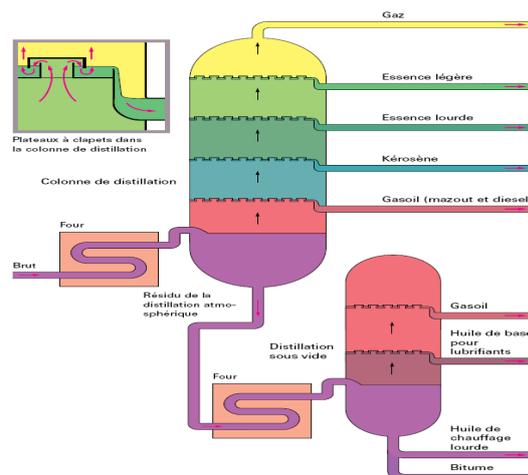


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira de Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Polycopié de cours

Matière : Introduction au Raffinage et à la pétrochimie

Niveau : 2^{ème} année Génie des Procédés



Présenté par

Dr. Nadjat DEHOUCHE

Année Universitaire 2019/2020

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur le pétrole brut

I.1. Définition du pétrole brut	2
I.2. Répartition des réserves de pétrole	2
I.3. Production du Pétrole brut dans le monde	4
I.4. La demande mondiale en produits pétroliers	5
I.5. Les hydrocarbures en Algérie	5
I.6. Le pétrole ; origine, prospection et production	7
I.6.1. Formation et accumulation	7
I.6.2. Formation du kérogène	7
I.6.3. La maturation du kérogène en pétrole	8
I.6.4. Formation des gisements de pétrole	9
I.7. Différents « pièges à pétrole »	10
I.8. Classification du pétrole	12
I.8.1. Densité API.....	12
I.8.2. Teneur en soufre	12
I.8.3. Viscosité	13
I.9. Exploration Pétrolière	13
I.9.1. Lancement par la procédure d'appel d'offres	14
I.9.2. Localisation d'un possible gisement d'hydrocarbures	14
I.9.3. La difficile décision de lancer un forage	15
I.9.4. Forage d'exploration	17
Références Bibliographiques.....	22

Chapitre II : Exploration du gaz naturel

II.1. Définition	24
II.2. Différents types de gaz	25
II.2.1. Gaz conventionnel « non associé »	25
II.2.2. Gaz non conventionnels	26
II.2.3. Gaz biogénique	26
II.2.4. Gaz associé.....	27

II.2.5. Gaz de pétrole liquéfiés (GPL)	27
II.2.6. Gaz de charbon	29
II.2.7. Gaz de schiste	29
II.3. Exploitation du gaz	30
II.3.1. En amont : l'exploration, l'extraction et la purification.....	30
II.3.2. En aval : le transport du gaz.....	31
II.4. Tarif réglementé du gaz naturel.....	33
II.5. Risques environnementaux.....	34
Références Bibliographiques.....	35

Chapitre III : Raffinage du pétrole

III.1. Définition du Raffinage	37
III.2. Pourquoi raffiner le pétrole avant de l'utiliser ?	37
III.3. Composition du pétrole brut	38
III.3.1. Les hydrocarbures	39
III.3.2. Les composés soufrés : (0.05% à 6% en masse)	40
III.3.3. Les autres composés	41
III.4. Raffinage du Pétrole	41
III.4.1. Les procédés de séparation	41
III.4.2. Les procédés de conversion	42
III.4.3. Les procédés d'amélioration	42
III.5. Distillation	43
III.5.1. Distillation atmosphérique	43
III.5.2. Distillation sous vide	44
III.6. La raffinerie.....	47
III.7. Traitement de la fraction naphta	48
III.8. Les conséquences environnementales du raffinage	53
Références Bibliographiques.....	54

Chapitre IV : Les Industries Pétrochimiques

IV.1. La pétrochimie	55
IV.2. Les coupes pétrolières utiles à la pétrochimie.....	55
IV.3. Les procédés de la pétrochimie	55
IV.4. Les produits de la pétrochimie	56

IV.5. La plasturgie	57
IV.6. Le procédé de fabrication du PVC.....	57
IV.7. Caractéristiques du PVC.....	60
IV.8. Transformation du PVC.....	60
IV.9. Usages et formes commerciales du PVC	61
IV.10. Avantages du PVC.....	62
IV.11. Inconvénients du PVC.....	62
IV.12. Les principaux domaines d'utilisation du PVC.....	63
IV.13. Recyclage du PVC.....	64
Références Bibliographiques.....	65

Chapitre V : Techniques conventionnelles de Caractérisation

V.1. Mesure de la densité des produits pétroliers	66
V.2. Détermination de l'indice de réfraction ($n_{20^{\circ}\text{C}}$)	68
V.3. Distillation ASTM (ISO 3405:2011)	70
V.4. Détermination de la Tension de Vapeur Reid (NF M 07-007)	72
V.5. Caractéristiques usuelles de la consistance du bitume.....	73
V.5.1. Pénétrabilité à l'aiguille (Norme EN NF 1426).....	73
V.5.2. Température Bille-Anneau (TBA – Norme EN NF 1427).....	74
V.5.3. Indice de pénétrabilité (IP).....	76

Introduction Générale

Introduction générale

Le pétrole est l'une des matières premières les plus recherchées actuellement dans le monde, vu son utilisation dans tous les secteurs industriels stratégiques tels que les transports, la chimie, l'agriculture, le bâtiment, les travaux publics, les textiles, l'électricité, etc. Aujourd'hui, le pétrole est indispensable pour le développement économique, énergétique et technologique d'un pays. C'est une énergie indispensable qui couvre 97% des besoins en carburants (conséquence de l'utilisation des moteurs thermiques). Comme le pétrole est un liquide, il est facile de l'extraire, de le transporter, de le stocker et de l'utiliser.

Le pétrole est un liquide noir, quelques fois à reflets verdâtres, et plus léger que l'eau. Il est plus ou moins fluide suivant son origine et son odeur est habituellement forte et caractéristique. A sa découverte, cette matière n'a servi qu'à l'éclairage des villes, mais après le développement du moteur à explosion, l'emploi exclusif de celui-ci s'est imposé dans plusieurs domaines d'utilisation : chimie, énergie, ...etc.

L'industrie des produits pétroliers nécessite la connaissance précise des éléments suivants :

- ✓ Origine, prospection formation et production du pétrole
- ✓ Caractéristiques des produits pétroliers.
- ✓ Composition des pétroles bruts.
- ✓ Propriétés physico-chimiques des hydrocarbures et des fractions pétrolières.
- ✓ Techniques de séparation
- ✓ Techniques de transformation "craquage".

Lors de la découverte d'un nouveau gisement de pétrole brut, les produits finis issus des opérations de raffinage du pétrole brut, sont caractérisés par différentes techniques physiques et chimiques qui déterminent leur qualité et par conséquent, leur prix. On procède d'abord aux essais classiques de mesure de densité, de la viscosité à diverses températures, du point de congélation et puis on passe à la détermination des teneurs en eau, en soufre et en sédiment, de la tension de vapeur, du nombre d'octane des essences, ... etc. Cette série d'analyses a pour but d'évaluer le pétrole et ses différentes fractions afin de vérifier leurs qualités par des analyses en laboratoire.

Chapitre I

Généralités sur le Pétrole Brut

L'exploitation humaine des gisements de pétrole ne cesse d'augmenter depuis le début de siècle dernier. Dans ce polycopié, la prospection et l'obtention du pétrole seront développés d'une manière qui permet à l'étudiant une assimilation simple du cours, puis un intérêt sera porté aux analyses menées afin de contrôler la qualité du produit brut.

Le pétrole brut est un fluide constitué principalement d'hydrocarbures il a pour origine la substance des êtres, animaux ou végétaux. Dans ce chapitre, on se base spécialement sur les généralités du pétrole tels que sa composition, sa formation, sa production, ainsi que sa réserve dans le monde et ses différentes utilisations.

I.1. Définition du pétrole brut

Le pétrole est défini comme une huile minérale naturelle accumulée en gisements et utilisée comme une source d'énergie, notamment sous forme d'essence. C'est un combustible fossile dont la formation date d'environ 20 à 350 millions d'années.

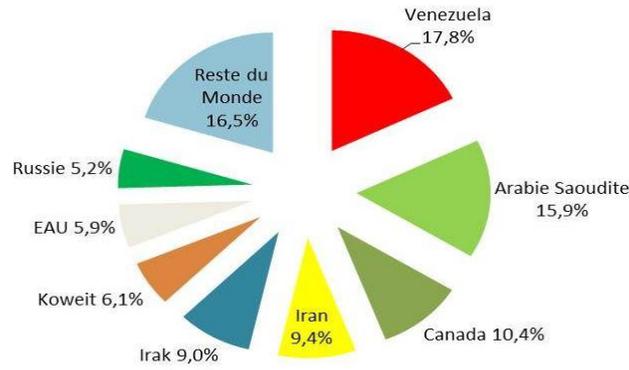
Le mot "Pétrole" vient du Latin « Petra » (pierre) et « Oléum » (Huile) soit "Huile de pierre", il provient de la décomposition d'organisme (principalement de planctons) accumulés dans les bassins sédimentaires, au fond des océans et des lacs. Son exploitation est l'un des piliers de l'économie industrielle contemporaine, car il fournit la quasi-totalité des carburants liquides. Le pétrole est souvent appelé aussi "Or noir" en référence à sa couleur qui est due aux constituants lourds ($C > 20$ ont cette nuance) et son coût élevé.

I.2. Répartition des réserves de pétrole

Les « réserves » de pétrole désignent le plus souvent l'ensemble des quantités de pétrole que l'on est sûr de pouvoir extraire.

Les cinq pays disposant des plus importantes réserves prouvées de pétrole au monde à la fin de l'année 2017 sont :

- **Le Venezuela** avec 300,9 milliards de barils de pétrole, soit 17,8% des réserves prouvées mondiales ;
- **L'Arabie saoudite** avec 266,5 milliards de barils (15,9%) ;
- **Le Canada** avec 169,7 milliards de barils (10,4%) ;
- **L'Iran** avec 158,4 milliards de barils (9,4%) ;
- **L'Irak** avec 142,5 milliards de barils (9%).



Source : BP Statistical Review

Figure I.1. Répartition des réserves de pétrole dans le monde.

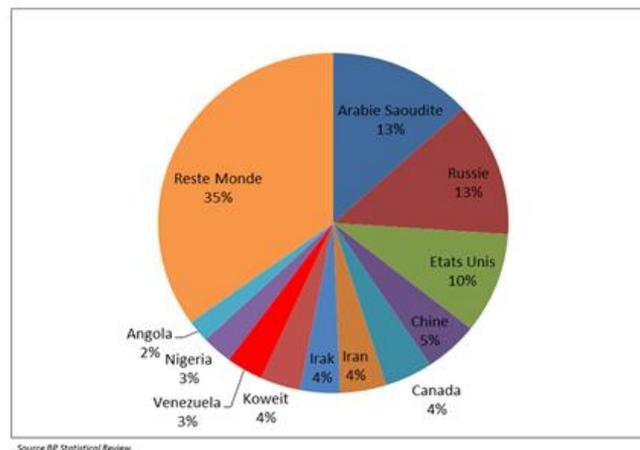
Tableau I.1 : les réserves du pétrole dans le monde

Rang Pays	Pétrole - réserves prouvées (barils)
1 Venezuela	300,899,991,552
2 Arabie saoudite	266,499,997,696
3 Canada	169,699,999,744
4 Iran	158,400,004,096
5 Iraq	142,500,003,840
6 Koweït	101,500,002,304
7 Émirats arabes unis	97,800,003,584
8 Russie	80,000,000,000
9 Libye	48,360,001,536
10 Nigeria	37,060,001,792
11 États-Unis	36,520,001,536
12 Kazakhstan	30,000,001,024
13 Chine	25,620,000,768
14 Qatar	25,240,000,512
15 Brésil	12,999,999,488
16 Algérie	12,199,999,488
17 Angola	8,272,999,936
18 Équateur	8,272,999,936
19 Mexique	7,640,000,000
20 Azerbaïdjan	7,000,000,000
21 Norvège	6,610,999,808
22 Oman	5,373,000,192
23 Soudan	5,000,000,000
24 Inde	4,621,000,192
25 Égypte	4,400,000,000
26 Viêt Nam	4,400,000,000
27 Soudan du Sud	3,750,000,128
28 Malaisie	3,600,000,000
29 Indonésie	3,230,000,128
30 Yémen	3,000,000,000
31 Royaume-Uni	2,564,000,000

I.3. Production du Pétrole brut dans le monde

L'Arabie saoudite est majoritairement le premier producteur de pétrole depuis 1992, les années 2007, 2009, 2010 et en 2013 c'est la Russie qui enregistre la première place. En 2013 sa production atteint 523,2 millions de tonnes.

