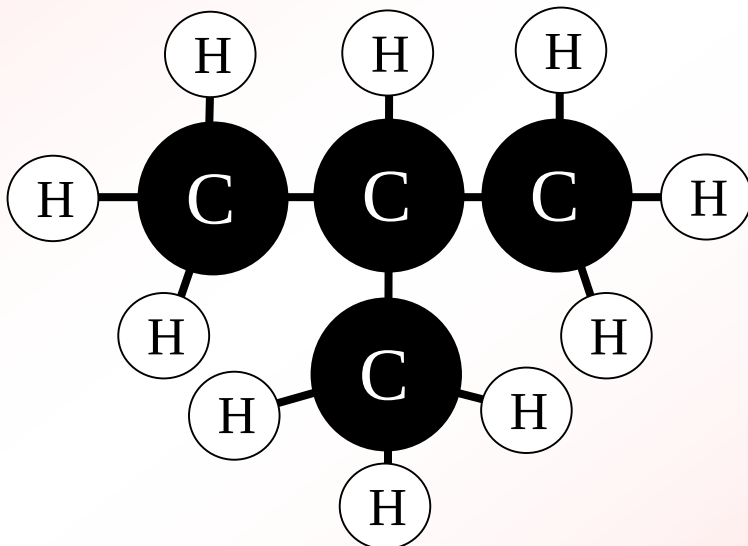


Cyclopropane

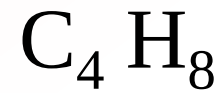
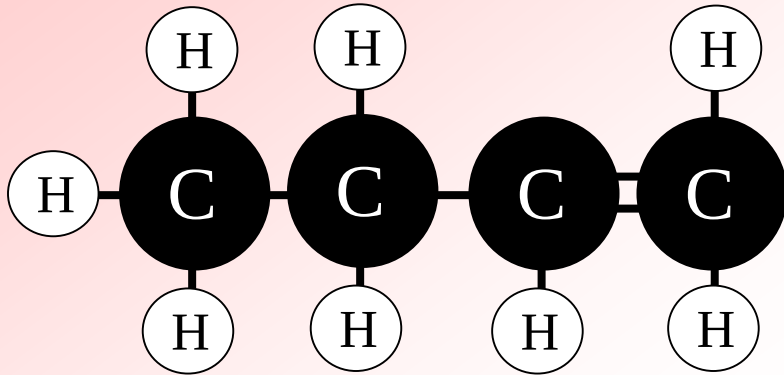
Il y a quatre hydrocarbures dont la molécule possède quatre atomes de carbone.



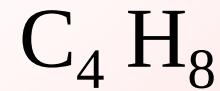
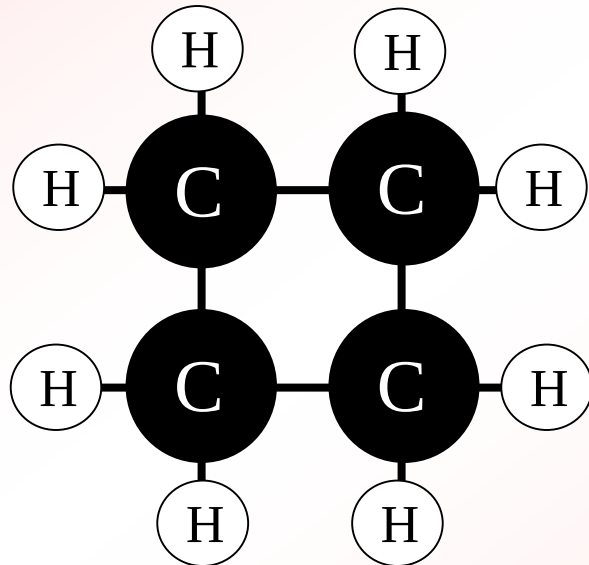
Butane