Durant le premier semestre 2014, les États-Unis sont devenus le premier producteur d'hydrocarbures liquides (comprenant non seulement le pétrole brut, mais aussi le gaz naturel liquéfié, le gaz de schiste les condensats et les pétroles non conventionnels), passant devant l'Arabie saoudite et la Russie avec 11,27 millions de barils par jour en avril, pratiquement au même niveau du pic de 11,3 Mbbl/j atteint en moyenne en 1970. La figure I.2 représente la répartition de la production mondiale en 2017.



I.2. Répartition de la production mondiale de pétrole en 2017

On remarque que le Vénézuéla ne tient pas son rang en termes de production quand on considère sa part des réserves mondiales, supérieure à celle de l'Arabie Saoudite. Les réserves vénézuéliennes sont toutefois constituées de réserves d'hydrocarbures non conventionnels coûteuses à exploiter, contrairement aux réserves saoudiennes.

Depuis 2002, la demande mondiale de pétrole augmente plus vite que l'offre, due principalement aux hausses brutales de la demande asiatique (Chine, Inde).

La production pétrolière obtenue par produit est :

- 25 % pour les produits légers ;
- 35 % pour les produits moyens ;
- 40 % pour les produits lourds.

I.4. La demande mondiale en produits pétroliers

- 40 % pour les produits légers (essence) ;
- 40 % pour les produits moyens (fioul, gazole) ;
- 20 % pour les produits lourds (cires, bitumes).

Le seul pétrole brut comportant à peu près ces proportions avant raffinage est le brut léger du Sahara algérien, "Saharan Blend". Tous les autres bruts extraits dans le monde contiennent davantage de produits lourds.

Pour passer d'une répartition à une autre, il faut donc convertir en partie les produits lourds en produits légers avant de les mettre sur le marché.

Pour obtenir des produits adaptés aux besoins actuels des consommateurs et des industriels, il existe des unités de production et de conversion spécifiques où sont développées des techniques de raffinage innovantes.

- ✓ Le transport (véhicules, navires, avions) est un secteur extrêmement consommateur en énergie. Dépendant à plus de 98 % des produits pétroliers.
- ✓ Les matières plastiques et une majorité des textiles (fibres de nylons, polyesters, etc.) sont issues de la pétrochimie. Par ailleurs, la pétrochimie permet aussi de produire des détergents, des caoutchoucs, des solvants ou des cosmétiques, des adhésifs ... etc.

I.5. Les hydrocarbures en Algérie

L'Algérie dispose de richesses naturelles considérables et diversifiées, notamment en hydrocarbures. Les réserves prouvées de pétrole de l'Algérie étaient estimées par BP (British Petroleum) à 1,5 milliards de tonnes fin 2014 (12,2 milliards de barils), soit 22 années de production au rythme de 2014. Ces réserves classaient l'Algérie au 17^{ème} rang mondial avec 0,7 % du total mondial.

En 2014, l'Algérie a produit 66,0 Mt (millions de tonnes) de pétrole, soit 1,53 Mb/j (millions de barils par jour), en recul de 20,6 % depuis 2004. Elle se classe au 18^{ème} rang mondial avec 1,6 % de la production mondiale et au 3^{ème} rang en Afrique derrière le Nigeria et l'Angola.

L'Algérie possède plusieurs grands bassins producteurs (quatre selon le découpage choisi ici), de géologies assez comparables :

1. Le **grand erg occidental** (bassin d'Ahnet), qui produit surtout du gaz. **Hassi R'Mel** est le plus grand gisement de gaz d'Afrique avec environ 16 Gbep , il est le cœur de la production de gaz de la **Sonatrach** (compagnie nationale) : en plus de sa propre production, il centralise le gaz des autres régions et est le point de départ des gazoducs d'exportations vers l'Espagne (*via* le Maroc) et l'Italie (*via* la Tunisie).
2. **Gazoduc qui relie l'Espagne** : construit à une longueur de 210 Km, Dans le but d'améliorer la sécurité d'approvisionnement, il constitue la voie la plus économique pour l'approvisionnement en gaz naturel du sud européen pour pouvoir répondre à la demande croissante de gaz naturel.
3. Le **grand Erg oriental**, ou bassin de Berkine, est lui plutôt pétrolier, et a donné plus de 15 Gbbl. On trouve ici le gisement de Hassi Messaoud, plus grand gisement de pétrole d'Afrique, avec quelque 9 Gbbl (initialement) de pétrole de très bonne qualité.
4. Le **bassin d'Illizi**, un peu plus au sud, est principalement gazier.
5. Le **bassin d'In Salah**, dont les importantes réserves de gaz commencent à être développées.

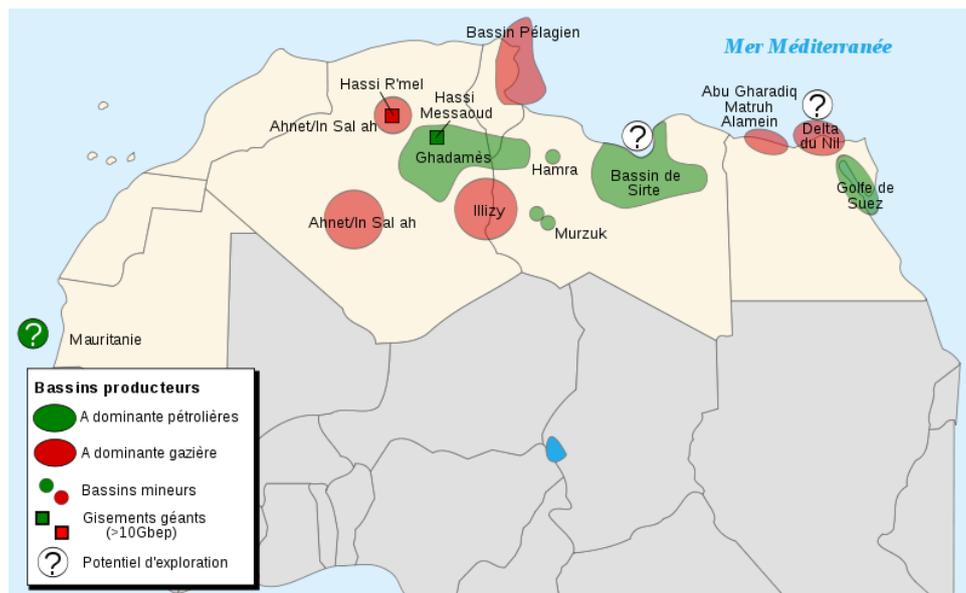
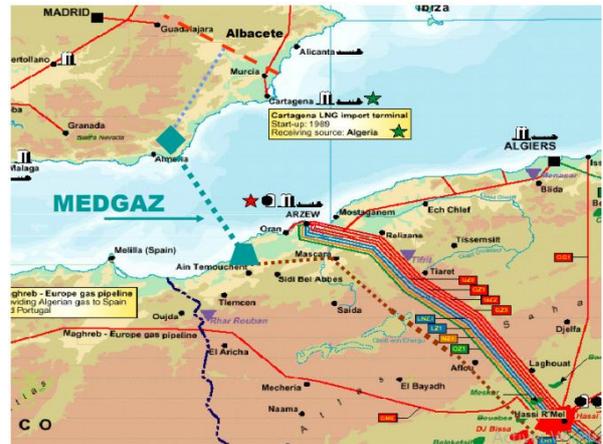


Figure I.3. Carte des bassins producteurs en Afrique du nord.

Concernant le gaz, l'Algérie occupe la 7^{ème} place dans le monde.

Les notations suivantes signifient :

- Mbbl et Gbbl pour 1 million et 1 milliard de barils (1 baril = 159 litres).
- kbbl/j pour 1000 barils par jour de production.
- Gm³ pour milliard de mètres cubes (pour le gaz naturel).
- kbep, Mbep et Gbep pour les « **barils équivalents pétrole** » permettant d'additionner liquides et gaz. L'énergie contenue dans un baril de pétrole équivaut à celle de 170 m³ de gaz. On a donc : 1 Gm³ = 5,9 Mbep.

I.6. Le pétrole ; origine, prospection et production

I.6.1. Formation et accumulation

Le pétrole est un combustible fossile dont la formation date d'environ 600 millions d'années. Il provient de la décomposition d'organismes marins (principalement de plancton) accumulés dans des bassins sédimentaires, au fond des océans et des lacs.

La transformation de la matière organique en pétrole s'échelonne sur des dizaines de millions d'années, en passant par une substance intermédiaire appelée **kérogène**. Le pétrole produit peut ensuite se trouver piégé dans des formations géologiques particulières, appelées « **roches-réservoirs** » constituant les gisements pétrolifères « conventionnels » exploités de nos jours.

La matière organique est issue d'êtres vivants (plancton, végétaux, animaux, etc.). Composée pour l'essentiel de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène, elle forme ce que l'on appelle « la biomasse ». Cette biomasse est généralement détruite par des bactéries mais une faible partie (moins de 1 %) se dépose au fond de milieux aquatiques. Dans cet environnement pauvre en oxygène, la matière organique est en partie préservée. Elle se mélange ensuite à des matières minérales (particules d'argiles ou sables fins), créant ainsi des **boues de sédimentation**. Celles-ci s'accumulent par couches successives sur des dizaines voire des centaines de mètres.

I.6.2. La formation du kérogène

Au début de la sédimentation jusqu'à une profondeur d'environ 1 000 mètres sous le plancher océanique, la matière organique contenue dans les boues de sédimentation subit une transformation sous l'action de bactéries anaérobies (vivant en milieu privé d'oxygène). Elles en extraient l'oxygène et l'azote, aboutissant à la formation de **kérogène**. Il s'agit d'un composé solide disséminé sous la forme de filets au sein des sédiments, contenant surtout du carbone et de l'hydrogène.

I.6.3. La maturation du kérogène en pétrole

Par leurs propres masses et à la suite de leur couverture par de nouveaux dépôts, les couches sédimentaires s'enfoncent naturellement dans la croûte terrestre. Au cours de ce phénomène et au-delà de 1 000 mètres de profondeur sous le plancher océanique, les résidus minéraux des boues de sédimentation se solidifient en une roche relativement imperméable. Appelée « **roche-mère** », cette formation piège le kérogène.

La roche-mère subit également un enfouissement. Le kérogène est donc soumis à des pressions et des températures géothermiques de plus en plus élevées, augmentant d'environ 3°C tous les 100 mètres. À une température supérieure à 60°C, ce qui correspond à un enfouissement d'environ 1 500 à 2 000 mètres, le kérogène subit un craquage thermique, appelé également « **pyrolyse** ». Cette transformation chimique élimine l'azote et l'oxygène résiduels pour laisser de l'eau, du CO₂ et des hydrocarbures, molécules exclusivement composées de carbone et d'hydrogène. Le mélange d'hydrocarbures liquides est appelé **pétrole brut**.

Des hydrocarbures sous forme gazeuse (méthane) sont également générés lors de la transformation du kérogène. La proportion de gaz au sein de la roche-mère s'avère d'autant plus élevée que la durée et la température de transformation du kérogène sont importantes :

- entre 60° et 120°C (entre 2 000 à 3 000 mètres de profondeur), le kérogène produit principalement du pétrole et une faible quantité de gaz ;
- à partir de 120°C (soit 3 000 mètres), la production de pétrole à partir du kérogène devient insignifiante. Les hydrocarbures liquides présents dans la roche-mère sont à leur tour transformés en molécules de gaz sous l'effet de la température et de la pression ;
- au-delà de 150°C (soit un enfouissement supérieur à 4 000 mètres), il ne se forme plus que du gaz.

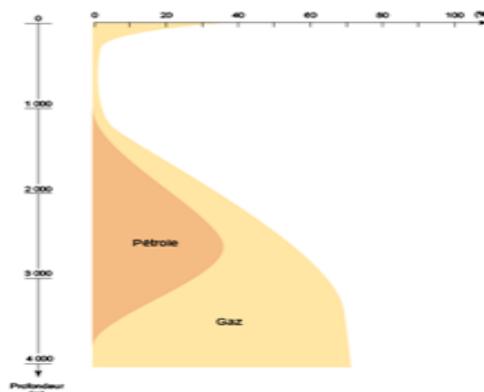


Figure I.4. Types d'hydrocarbures générés à partir du kérogène en fonction de la profondeur d'enfouissement

I.6.4. Formation des gisements de pétrole

Le pétrole est une matière première facilement exploitable lorsqu'il se concentre dans un réservoir par des phénomènes de migration.

Migration primaire

Le pétrole brut est initialement contenu dans la roche-mère, compacte et imperméable. Par un mécanisme encore mal élucidé (certainement lié à une augmentation de pression dans la roche-mère au cours de son enfouissement) l'eau, le pétrole et le gaz issus du kérogène peuvent être expulsés de leur formation d'origine, migrant alors éventuellement vers une future roche-réservoir.

Migration secondaire

De faible densité, le pétrole expulsé (mêlé à de l'eau et du gaz dissous) a tendance à remonter jusqu'à la surface de la Terre. Il s'échappe très lentement à travers les couches sédimentaires perméables qui jouxtent la roche-mère :

- En général, la migration secondaire du pétrole n'est pas arrêtée par un obstacle. Le pétrole finit par atteindre les premiers mètres du sol, où il se solidifie en bitumes. Les combustibles fossiles produits sont alors des pétroles dits « lourds » ou « extra-lourds » et des sables bitumineux. Ils peuvent être utilisés comme des indices de surface pour détecter un bassin sédimentaire susceptible de contenir du pétrole.

- Parfois, la migration du pétrole brut vers la surface est empêchée par une formation géologique imperméable, comme une couche de sel par exemple, appelée « roche-couverture » (également qualifiée de « roche imperméable »). Une accumulation de pétrole associée à de l'eau et du gaz se forme dans la couche perméable sous-jacente créant ainsi une roche-réservoir en dessous de la roche-couverture. Dans ce réservoir poreux, le gaz s'accumule au-dessus du pétrole brut, lequel se retrouve au-dessus de l'eau en raison des densités respectives de ces produits (le gaz naturel est plus léger que le pétrole, lui-même plus léger que l'eau).

Seule une faible quantité de pétrole brut est concentrée dans les roches-réservoirs. En effet, 10 à 40% des hydrocarbures restent piégés dans la roche-mère, de manière disséminée. Le pétrole de roche-mère est alors plus connu sous le nom d'« **huile de schiste** » ou de « **pétrole de schiste** ». Moins facile à extraire que le pétrole sous forme de gisements, il requiert des techniques d'exploitation particulières comme **la fracturation hydraulique**.

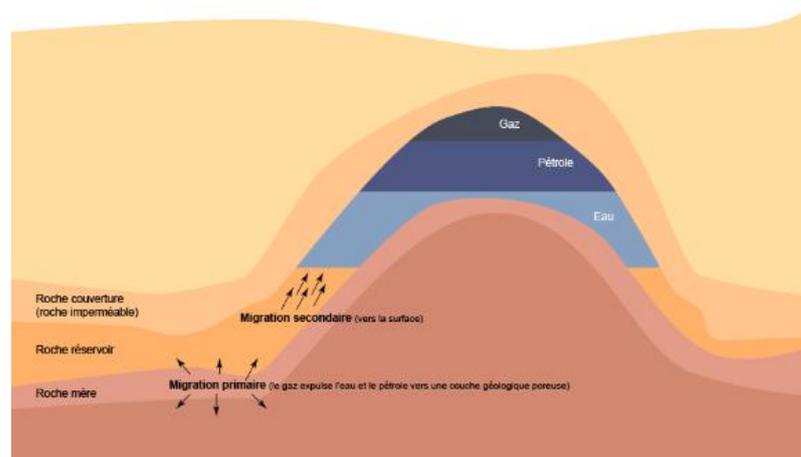


Figure I.5. Migrations primaire et secondaire du pétrole conduisant à la formation d'un gisement

I.7. Les différents « pièges à pétrole »

L'existence de réservoirs imprégnés d'hydrocarbures liquides et/ ou gazeux indique la présence de « pièges » capable d'avoir stoppé ces hydrocarbures dans leur « migration ».

Un **piège** est l'association d'une roche poreuse susceptible de contenir l'hydrocarbure (le réservoir) et d'une barrière de perméabilité sus-jacente à cette roche susceptible d'entraver cette migration vers le haut (la « couverture » ou caprock). Usuellement, le caprock est constitué de sel gemme, d'anhydrite ou d'argile, le réservoir pouvant être constitué pour sa part de grès ou de calcaires.

L'ensemble roche-réservoir/roche-couverture forme une structure dite de « piège à pétrole ». Plusieurs types de pièges sont décrits, principalement en fonction de la déformation des roches au cours de phénomènes géologiques.

Pièges structuraux

- Le plus courant est le piège **anticlinal**, structure où les roches ont été plissées en forme de voûte par les mouvements terrestres. Pour le géologue, la présence d'un piège anticlinal est un indice en faveur de la présence de gisements. En effet, environ 80% des gisements de pétrole sont de ce type.
- Lors de la création d'une **faille**, un bloc terrestre peut également glisser vers le haut ou vers le bas au niveau de la cassure. Une couche imperméable peut alors venir obstruer une couche perméable et arrêter le pétrole dans sa migration.

Pièges stratigraphiques

- Les **dômes de sel (appelés diapirs)** sont des masses de sel formées en profondeur qui remontent sous l'effet de la température et de la pression. En s'élevant, elles traversent des couches perméables et subdivisent les réserves de pétrole. En surplombant les roches-réservoirs, les dômes de sel imperméables constituent des roches-couvertures.

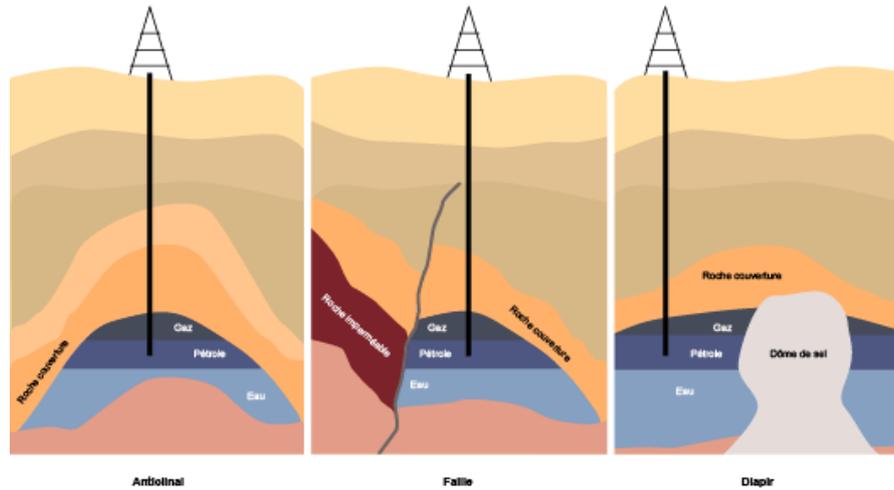


Figure I.6. Principaux types de pièges à pétrole.

Les mouvements terrestres sont susceptibles de modifier les gisements formés. Le pétrole peut être enfoui plus profondément : il subit alors à nouveau un craquage thermique et donne alors un gisement de gaz naturel. Les gisements de pétrole peuvent également avoir des fuites. Dans cette situation, le pétrole migre vers la surface ou vers un autre piège.

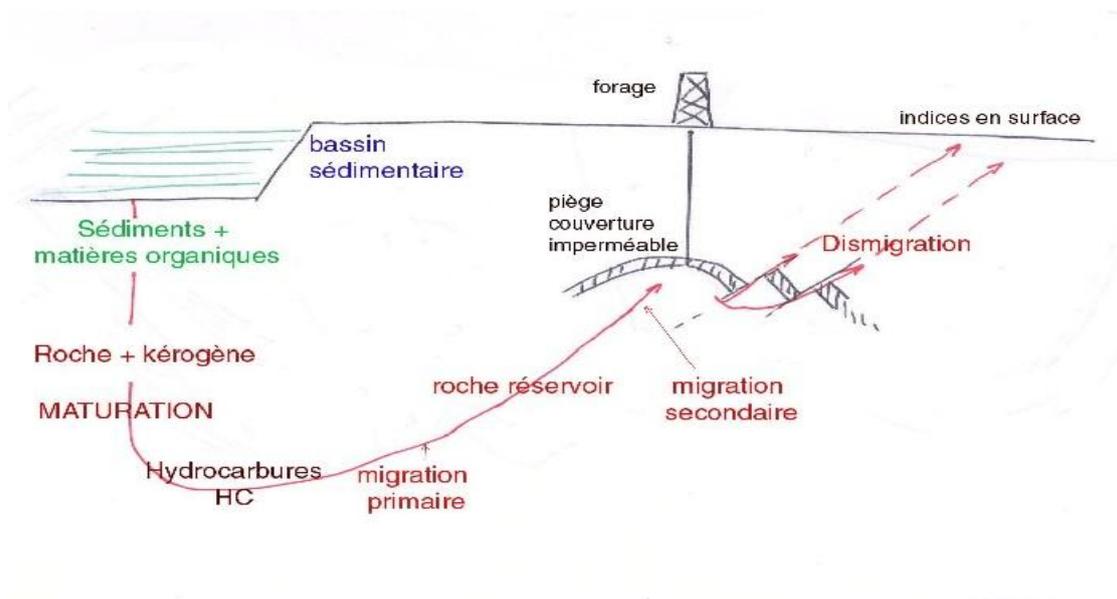


Figure I.7. Schéma général de la production du pétrole

I.8. Classification du pétrole

Tout processus de formation est unique : chaque gisement de pétrole contient un mélange d'hydrocarbures qui le caractérise selon l'histoire géologique de la zone où il s'est développé. La provenance géographique est donc un des critères de classification du pétrole (Golfe Persique, mer du Nord, Venezuela, Nigéria, etc.). Toutefois, pour établir des comparaisons entre différents sites, d'autres critères existent. Les plus importants sont les spécifications pétrolières telles que la densité, la viscosité, la teneur en soufre et leurs proportions en différentes classes d'hydrocarbures.

I.8.1. Densité API (conçue par American Petroleum Institute) c'est une échelle permettant d'exprimer la densité du pétrole brut, en degrés API ($^{\circ}$ API), calculée à partir de la densité, par la formule suivante :

$$\text{Densité API} = (141,5/\text{densité à } 60^{\circ}\text{F (15,5}^{\circ}\text{C)}) - 131,5.$$

À titre de comparaison, l'eau, dont la densité est de 1, a une densité API de 10° API. Plus un brut est léger, plus sa densité est faible, plus sa densité API est élevée. La plupart des bruts extraits ont des densités API comprises entre 20° (très lourd) et 60° (très léger).

On parle généralement de brut lourd pour moins de 20° API, moyen dans les 20 à 30° API et léger au-delà, mais ces bornes varient selon les pays. Les pétroles les plus légers sont les plus convoités par les raffineurs, car ils donnent directement beaucoup de coupes légères de grande valeur (diesel, essence, naphta). À l'inverse, les pétroles lourds donnent plus de produits, tels que des bitumes et du fioul résiduel, qu'il faut soit vendre tels quels à bas prix, soit convertir en coupes plus légères, notamment par hydrocraquage (ajout d'hydrogène).

I.8.2. La teneur en soufre varie considérablement d'un gisement à l'autre et donc d'un mélange commercial à l'autre, de 0,03 % à quelque 5 % en masse. Le soufre est un polluant que les raffineurs doivent retirer, il diminue donc la valeur du brut, il cause le problème de corrosion. On place en général à 1,5 % de soufre la limite entre pétrole « doux » et « acide ».

Un brut peut être :

- TBTS (très basse teneur en soufre),
- BTS (basse teneur en soufre),
- MTS (moyenne teneur en soufre),
- HTS (haute teneur en soufre)
- THTS (très haute teneur en soufre)

I.8.3. La viscosité, quatre types de gisements sont définis (léger, moyen, lourd ou extra-lourd et bitume). Plus le pétrole brut est visqueux, plus il est « lourd » :

- **Les gisements de pétrole léger** : l'aspect du pétrole brut se rapproche de celui du gazole. Les gisements sahariens présentent cette caractéristique ;
 - **Les gisements de pétrole moyen** : la viscosité du pétrole brut est intermédiaire entre le pétrole léger et le pétrole lourd. Il s'agit par exemple des gisements du Moyen-Orient ;
 - **Les gisements de pétrole lourd ou extra-lourd** : le pétrole brut ne coule pratiquement pas à température ambiante. Les gisements d'Amérique du sud en sont un exemple ;
 - **Les gisements de bitume** : le pétrole brut est très visqueux voire solide à température ambiante. Les principales réserves de ce type se trouvent au Canada.
-
- Le mélange d'hydrocarbures comprend des chaînes carbonées linéaires plus ou moins longues, ainsi que des chaînes carbonées cycliques naphthéniques ou aromatiques. Il est aussi possible de distinguer les différents types de pétrole selon leurs proportions en différentes classes d'hydrocarbures. Le pétrole est alors paraffinique, naphthénique ou aromatique :
 - À prédominance **paraffinique** : les hydrocarbures linéaires sont les plus abondants ; ces bruts sont les plus recherchés car ils donnent directement une grande proportion de produits légers comme l'essence et le gazole ;
 - À prédominance **naphthénique** : avec beaucoup d'hydrocarbures à cycle saturé ;
 - À prédominance **aromatique** : les hydrocarbures présentant un cycle carboné insaturé (liaisons doubles) sont plus abondants.

I.9. Exploration Pétrolière

Compte tenu de coûts et d'enjeux pharaoniques, l'exploitation du pétrole ne se fait pas au hasard, et la présence de pétrole ne garantit pas son exploitation. Afin de trouver du pétrole dit "exploitable", il faut d'abord localiser un piège, puis déterminer la quantité de pétrole disponible : on se demande alors si forer un puits pour l'extraire serait **rentable**.