Isobutane

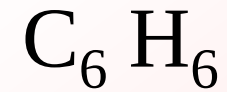
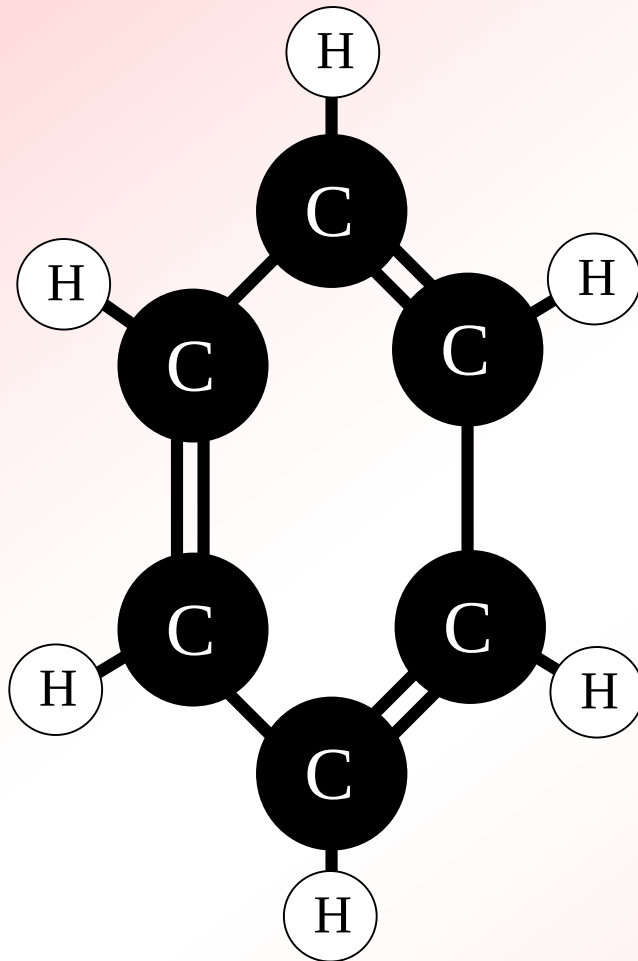