Il faut ainsi éviter tous forages inutiles, et repérer du mieux possible les endroits du sous-sol contenant potentiellement du pétrole : c'est l'**exploration pétrolière**.

La première étape consiste à **identifier les zones potentiellement pétrolifères** en menant des études géologiques. Il faut ensuite procéder à des **études géophysiques** indispensables, qui permettent d'identifier les zones où il y a de fortes chances de trouver du pétrole.

Ces études ne garantissent en rien la présence de pétrole, la **vérification des hypothèses** s'impose avant de procéder au forage.

I.9.1. Lancement par la procédure d'appel d'offres

Tout commence en général par un appel d'offres international, lancé par l'Etat d'un pays qui souhaitera valoriser au mieux les richesses de son sous-sol, donc de sélectionner les compagnies pétrolières qui lui présenteront les meilleures conditions.

La compagnie retenue – seule ou en groupe avec d'autres – disposera d'une licence d'exploration, qu'elle utilisera dans les années suivantes.

I.9.2. Localisation d'un possible gisement d'hydrocarbures

Les chercheurs et ingénieurs disposent dans la plupart des cas de données géologiques régionales qui leur permettent d'avoir une première approche sur le potentiel pétrolier et gazier de la zone étudiée. Mais ces documents ne suffisent plus pour localiser ces futurs gisements, qu'on appelle des « **prospects** ». Ceux qui pouvaient être détectés par une observation directe de la surface terrestre ont pour la plupart été forés dans la première moitié du XX^e siècle. Les prospects d'aujourd'hui sont masqués par des dépôts sédimentaires récents dont les déformations de surface n'ont rien à voir avec celles du sous-sol plus profond. De plus, dans les zones sous-marines, l'observation de surface est impossible.

L'exploration des sous-sols au moyen de la **sismique de réflexion**

Il faut donc avoir recours à une technique spécifique, la « sismique de réflexion », inventée dans les années 30 et améliorée au fil des années. Une opération d'acquisition de données qui se déroule de la façon suivante :

- On envoie d'abord des ondes sismiques de nature vibratoire dans le sous-sol, générées par des camions-vibreurs, depuis lesquels on laisse tomber régulièrement au sol une masse très lourde, ou par le déclenchement d'une explosion ou encore, en mer, par un « canon à air ».
- Chaque fois que les vibrations effectuées en surface rencontrent une couche rocheuse, une partie du train d'ondes est réfléchi, comme sur un miroir, jusqu'à la surface tandis qu'une autre partie est réfractée et continue sa progression vers de nouvelles couches plus profondes.
- A chaque changement de type de roche, la vitesse de propagation du train d'ondes est modifiée et, grâce à des récepteurs très sensibles, appelés **géophones**, on enregistre les retours successifs de ces ondes en surface. En mer, l'enregistrement sismique se fait à partir d'un bateau entraînant derrière lui un chapelet de récepteurs flottants appelés **hydrophones**. L'opération est plus facile car il n'y a aucun obstacle naturel : on peut ainsi placer et déplacer sans entraves les émetteurs et les récepteurs d'ondes.

L'opération est répétée de nombreuses fois en déplaçant à chaque fois l'émetteur des vibrations.

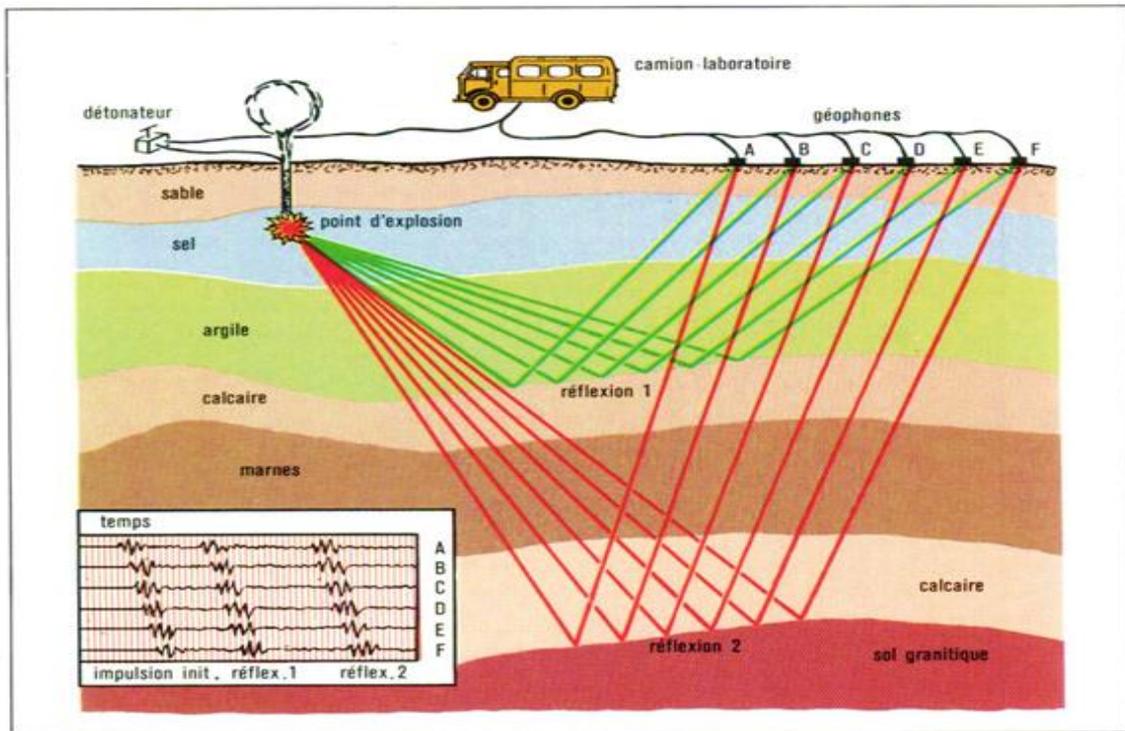


Figure I.8. Exploration par la méthode de la sismique de réflexion

- **Les difficultés d'interprétation**

Toutefois, l'imagerie sismique est imparfaite et jamais fiable à 100 %.

Des terrains de consistance molle ou hétérogène, très souvent situés en surface, génèrent des altérations du train d'ondes à son origine qu'il est difficile de corriger. Plus grande est la profondeur, plus les ondes réfléchies par les couches géologiques s'affaiblissent. Dans les zones peu forées, les vitesses de propagation sont mal connues et les hypothèses que l'on fait ne sont pas vérifiées.

Il en résulte parfois des calculs erronés qui peuvent produire des images ne correspondant pas à la réalité, sortes de « mirages », et des erreurs dans les cartes représentant les profondeurs. Seul le **forage** peut confirmer ou non une découverte.

I.9.3. La difficile décision de lancer un forage

Un forage d'exploration coûte au minimum **3 à 4 millions d'euros** à terre (dix fois plus environ en mer) et le taux moyen de réussite est estimé à **1 sur 3**. Les investissements sont assurés à 100 % par les compagnies : si le forage aboutit à la découverte d'hydrocarbures

exploitables, la production remboursera l'investissement, mais s'il ne révèle finalement aucune réserve exploitable, la compagnie perdra l'argent engagé.

C'est pourquoi, à ce stade, les économistes entrent en jeu, pour calculer la valeur du gisement potentiel en intégrant des données comme les cours du pétrole ou les conditions fiscales dans le pays concerné. Si cette simulation est négative, le prospect ne sera pas foré.

Lorsque les géologues ont localisé des prospects, ils doivent répondre à trois questions fondamentales :

- ✓ Quelle est la probabilité de découvrir ces volumes ?
- ✓ Quelle est la nature des hydrocarbures attendus (pétrole, gaz ou les deux) ?
- ✓ À combien estime-t-on les quantités d'hydrocarbures présentes dans le prospect et surtout quels pourront être les volumes récupérables ?

De la réponse à ces trois questions dépendra la décision de forer. Les experts évaluent l'ensemble des éléments d'appréciation pour obtenir une connaissance du sous-sol la plus fiable possible.

D'abord, l'interprétation de la sismique conduit à réaliser à l'échelle locale des coupes géologiques, des images en volume et des cartes en profondeur des différentes couches géologiques. Ces documents permettent la définition aussi précise que possible du volume global du « piège », c'est-à-dire de l'espace qui pourrait contenir les hydrocarbures accumulés.

Ensuite, l'examen du contexte géologique régional va être utile. En étudiant la sédimentologie régionale, c'est-à-dire les conditions de dépôt des roches dans le temps et dans l'espace, les géologues peuvent émettre des hypothèses sur les roches réservoirs qui vont contenir les hydrocarbures, les roches couvertures qui vont empêcher leur remontée vers la surface et les roches mères à l'origine de leur genèse.

Enfin, les études des résultats de tous les forages voisins (succès comme échecs) et l'évaluation des gisements en production de la région permettent, avec un raisonnement par analogie, d'obtenir une meilleure appréciation des probabilités de découverte, d'anticiper la nature des hydrocarbures à découvrir dans les prospects, la productivité des puits en cas de découverte et le comportement au cours du temps.

I.9.4. Forage d'exploration

Les forages permettent de savoir si les prospects contiennent du pétrole ou du gaz. Ces prospects peuvent être enfouis à des profondeurs très variables, de quelques centaines de mètres jusqu'à 6000 m. Pour les atteindre, on creuse par étapes un trou de diamètre décroissant avec la profondeur. Le forage nécessite d'installer un derrick, qui sert de support aux tiges de forage. À l'extrémité de la première tige de forage se trouve le trépan qui joue le rôle d'une énorme perceuse. Le trépan broie la formation en appuyant sur la roche (broyage par poinçonnement) et en tournant à grande vitesse (broyage par rotation). Au fur et à mesure que l'on s'enfonce dans le sous-sol, on ajoute de nouvelles tiges de forage en les vissant aux précédentes. Cet ensemble constitue le train de tiges.

Les trous successifs sont immédiatement consolidés par un cuvelage en acier, qui est cimenté pour assurer la cohésion entre le terrain et le tube. Cette succession de couches de ciment et d'acier permet d'assurer l'intégrité du forage et de protéger les nappes phréatiques traversées.

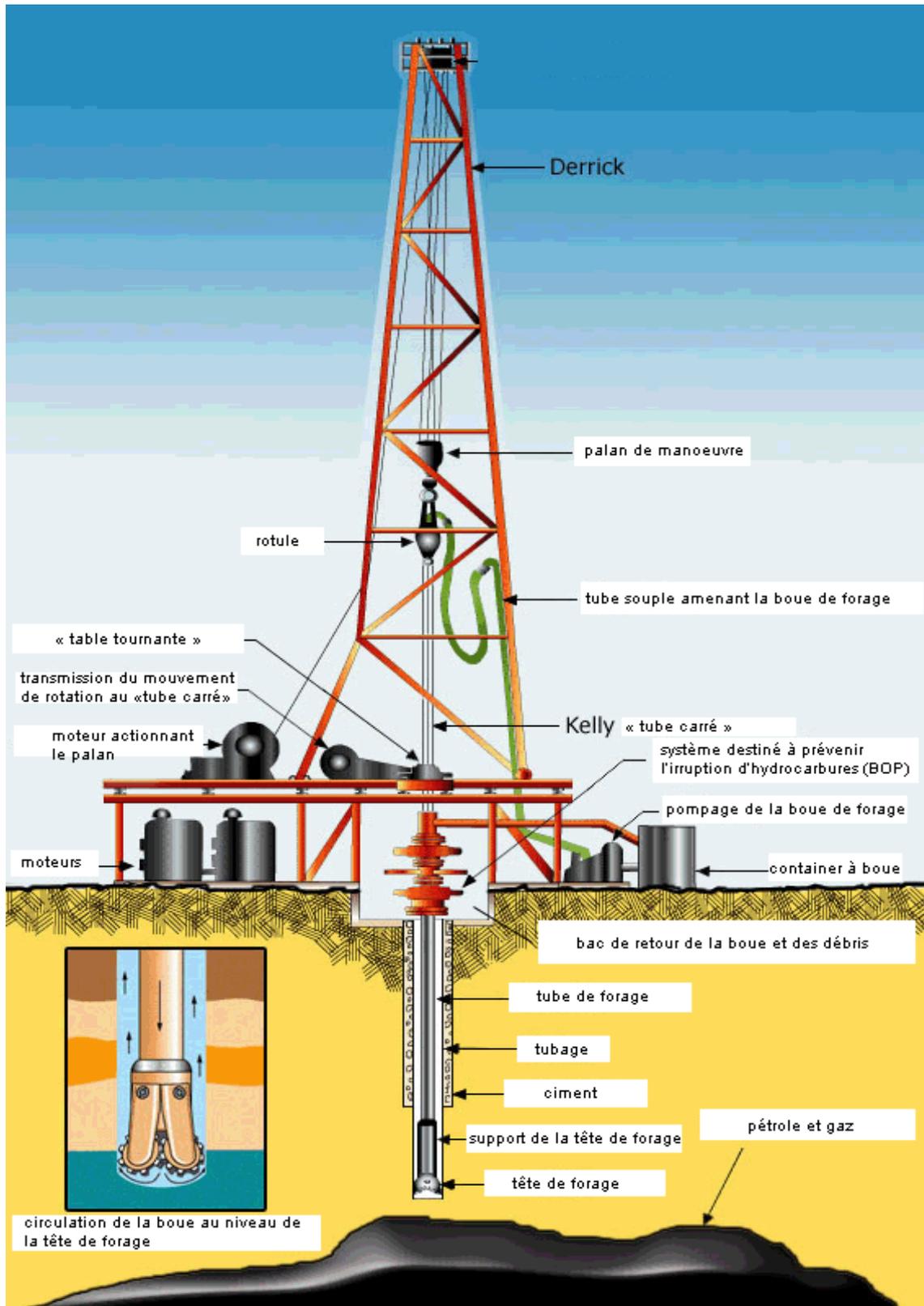


Figure I.9. Schéma de fonctionnement d'un Derrick terrestre.

❖ La boue de forage, un élément essentiel

Pendant que l'on creuse le trou, on y injecte en permanence de la boue de forage soigneusement élaborée. Il s'agit d'un mélange d'eau et de particules argileuses solides, densifié, homogénéisé et stabilisé grâce à différents produits chimiques. Sa composition peut varier en fonction des roches traversées et de la pression dans les réservoirs traversés. Indispensable au bon déroulement du forage, elle doit être parfaitement préparée et sa densité doit être contrôlée en permanence. Trop lourde, elle risque de pénétrer dans les réservoirs qu'elle rencontre parce que la pression y est plus faible que dans le trou. Si la boue est trop légère, elle risque de provoquer une éruption incontrôlable et dangereuse.

Un spécialiste veille donc constamment aux caractéristiques de la boue et doit se montrer très réactif pour en modifier la composition le plus vite possible en cas de problème.

La boue de forage a plusieurs fonctions :

- ✓ Elle refroidit l'outil de forage et évite sa surchauffe en circulant en permanence dans le trou;
- ✓ Elle contribue à attaquer la roche et à nettoyer le fond du puits des débris qui s'y accumuleraient;
- ✓ Elle ramène à la surface les fragments de roche (déblais) qui sont examinés afin de déterminer la nature des roches et d'y déceler d'éventuelles traces d'hydrocarbures ;
- ✓ Elle fournit une contre-pression qui stabilise les parois du trou ;
- ✓ Elle permet d'équilibrer la pression dans le trou avec celle dans les roches réservoirs traversées, prévenant ainsi des venues ou de dangereuses éruptions d'eau, de pétrole ou de gaz provenant de ces réservoirs.

Un circuit fermé permet de recycler la majeure partie de boue utilisée. Elle est mélangée et conservée dans un bassin, acheminée par la **colonne d'injection de boue**, vers la **tête d'injection** qui la propulse dans le train de tiges. Elle descend alors jusqu'au fond du puits et "traverse" le trépan grâce à des trous percés dans celui-ci et se retrouve dans les débris. Sous l'effet de la pression, la boue remonte entre les parois du puits et le train de tiges, emportant avec elle les débris arrachés. Une fois à la surface, une conduite d'aspiration attire la boue jusqu'à un tamis vibrant qui sépare les débris de la boue, ensuite renvoyée dans le bassin de décantation. Et ainsi de suite.

Le forage permet de lever ou de réduire de nombreuses incertitudes sur le prospect, sur la présence ou non d'hydrocarbures, sa nature et les volumes des réserves, mais les

interrogations peuvent subsister sur la rentabilité, sur la forme du gisement et sur l'homogénéité de ses caractéristiques. Il est donc nécessaire de forer plusieurs puits en divers emplacements du gisement, pour mieux délimiter celui-ci et pouvoir choisir les meilleurs emplacements pour les futurs puits de production. Ces puits complémentaires constituent le programme d'appréciation, au terme duquel on décidera d'exploiter le gisement ou de l'abandonner.

❖ De nombreuses observations et mesures pendant le forage

L'objectif d'un forage est de confirmer la présence d'hydrocarbures (pétrole et/ou gaz) dans un prospect. Cette détection peut se faire en continu par diverses méthodes qualitatives et quantitatives, qui vont de l'observation directe des déblais de forage à des mesures plus sophistiquées.

1) Les méthodes dites « directes »

Pendant le forage d'un site, les géologues disposent de plusieurs techniques, dites « directes », pour détecter la présence d'hydrocarbures :

- **L'analyse du fond gazeux :** Lors du forage, de petites quantités de gaz méthane sont libérées en permanence : c'est le fond gazeux, dissous dans la boue de forage. Celui-ci est analysé pendant toute la durée de l'opération. S'il est stable ou si la quantité de gaz libéré reste proportionnelle à la vitesse d'avancement du forage, rien n'indique la présence d'une quelconque accumulation d'hydrocarbures ; si sa valeur augmente régulièrement ou brusquement, cela signifie que le forage s'approche ou est peut-être déjà entré dans un réservoir à hydrocarbures.
- **L'examen des déblais de forage :** Ce sont les morceaux de roche broyée qui remontent avec la boue pendant le forage. Les géologues les récupèrent sur des tamis vibrants, les lavent de la boue qui les imprègne. Les déblais passent ensuite sous une lampe à rayons ultraviolets, s'ils émettent une fluorescence de couleur blanche, jaune ou orangée, c'est que les déblais contiennent des hydrocarbures.
- **Le carottage :** Si les géologues estiment que l'outil de forage vient d'entrer dans un réservoir, ils peuvent décider de réaliser un carottage. On remonte alors le train de tiges et on remplace l'outil de forage par un carottier. Cet outil creux, de forme cylindrique et d'une longueur de 9, 18 ou 27 mètres, découpe la roche en douceur sans la broyer. On peut ainsi remonter à la surface un cylindre d'échantillon rocheux, la carotte, analysée pour définir si elle contient du pétrole ou du gaz. Ces carottes sont très utiles pour déterminer les caractéristiques de la roche-réservoir et calibrer les diagraphies différées.

- **Le test de formation** : Il consiste à isoler une portion du trou libre ou tubé et perforé dans laquelle on abaisse la pression, ce qui provoque la venue du fluide contenu dans le réservoir testé. On peut ainsi ensuite récupérer des échantillons de ces fluides pour les analyser.

2) Les mesures indirectes ou « logs »

Les méthodes directes ne donnent pas d'indications quantitatives suffisantes sur les hydrocarbures présents dans la roche, ni sur les caractéristiques physiques du réservoir, qui sont des éléments essentiels pour calculer l'exploitabilité du gisement. Pour mesurer ces paramètres, on a recours à des méthodes d'exploration dites « indirectes ».

Elles constituent ce qu'on appelle les « **diagraphies différées** » ou « logs ». Il s'agit de mesures réalisées après chaque phase du forage et avant la pose du tubage.

Une **diagraphie** consiste à mesurer, à l'aide de différentes sondes (électriques, nucléaire, sonique,...) les caractéristiques des roches traversées lors d'un forage. D'une manière générale, on appelle diagraphie tout enregistrement d'une caractéristique d'une formation géologique traversée par un sondage en fonction de la profondeur.

L'interprétation de ces mesures (**diagraphies géologiques**) permet notamment de connaître :

- La nature des roches traversées (lithologie) ;
- La porosité des roches réservoirs, c'est-à-dire la proportion d'espace vide au sein de ces roches. Cette information est primordiale car ce sont les interstices du réservoir qui abritent le pétrole et le gaz ;
- Résistivité des roches (liée à la présence des hydrocarbures);
- Perméabilité des roches (Un milieu poreux ne permet le déplacement des fluides que dans la mesure où ses pores sont liés entre eux);
- La saturation des roches réservoirs traversées, c'est-à-dire la proportion relative d'eau et d'hydrocarbures présents dans le réservoir (il y a toujours une certaine quantité d'eau résiduelle dans un réservoir à hydrocarbures) ;
- La radioactivité naturelle de la roche (Les eaux de formation des réservoirs de pétrole et de gaz contiennent sous forme dissoute une certaine concentration en radium (Ra^{226} et Ra^{228}) et ses produits de désintégration.), indice de la qualité de certains réservoirs.

Tous ces éléments sont essentiels pour calculer l'exploitabilité du gisement et donc prendre la décision de lancer la production.

Références Bibliographiques

Abdol HR, Kassim WMS, Hishir A, El-Jawashi SAS. Risk assessment and remediation suggestion of impacted soil by produced water associated with oil production. *Environ Monit Assess*, 2008 : 145(1-3) ; 95–102

Al-Khaledi S, Waheed F. Execution of brownfield projects. In: Society of Petroleum Engineers – 14th Abu Dhabi, international petroleum exhibition and conference, ADIPEC, 2010 : 2 ; 1327–1333.

Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants Vol 1 3rd Edition Houston, 1995.

Aycaguer AC, Lev-On M, Winer AM. Reducing carbon dioxide emissions with enhanced oil recovery projects: a life cycle assessment approach. *Energ Fuels* 2001 : 15(2) ; 303–308

Chauvel A, Lefebvre G. Petrochemical Processes : Technical and Economic Characteristics, Institut Français du pétrole Publications, Edition Technip, 1989.

Colombano S, Saada A, Victore E, Guerin V, Zornig C. Nature des produits pétroliers et origines du vieillissement : tentative de l'identification de la source via la prise en compte des impacts et l'analyse de l'âge approximatif des déversements, 2014.

Cramer R, Griffiths N, Kinghorn P, Schotanus D, Brutz J, Mueller K. Virtual measurement value during start-up of major offshore projects. In: Society of Petroleum Engineers – international petroleum technology conference 2012, IPTC, 2012 : 2 ; 996–1005.

El-Reedy MA. New project management approach for offshore facilities rehabilitation projects. In: Society of Petroleum Engineers – Abu Dhabi international petroleum exhibition and conference 2012, ADIPEC 2012 – sustainable energy growth: people, responsibility, and innovation, 2012 : 1 ; 558–69.

Handbook of Petroleum Product Analysis; 2nd Edition ,JAMES G. SPEIGHT, PhD, DSc CD & W Inc.,Laramie, WY, USA

Harte AM. A coupled temperature–displacement model for predicting the long-term, performance of offshore pipeline insulation systems. *J Mater Processing Technol*, 2004 : 155-6 ; 1242–1246.

IChemE Institution of Chemical Engineers, BP Process Safety Series Hazards of Oil Refining Distillation Units, 2008.

Jakobsen P, Peck G, Snow E () Electrical power system challenges during the expansion of offshore oil & gas facilities. In: Petroleum and chemical industry conference Europe conference proceedings, PCIC EUROPE, art. 2012, N° 6243263.

Karbassi AR, Abbasspour M, Sekhavatjou MS, Ziviyar F, Saeedi M. Potential for reducing air pollution from oil refineries. *Environ Monit Assess*, 2008 : 145(1–3) ; 159–166

Kayode Coker A. Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants, Fourth Edition, volume 1 Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier, 2007.

Liu G, Zhang G, Zhang Y. Study on the hot oil pipeline's cooling process. *Adv Mater Res*, 2012 : 433–40 ; 4396–4400.

Martino G. Réformage catalytique. In: Leprince P (ed) *Le raffinage du pétrole, tome 3, Procédés de transformation*, Technip, 1998 : 105–173

UK Health & Safety Executive research report 205/1999 Selection Criteria For The Remote Isolation Of Hazardous Inventories, 1999.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Profile of Petroleum Refining Industry. Office of Enforcement and Compliance Assurance, United States, 1995.

Chapitre II

Exploration du gaz naturel

Le gaz naturel est aujourd'hui la troisième ressource énergétique du monde, après le pétrole et le charbon, et représente 21 % de la consommation énergétique totale. Le gaz naturel est un combustible fossile au même titre que le pétrole et le charbon. Les conditions géologiques permettant la formation souterraine de gisements gaziers font que le gaz est presque toujours découvert au cours de campagnes d'exploration pétrolière. 37 % du gaz consommé est utilisé à des fins de chauffage et de production d'électricité, 26 % par des utilisateurs résidentiels et commerciaux et 24 % par les industriels. « Malgré des prix en hausse, après 2010, le gaz naturel demeurera le combustible le plus avantageux pour les nouvelles centrales dans la plupart des pays du monde, car il est le combustible de prédilection des centrales à gaz à cycle combiné (CGCC) à hautes performances. Le gaz naturel dispose d'avantages écologiques, comparé aux autres combustibles fossiles, avec notamment une teneur moins élevée en gaz carbonique et moins d'émissions de gaz nocifs ».