Butène
Butylène



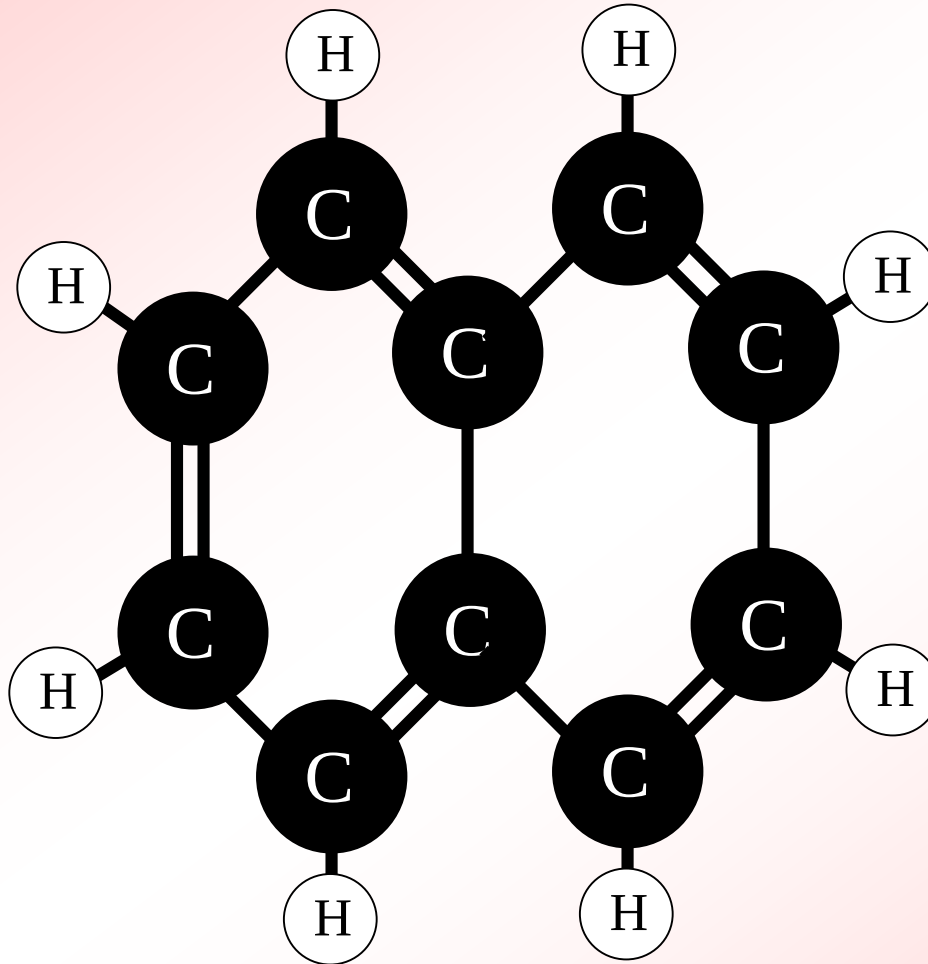
Cyclobutane

La molécule de benzène a de base une allure particulière.



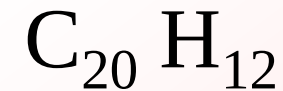
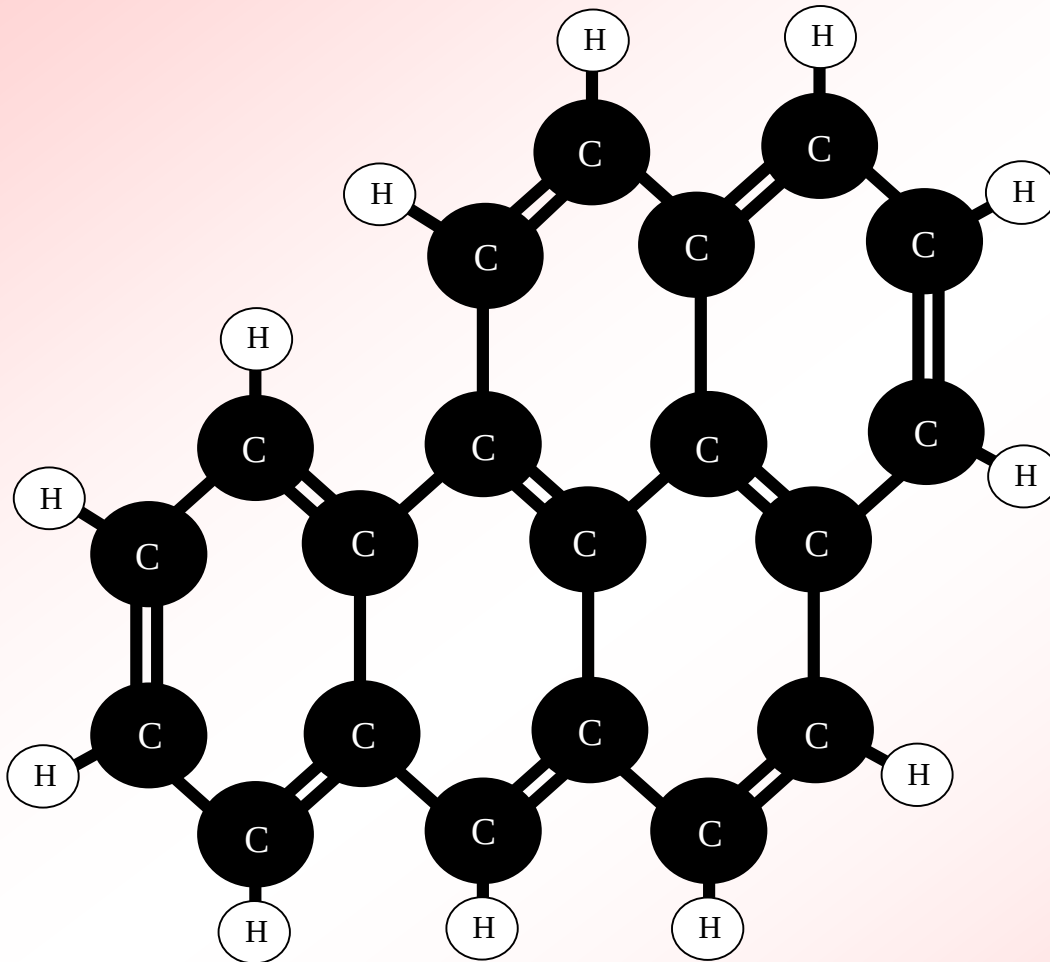
Benzène

Les molécules de benzène peuvent s'associer en « nid d'abeille ».