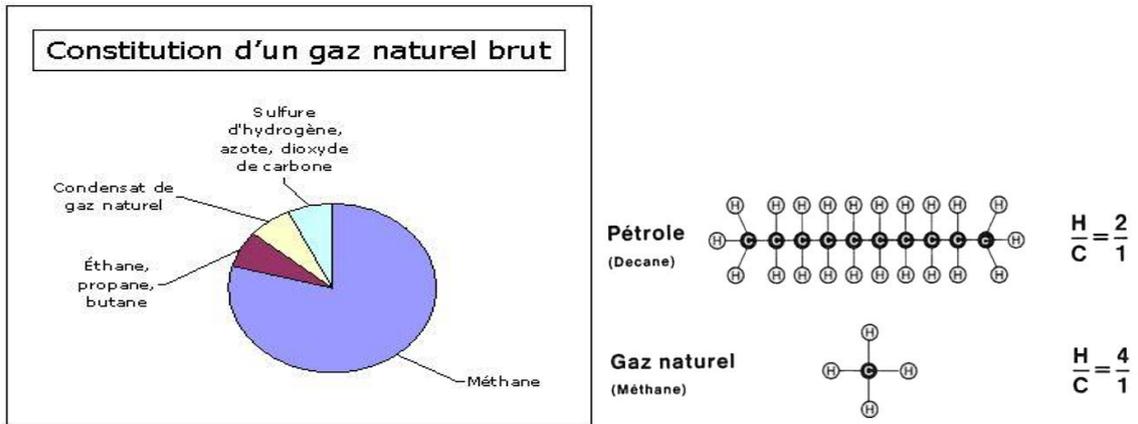
Le gaz naturel a su trouver sa place dans les utilisations domestiques et industrielles. Cependant, sous certaines conditions économiques, il pourrait partiellement et momentanément, se substituer au pétrole dans les transports sous sa forme de carburant synthétique. Le gaz naturel représente plus de 20 % de la consommation énergétique globale, le pétrole pour sa part en représentant 34 %. La demande mondiale en gaz naturel a augmenté de 2,9 % par an en moyenne ces dix dernières années présentant ainsi une croissance sensiblement plus rapide que celle de l'énergie et du pétrole qui n'ont cru respectivement sur la même période que de 2,4 % et de 1,4 %. La croissance de la consommation gazière est liée en grande partie à son développement dans le secteur de la production d'électricité.

II.1. Définition

Le gaz naturel est un combustible fossile présent naturellement sous forme gazeuse dans les roches poreuses du sous-sol. Utilisé comme source d'énergie, le gaz est composé d'hydrocarbures : principalement du **méthane** (CH_4) à 90% mais aussi du **propane** (C_3H_8) à 5%, du **butane** (C_4H_{10}), de l'**éthane** (C_2H_6) et du **pentane** (C_5H_{12}), ces derniers représentent 5%.

Le gaz naturel est **la moins polluante des énergies fossiles**. Sa combustion dégage essentiellement de la vapeur d'eau et du CO_2 . Ni fumée, ni particules ! En moyenne, le gaz naturel émet 25 % de gaz carbonique de moins que le fioul et 50 % de moins que le charbon.

Ces chiffres font du gaz naturel un **combustible propre**, adapté aussi bien à une utilisation industrielle qu'à un environnement domestique.



II.2. Différents types de gaz

Selon la profondeur, les types de gisements, la difficulté d'extraction et de sa mise en exploitation le gaz peut être : **Conventionnel ou non conventionnel**

Le gaz conventionnel est piégé dans un gisement facile d'accès ; le taux de récupération des ressources de 80%, il est composé de gaz thermogénique et biogénique (définis plus loin).

Le gaz non conventionnel est difficile à extraire ; Taux de récupération de 20% ; Ils représentent d'importantes réserves souterraines ; L'exploitation demeure complexe et coûteuse.

Remarque : Le gaz naturel non conventionnel est chimiquement identique au gaz naturel conventionnel. Il est appelé « non conventionnel » car la géologie du sol dans lequel il se trouve nécessite l'utilisation de techniques spécifiques.

II.2.1. Gaz conventionnel « non associé » se décompose en gaz thermogénique et gaz biogénique.

C'est la forme la plus exploitée de gaz naturel. Son processus de formation est similaire à celui du pétrole. On distingue le gaz **thermogénique** primaire, issu directement de la pyrolyse du kérogène, et le gaz thermogénique secondaire, formé par la pyrolyse du pétrole. Le gaz thermogénique comprend, outre le méthane, un taux variable d'hydrocarbures plus lourds, pouvant aller jusqu'à l'heptane (C₇H₁₆). On peut y trouver aussi du dioxyde de carbone (CO₂), du sulfure d'hydrogène (H₂S), et parfois de l'azote (N₂) et de petites quantités d'hélium (He), mercure (Hg) et argon (Ar). C'est principalement ce type de gaz conventionnel non associé qui alimente le marché international du gaz naturel.

II.2.2. Gaz non conventionnels :

Les gisements dits « **non conventionnels** » dont l'importance devient croissante en termes de réserve et de localisation géographique, peuvent être classés comme suit :

1. Les **Tight Gases** se trouvent dans des roches compactées très peu poreuses et perméables qui nécessitent une fracturation hydraulique de la roche préalable à la production.
2. Les **Shale Gases** se trouvent dans des roches à grains fins qui sont dominées par des argiles où le gaz est adsorbé, soit contenu dans la porosité des argiles, et dans le réseau naturel de fractures de la roche-réservoir. Aux États-Unis, 45 % de la production de gaz est de type non conventionnel.
3. Le **Coalbed Methane** est récupéré à partir du **charbon**, par désorption en pression, selon trois voies : drainage dans les mines existantes, extraction dans les mines abandonnées et exploitation par forage des couches de charbon non exploitées, par production préalable de l'eau interstitielle.

II.2.3. Gaz biogénique

Le gaz biogénique appartient à la catégorie des **gaz conventionnels**. Il est issu de la fermentation par des bactéries de sédiments organiques. C'est un combustible fossile mais dont le cycle de formation est relativement rapide. Il est donc plus facilement renouvelable que les autres énergies fossiles. Les gisements biogéniques sont en général petits et situés à faible profondeur. Ils représentent environ 20 % des réserves connues de gaz conventionnel. Le gaz biogénique a moins de valeur par mètre cube que le gaz thermogénique, car il contient une part non négligeable de gaz non combustibles (notamment du dioxyde de carbone) et ne fournit pas d'hydrocarbures plus lourds que le méthane. Les gisements de gaz biogéniques sont situés à faible profondeur et peuvent être exploités sans difficulté majeure.

Comment se forme le gaz biogénique ?

Le gaz biogénique est issu de la **fermentation par des bactéries de la matière organique** naturellement présente dans les sédiments. Ces bactéries sont appelées **méthagènes**. Elles vivent dans des environnements sans oxygène, non loin de la surface de la terre. Lorsqu'elles décomposent la matière organique, les bactéries libèrent du **méthane** qui, le plus souvent, s'échappe dans l'atmosphère. Il peut arriver cependant que ce gaz soit emprisonné dans une poche sous-terrainne. Il s'y accumule et devient alors une ressource exploitable de gaz biogénique.

Le gaz biogénique, composé en grande partie de méthane, diffère peu des autres gaz naturels conventionnels. Il est donc extrait puis injecté dans le réseau de canalisation de gaz naturel. Il est utilisé dans les foyers, comme les autres gaz naturels, pour la cuisine ou encore le chauffage.

Remarque : Le gaz naturel non conventionnel est chimiquement identique au gaz naturel conventionnel. Il est appelé « non conventionnel » car la géologie du sol dans lequel il se trouve nécessite l'utilisation de techniques spécifiques. Ils représentent d'importantes réserves souterraines dont l'exploitation demeure complexe et coûteuse.

II.2.4. Gaz associé

Il s'agit de gaz présent en solution dans le pétrole. Il est séparé lors de l'extraction de ce dernier. Il est soit réinjecté dans les gisements de pétrole (contribuant à y maintenir la pression et à maximiser l'extraction du pétrole), soit valorisée en tant que gaz. Le gaz peut être présent sous trois formes.

1. Il peut être dissous dans le pétrole, car la pression des fluides à cette profondeur permet d'y dissoudre une forte quantité de gaz naturel par unité de volume. Quand le pétrole est produit en surface, il se dégaze selon un ratio volume de gaz/volume de pétrole appelé GOR (gas oil ratio). Le GOR est caractéristique d'un gisement et évolue dans le temps au cours de l'exploitation ; c'est un nombre qui peut aller de 0 à plusieurs milliers, selon la pression et la température du gisement.

2. Le gaz associé peut aussi s'accumuler au-dessus du pétrole, du fait de sa densité moindre, et constituer ainsi un « chapeau » appelé aussi gas cap.

3. Les deux formes précédentes peuvent être combinées.

II.2.5. Les gaz de pétrole liquéfiés (GPL)

Les **GPL** sont des mélanges d'hydrocarbures légers, essentiellement du propane (formule C_3H_8) et du butane (formule C_4H_{10}). Ils sont issus du raffinage du pétrole (40 %) et du traitement du gaz naturel (60 %). Leurs caractéristiques leur permettent d'être stockés à température ambiante sous forme liquide. Ne pas confondre entre GPL et GNL.

A la pression atmosphérique, le propane devient liquide en dessous de $-42^{\circ}C$ et le butane passe à l'état liquide dès que la température descend en dessous de $0^{\circ}C$. A titre de comparaison, le méthane, composant principal du gaz naturel, se liquéfie sous haute pression (45 atm et à $-82^{\circ}C$) ou à très basse température (1 atm et $-161^{\circ}C$).

Tableau II.1. Caractéristiques du propane et du butane

Composants	Propane	Butane
Formule chimique	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Masse molaire, [g/mole]	44,0956	58,1222
Couleur	Incolore	Incolore
Odeur	Inodore	Inodore
Densité, [mg/ml à 0°C] et [1013 mbar]	2,0098	2,709
Point de fusion, [°C]	-187,7	-138,29
Point d'ébullition, [°C]	-42,25	-0,5
Tension de vapeur [bar]	2	8
Point calorifique supérieur : [kcal / Nm ³]	22506	29622

Utilisation des GPL : Les GPL sont souvent utilisés là où les réseaux de gaz naturel sont inaccessibles, pour des applications variées tels que :

- ✓ Source d'énergie domestique : Actuellement de nombreux appareils de cuisson et de chauffage, sont conçus de manière à s'adapter au GPL ;
- ✓ Climatisation : La détente des GPL absorbe la chaleur et crée du froid ;
- ✓ GPLC (carburant) : Les GPL, sont utilisés comme carburants dans les véhicules ;
- ✓ Applications domestiques : cuisson, chauffage, eau chaude sanitaire ;
- ✓ Applications industrielles : métallurgie, pétrochimie, industrie textile et du papier, etc. Par exemple, ils sont utilisés dans les fours de traitement thermique, de cuisson et d'émaillage (notamment pour le verre, les poteries ou les porcelaines). Les propriétés oxydantes ou réductrices des GPL y sont exploitées, notamment sur les couleurs ;
- ✓ Applications agricoles : agriculture, élevage, etc. Les GPL sont des alternatives aux produits chimiques pour le désherbage ;
- ✓ Transports : carburant pour véhicules, bateaux de plaisance, etc.

Origine du GPL

Le GPL est extrait à partir de diverses sources qui peuvent être :

- ✓ De la récupération à partir de la liquéfaction des gaz associés (champs pétroliers).
- ✓ Comme sous-produit à partir des unités de liquéfaction du gaz naturel GNL.
- ✓ Du pétrole brut après raffinage comme sous-produit.
- ✓ De la récupération à partir des champs gaziers.

Avantages et inconvénients techniques des GPL

- ✓ L'homogénéité du mélange air-GPL donne une meilleure régularité du couple moteur aux bas régimes mais perd environ 58 % de puissance à haut régime.

- ✓ Le fonctionnement du moteur est plus silencieux et les vibrations diminuent contrairement aux carburants classiques, la combustion du GPL ne laisse aucun dépôt et procure au moteur et au lubrifiant une longévité accrue. Les révisions peuvent être espacées tous les 30000 km.
- ✓ La surconsommation des GPLC est de l'ordre de 15 à 20 % par rapport aux carburants traditionnels.
- ✓ Les gaz d'échappements sont exempts de poussières, de plomb et de soufre.
- ✓ Les émissions en oxyde de carbone sont réduites principalement en circulation urbaine.
- ✓ Les GPL carburant répondent bien aux problèmes de pollution des villes.

II.2.6. Gaz de charbon

Le charbon contient naturellement du méthane et du dioxyde de carbone dans ses pores. Son exploitation est en plein développement, en particulier aux États-Unis. L'exploitation porte sur des strates (couches) de charbon riches en gaz mais trop profondes pour être exploitées de façon conventionnelle. La Chine et l'Europe s'intéressent de plus en plus à l'exploitation de ce type de gaz naturel.