Naphtalène

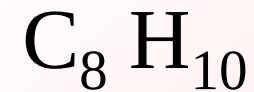
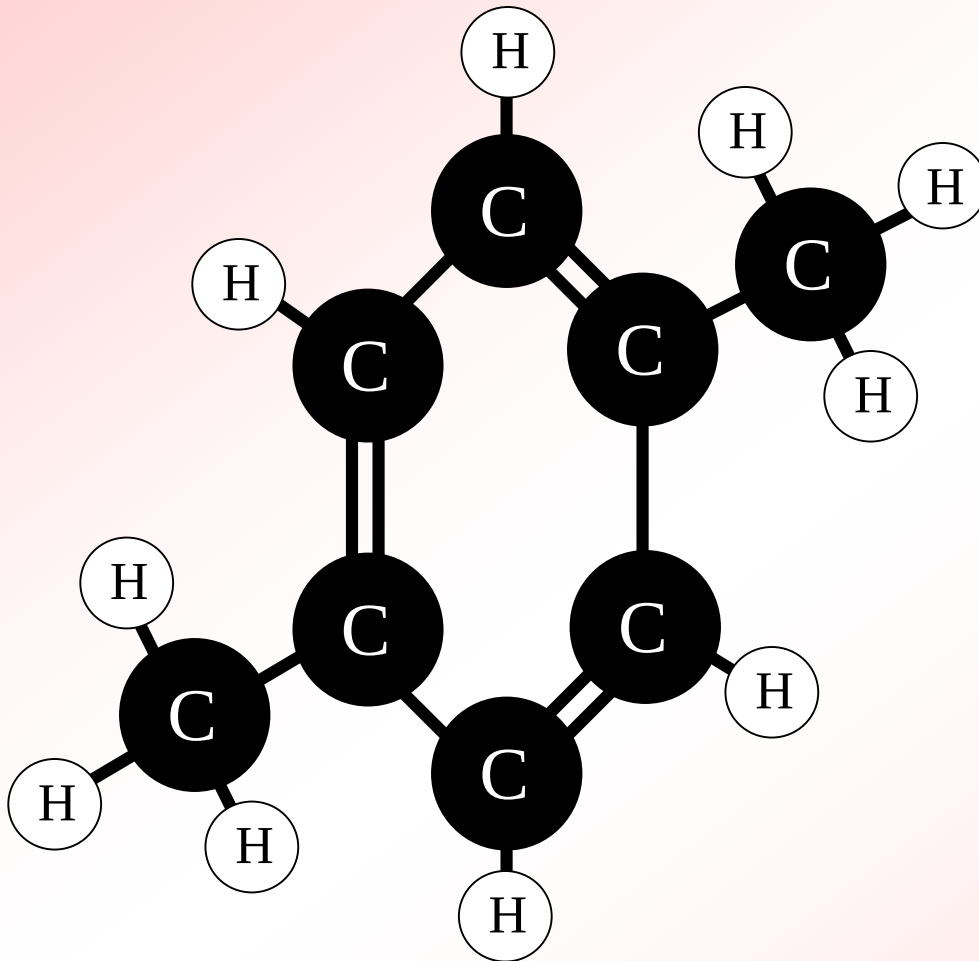
Les molécules de benzène peuvent s'associer en « nid d'abeille ».