II.2.7. Gaz de schiste

Un schiste est une roche qui a pour particularité d'avoir un aspect feuilleté comme l'ardoise, et de se débiter (découper) en plaques fines. Les schistes argileux sont les seuls qui peuvent contenir des gaz combustibles. Il s'agit d'une roche formée d'argile ayant sédimenté au fond d'une eau calme.



Le gaz de schiste extrait des schistes noirs d'Utica présents dans la région de New York.

Certains **schistes** contiennent du méthane piégé dans leurs fissurations. Ce gaz est formé par la dégradation du kérogène présent dans le schiste, mais, comme pour le gaz de charbon, il existe deux grandes différences par rapport aux réserves de gaz conventionnel. La première est que le schiste est à la fois la roche source du gaz et son réservoir. La seconde est que le gaz est présent en faible concentration dans un énorme volume de roche, ce qui exige une technique spécifique.

La technique actuellement retenue consiste à utiliser l'**hydrofracturation** en association avec le forage horizontal, qui permet d'atteindre un plus grand volume de roche avec un seul forage. Le schiste est pré-fracturé par des trains d'explosions puis une injection sous très haute pression d'un fluide de fracturation constitué d'eau, de sable et d'additifs (toxiques pour certains) étend cette fracturation. Chaque puits peut être fracturé plusieurs dizaines de fois, chaque fracturation consomme entre 7 et 28 millions de litres d'eau dont une partie seulement est récupérée. On a constaté, notamment aux États-Unis, que cette pratique mettait en péril l'éco-système. L'utilisation de produits toxiques risque également de polluer les nappes phréatiques.

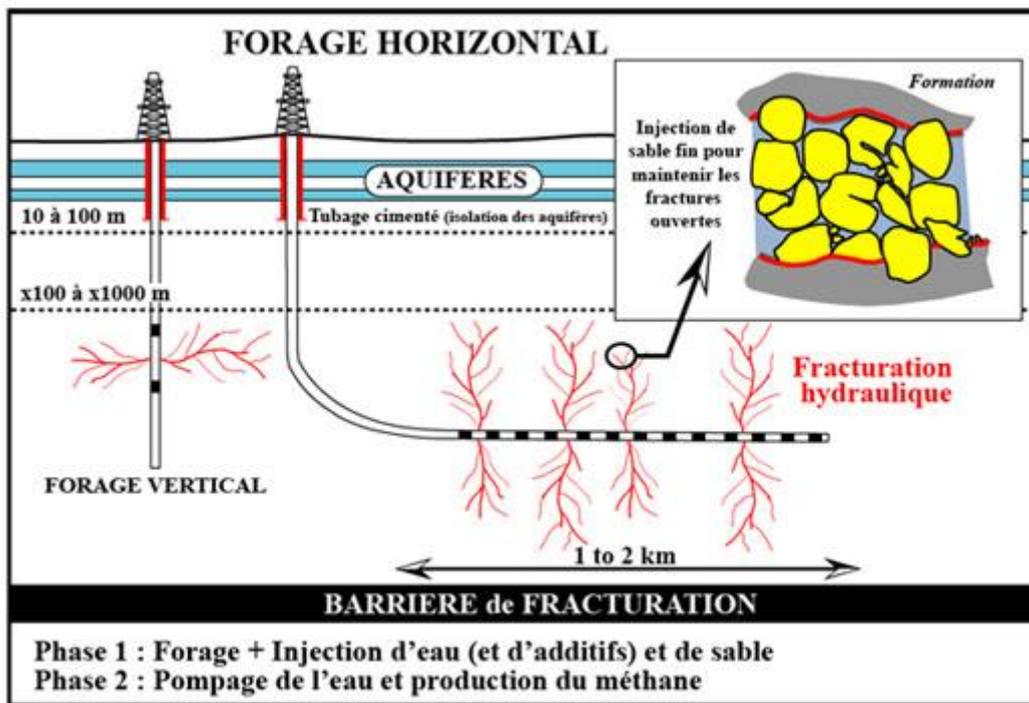


Figure II.1. Schéma d'Hydrofracturation

II.3. L'exploitation du gaz se subdivise en deux étapes :

III.3.1. En amont : l'exploration, l'extraction et la purification

✓ L'exploration consiste à rechercher les gisements. Des techniques de cartographie et de sismographie permettent d'identifier les réserves potentielles de gaz techniquement et économiquement exploitables.

- ✓ Le forage permet de confirmer la présence d'un gisement et de déterminer son potentiel économique.
- ✓ Après la phase d'exploration, l'extraction du gaz nécessite des infrastructures complexes. Cependant, une fois le gisement foré, le gaz conventionnel qui est naturellement sous pression remonte facilement à la surface. Il est ensuite traité et épuré (élimination des composés soufrés et du CO₂) afin d'être commercialisé.

III.3.2. En aval : le transport du gaz

Le transport du gaz naturel est beaucoup plus difficile et onéreux que celui du pétrole en raison de son état gazeux induisant une forte compressibilité et une faible densité énergétique.

- ✓ **Des gazoducs terrestres ou sous-marins** acheminent le gaz entre les pays producteurs et les pays consommateurs. Ils peuvent s'étendre sur plusieurs milliers de kilomètres comme par exemple ceux reliant la Russie à l'Union Européenne. Des stations de compression sont installées le long du réseau. Elles re-compriment le gaz permettant sa circulation à grande vitesse.

Le transport par gazoduc terrestre est le mode de transport de gaz naturel le plus développé dans le monde avec près de 1 000 000 km de canalisation. La longueur d'un gazoduc peut atteindre plusieurs milliers de kilomètres, avec des stations de re-compression du gaz régulièrement espacées le long du tracé, tous les 120 à 150 km, pour compenser la baisse de pression due à l'écoulement (perte de charge).

En règle générale, les gazoducs sont protégés de la corrosion par l'application de revêtements externes et par la mise en œuvre d'une protection cathodique.

Par rapport à la chaîne GNL, le coût du transport par gazoduc est avantageux jusqu'à 4 500 km environ.

Historiquement les canalisations sont faites en acier et en fonte, voire en plomb, actuellement, elles sont construites majoritairement en **polyéthylène réticulé de haute densité (PEHD)** et assemblés par **électrosoudage**, que ce soit le raccord entre deux tubes, ou les différents branchements permettant l'arborescence du réseau et son extension continue vers de nouveaux lieux de consommation : immeubles et/ou lotissements, maisons individuelles ...etc.

- ✓ Lorsque le transport par gazoduc coûte trop cher ou est impossible, le gaz est acheminé sous forme liquide par des **navires méthaniers** de la proximité du lieu de production vers les lieux de consommation. A environ -162°C, le gaz peut être transformé sous forme liquide. On

parle alors de **gaz naturel liquéfié (GNL)**. La liquéfaction du gaz permet de réduire son volume par un facteur voisin de 600, ce qui rend le transport maritime économiquement intéressant. Cette méthode constitue une alternative aux gazoducs qui sont des infrastructures de transport figées. Par contre elle exige des investissements très lourds, tant pour la liquéfaction que pour le transport. Le transport de gaz sous forme liquéfiée est donc basé sur l'agencement de plusieurs étapes (figure II.2).

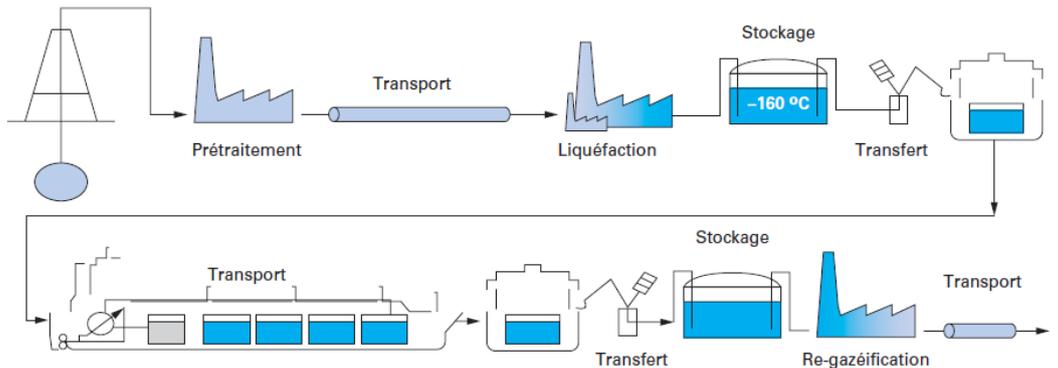
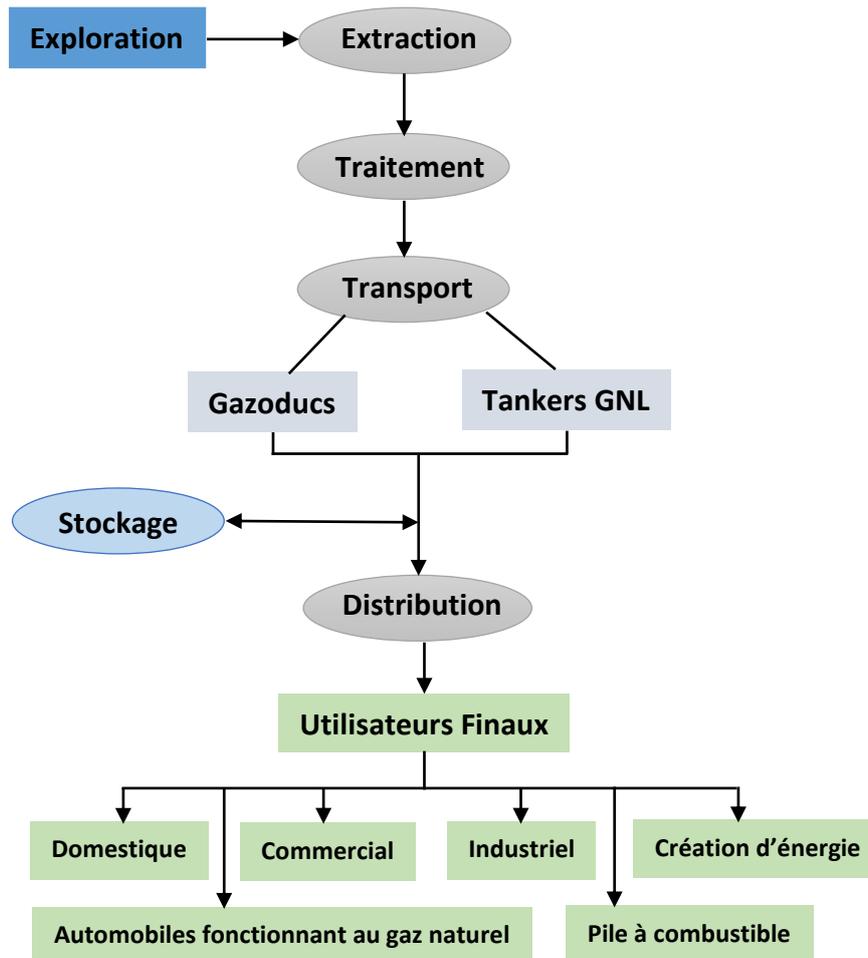


Figure II.2. Schéma du fonctionnement d'une chaîne GNL

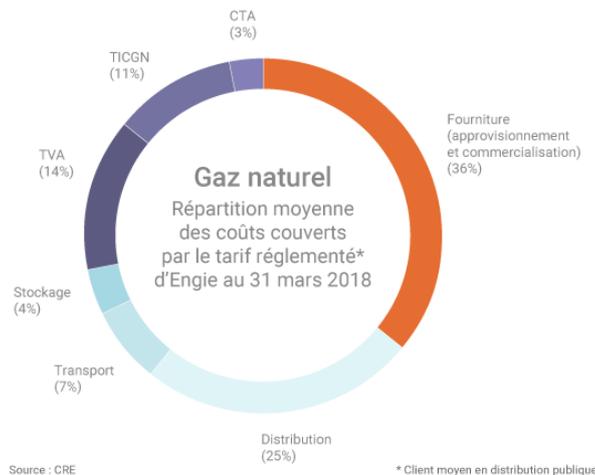


Titre II.3. Le gaz naturel de l'exploration à l'utilisation

- ✓ Le gaz naturel traité en vue d'être commercialisé est incolore, inodore, insipide, sans forme particulière. Il contient entre 81 et 97 % de CH₄ et est donc moins dense que l'air : sa densité par rapport à l'air est de 0,6 et sa masse volumique d'environ 0,8 kg/m³. Il se présente sous sa forme gazeuse au-delà de -161°C environ, à pression atmosphérique.
- ✓ Pour des raisons de sécurité depuis l'accident de 1937 à New London au Texas (USA) qui a causé la mort de 295 personnes dans une école, un « odorisant » chimique, à base de tétrahydrothiophène (THT) ou de mercaptan (composé soufré), lui donne une odeur particulière afin de permettre sa détection lors d'une fuite.
- ✓ L'extraction et le traitement du gaz naturel consomment beaucoup moins d'énergie que pour le pétrole et le charbon.
- ✓ L'utilisation du gaz naturel ne produit pas de poussières, presque pas de NO_x, ne laisse pas de cendres et, s'il a été correctement « désoufré », quasiment pas de SO_x.