Benzopyrène

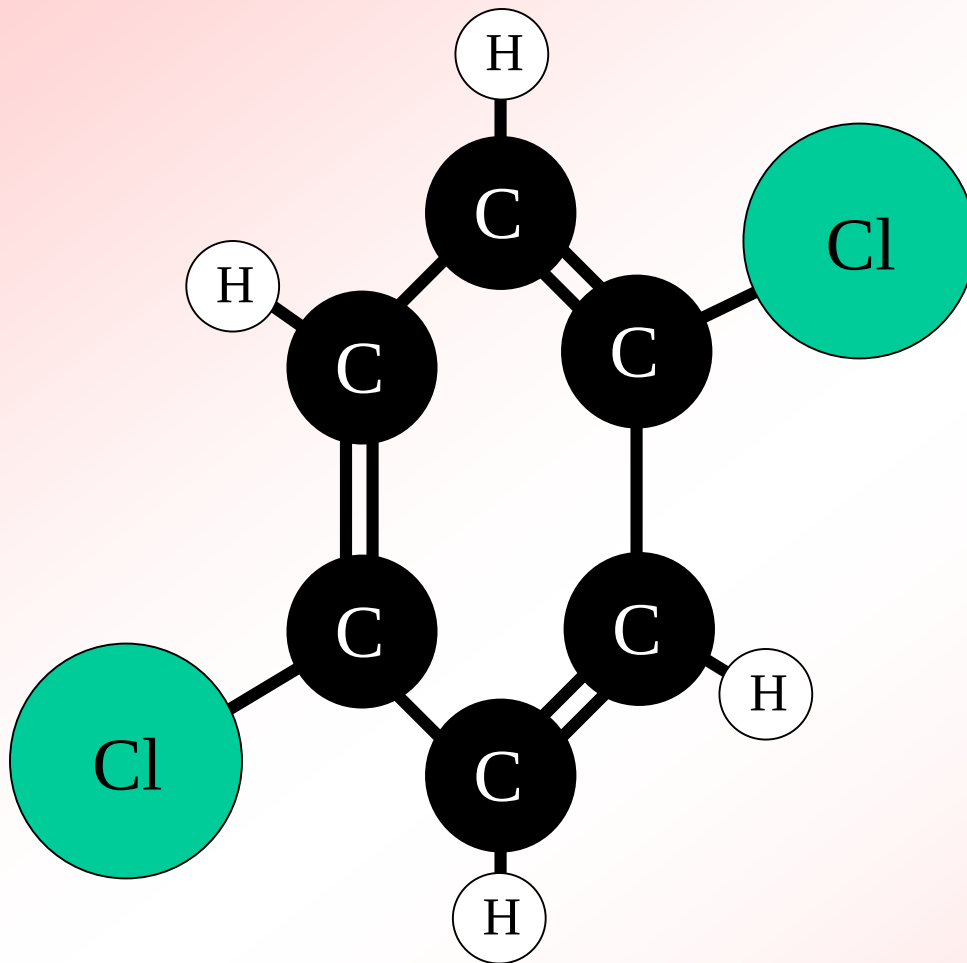
*Composé cancérigène présent
dans le goudron des cigarettes*

On peut aussi remplacer un ou plusieurs atomes hydrogène par un assemblage carbone -hydrogène.



Diméthyl-benzène

On peut aussi remplacer un ou plusieurs atomes hydrogène par d'autres corps.



Dichloro-benzène

On peut classer ainsi les différents types d'hydrocarbures.

PARAFFINIQUES	Alcanes Simple liaison entre les carbones. Saturés en chaîne ouverte droite	Méthane, éthane, propane, butane pentane...	$C_n H_{2n+2}$
ISO- PARAFFINIQUES	Alcanes isomères Saturés en chaîne ouverte ramifiée	Iso-propane, iso- butane...	$C_n H_{2n+2}$
CYCLIQUES ou NAPHTENIQUES	Cyclanes Saturés en chaîne fermée	Cyclopropane, cyclobutane,	$C_n H_{2n}$
	Cyclènes: Chaîne fermée avec des double liaisons entre les carbones		
	Cyclynes: Chaîne fermée avec des triple liaisons entre les carbones		
AROMATIQUES	Cycle insaturé à six atomes de carbone	Benzène	
OLEFINES ou ETHYLENIQUES	Alcènes Double liaison entre les carbones	Éthylène, propène, butène	$C_n H_{2n}$
ALCYNES ou ACETYLENIQUES	Alcynes Triple liaison entre les carbones	Acétylène ou éthyne	$C_n H_{2n-2}$

1 gal (US) (gallon américain)	3,785 litres
1 gal (UK) (gallon impérial)	4,546 litres
1 baril	42 gallons US
1 baril	159 litres
1 tep (tonne équivalent pétrole)	11 620 kWh (10 000 th)
1 Btu (British thermal unit)	0,293 Wh