II.4. Tarif réglementé du gaz naturel

À la hausse des prix de gros du gaz naturel s'ajoutent une hausse des coûts de distribution (tarif régulé d'utilisation des réseaux, commun à tous les fournisseurs) et « un rattrapage sur les coûts de stockage du gaz après une année où les quantités stockées étaient faibles ». La figure III.4 montre la répartition du prix du gaz en 2018.



Titre III.4. Tarif réglementé du gaz naturel

II.5. Risques environnementaux

Les eaux usées contenant des produits chimiques peuvent avoir des effets néfastes si elles sont rejetées dans l'environnement

- ✓ La production pétrolière fait appel à de nouveaux produits chimiques : biocides, inhibiteurs de corrosion, agents antitartre et traitement de gaz.
- ✓ Les opérations de forage, de stockage, de nettoyage et les déversements de pétrole risquent de polluer l'eau.
- ✓ Les eaux usées contenant des résidus d'hydrocarbures et des additifs chimiques ne doivent pas être rejetées dans l'environnement sans traitement préalable.

Les produits pétroliers et gazeux sont inflammables et explosifs. Des déversements d'hydrocarbures peuvent se produire

- ✓ Les gaz ou les vapeurs de produits pétroliers sont très explosifs au contact avec l'air. Ils sont aussi inflammables et doivent être tenus éloignés des flammes.
- ✓ Les déversements d'hydrocarbures peuvent polluer les fleuves, les océans et la terre.

Les produits pétroliers et pétrochimiques peuvent polluer l'atmosphère

- ✓ Les vapeurs de produits pétrochimiques comme le gazole et l'essence polluent l'atmosphère.
- ✓ Les raffineries émettent différentes substances chimiques dans l'atmosphère et produisent des odeurs nauséabondes.
- ✓ Les réfrigérants utilisés dans les systèmes de refroidissement des gaz présentent des risques pour la santé.

Références bibliographique

Bahadori A. Natural Gas Processing Technology and Engineering Design, Ebooks Chemical Engineering, Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier, 2014.

Bahadori A. Pollution Control in Oil, Gas and Chemical Plants, Springer International Publishing Switzerland, 2014.

Bahmannia G. What are the major issues in a new built gas processing plant: lesson learned in a large scale gas plant in Iran. In: International gas research conference proceedings, 2011 : 4; 3030–7.

Chen Y, Gong J, Li X, Zhang N, He S, Liu J. Simulation of liquid-gas replacement in commissioning process for large-slope crude oil pipeline. In: Proceedings of the biennial international pipeline conference, IPC, 2012 : 1; 175–81.

Cramer R, Griffiths N, Kinghorn P, Schotanus D, Brutz J, Mueller K. Virtual measurement value during start-up of major offshore projects. In: Society of Petroleum Engineers – international petroleum technology conference 2012, IPTC, 2012 : 2; 996–1005.

Direction générale de l'énergie et du climat, Pétrole, gaz et énergies décarbonées, Rapport sur l'industrie pétrolière, gazière en 2011.

Harte AM. A coupled temperature–displacement model for predicting the long-term, performance of offshore pipeline insulation systems. J Mater Processing Technol, 2004 : 155–6 ; 1242–1246.

Heinrigs P. Le pétrole et le gaz Atlas de l'Intégration Régionale en Afrique de l'Ouest, CEDEAO-CSAO/OCDE – Avril 2007.

IP 237 (ASTM D2699). Petroleum Products – Determination of Knock Characteristics of Motor Fuels – Research Method). IP Standard Methods, Energy Institute, London, 2013.

Kaoud N, Généralités sur le pétrole brut, Calcul de l'unité Gas-Plant de la Raffinerie de Skikda 2020.

Karbassi AR, Abbasspour M, Sekhavatjou MS, Ziviyar F, Saeedi M. Potential for reducing air pollution from oil refineries. Environ Monit Assess 2008 : 145 :159–166

Kimmerlin G. Gaz naturel, Énergies, Ressources énergétiques et stockage Techniques de l'ingénieur, 2010 : 1 ; Réf. : BE8555.

Korotkov YuF, Diarov RK, Makarov NA, Korotkova EYu. Calculation of thermal insulation of equipment for oil, gas and water preparation. Khimicheskoe I Neftegazovoe Mashinostroenie 2004 : (1) ; 18–9.

Liquefied Petroleum Gases – Determination of Gauge Vapor Pressure – LPG Method : IP Standard Methods 2013. The Energy Institute, London.

Liu G, Zhang G, Zhang Y. Study on the hot oil pipeline's cooling process. Adv Mater Res 2012: 433–40 ; 4396–4400.

Maddirala K, Ghael A, Kanithai S. Best practices systems processes implementation KGD6 deep water fields India. In: Society of Petroleum Engineers – SPE oil gas India conf exhib 2012, OGIC – furth deep tougher: quest continues; 2012 : 258–283.

Marchini R, Calvarano MP, Cocchi G, Botta M. A new approach for gas fields development within uncertain business context. In: Society of Petroleum Engineers – international petroleum technology conference 2012, IPTC, 2012 : 3 ; 2541–2549.

Paisie JE. Three-point system compares US LNG export projects. Oil Gas J, 2012 : 110(12),116–23.

Peng K-YB. The production enhancement of NGL and reduction of pipeline liquid condensate flaring with successful implementation of triethylene glycol dehydration unit. In: Society of Petroleum Engineers – international petroleum technology conference 2013, IPTC 2013: challenging technology and economic limits to meet the global energy demand, 2013, 3;. 1987–1996.

Pétrole, le début de la fin, Fiches pédagogiques réalisées par ApplicaSciences, Cellule de Diffusion des Sciences de la FPMs (<http://applicasciences.fpms.ac.be>), dans le cadre d'un cycle d'activités de sensibilisation au Pic du pétrole et du gaz (2007-2008).

Rojey A, Durand B, Jaffret C, Jullian S, Valais M. Le gaz naturel : production, traitement, transport, Editions Technip-Paris, 1994.

Ross JL, Ferek RJ, Hobbs PV (1996) Particle and gas emissions from an in situ burn of crude oil on the ocean. J Air Waste Manage Assoc, 1996 : 46(3) ; 251–259

Suman JC, Karpathy Sandor A. Design method addresses subsea pipeline thermal stresses. Oil Gas J 1993 : 91(35) ; 85–99.

Zadakbbar O, Vatani A, Karimpour K. Flare gas recovery in oil and refineries. Oil Gas Sci Technol, 2008 : 63(6) ; 705–711

Chapitre III

Raffinage du pétrole

Le raffinage du pétrole débute par la distillation, ou fractionnement, du pétrole brut en vue de le séparer en différents groupes d'hydrocarbures. Les produits obtenus dépendent directement des caractéristiques du brut traité. On transforme ensuite la plupart de ces produits de distillation en produits plus facilement utilisables, en modifiant leurs structures physiques et moléculaires par craquage, reformage et par d'autres procédés de conversion, puis on soumet les produits obtenus à divers procédés de traitement et de séparation tels que l'extraction, l'hydrocraquage et l'adoucissement pour aboutir aux produits finis.

Dans les raffineries les plus simples, on s'en tient habituellement à la distillation atmosphérique et à la distillation sous vide, alors que, dans les raffineries intégrées, on procède au fractionnement, à la conversion, au traitement et au mélange, ainsi qu'à la production de lubrifiants, de fiouls lourds et de bitumes. Ces raffineries peuvent aussi comporter des installations de traitement pétrochimique.

III.1. Définition du Raffinage

Le raffinage du pétrole désigne l'ensemble des traitements et transformations visant à tirer du pétrole le maximum de produits à haute valeur commerciale. Selon l'objectif visé, en général, ces procédés sont réunis dans une raffinerie. La raffinerie est l'endroit où l'on traite le pétrole pour extraire les fractions commercialisables.

Le raffinage des hydrocarbures consiste à mettre en œuvre des produits chimiques, des catalyseurs, la chaleur et la pression pour séparer et combiner les types fondamentaux de molécules d'hydrocarbures présents à l'état naturel dans le pétrole brut en groupes similaires. Il permet aussi de réarranger les structures et les liaisons moléculaires pour obtenir des composés et des molécules d'hydrocarbures différentes et plus intéressantes.

C'est le type d'hydrocarbure (paraffiniques, naphthéniques ou aromatiques), qui est le facteur le plus important du procédé de raffinage.

III.2. Pourquoi raffiner le pétrole avant de l'utiliser ?

Le pétrole brut se compose de très nombreuses molécules d'hydrocarbures (des plus légères, c'est-à-dire des gaz dissous qui possèdent 1 à 4 atomes de carbone, jusqu'aux plus lourdes, comprenant plus de 20 atomes de carbone). Pour chaque gisement, ces molécules sont présentes en proportions très variables. Chaque brut possède ainsi une composition et des caractéristiques différentes. Certains sont noirs et visqueux, comptant une importante proportion de molécules lourdes, d'autres sont bruns et fluides, plus légers.

Les besoins en produits pétroliers ont évolué depuis le milieu du XX^{ème} siècle. Dans les pays industrialisés, le développement des transports routier et aérien s'est accéléré, d'où une demande beaucoup plus importante en produits légers (carburants). Parallèlement, la consommation de fioul lourd a diminué parce qu'on en utilise de moins en moins pour se chauffer ou pour produire de l'électricité, au profit d'autres sources d'énergie comme le gaz et le nucléaire.

Aujourd'hui, la demande mondiale en produits pétroliers se répartit approximativement de la manière suivante :

- 40 % pour les produits légers (carburants) ;
- 40 % pour les produits moyens (fioul, gazole) ;
- 20 % pour les produits lourds (cires, bitumes).

Le pétrole brut du Sahara algérien qui est léger comporte à peu près ces proportions avant raffinage. Tous les autres bruts extraits dans le monde contiennent davantage de produits lourds. La répartition approximative moyenne des types de produits pétroliers obtenus par séparation est très différente de celle de la demande :

- 25 % pour les produits légers ;
- 35 % pour les produits moyens ;
- 40 % pour les produits lourds.

Pour passer d'une répartition à une autre, il faut donc convertir en partie les produits lourds en produits légers avant de les mettre sur le marché. Aussi ces produits légers valent-ils plus cher que le pétrole brut parce que leurs prix répercutent des coûts de transformation. Pour obtenir des produits adaptés aux besoins actuels des consommateurs et des industriels, on a dû concevoir des unités de production et de conversion spécifiques où sont développées des techniques de raffinage innovantes.

III.3. Composition du pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange liquide complexe d'hydrocarbures, c'est-à-dire de combinaisons chimiques de carbone (C) et d'hydrogène (H). Le pétrole brut contient de faibles quantités de soufre, ainsi que des traces d'azote, d'oxygène et de métaux.

NB : Il existe divers types de pétrole brut, plus de « 400 type de brut dans le monde ».

III.3.1. Les hydrocarbures

Le pétrole brut est formé essentiellement d'hydrocarbures (combinaison exclusive de carbone et d'hydrogène », où le carbone présente 83 à 87% en volume et l'hydrogène 10 à 14 %. Les hydrocarbures contenus dans le pétrole sont regroupées en trois familles :

- **Les paraffines (Alcanes)**
- **Les naphènes (Cyclo-alcanes)**
- **Les aromatiques**

a- Les paraffines : (Alcanes) C_nH_{2n+2}

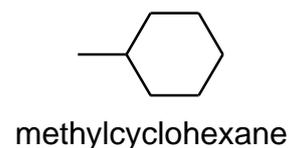
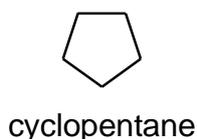
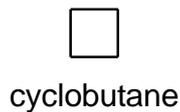
Ce sont des hydrocarbures saturés ayant la formule C_nH_{2n+2} avec n: le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne d'hydrocarbures. Ils peuvent être structurés en chaînes droites ou ramifiées.

Tableau III.1. : Quelques formules de paraffines

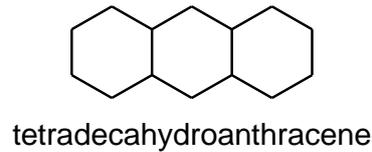
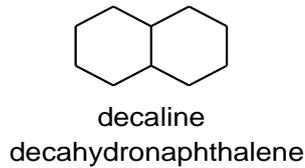
	Formule globale	Mi	Température ébullition (°C)	Densité
Méthane	CH ₄	16.0	-161.5	0.260
Ethane	C ₂ H ₆	30.1	-88.6	0.377
Propane	C ₃ H ₈	44.1	-42.1	0.508
n - Butane	C ₄ H ₁₀	58.1	- 0.5	0.585
Isobutane	C ₄ H ₁₀	58.1	- 11.7	0.563

b- Les naphènes : (Cycloalcanes) C_nH_{2n}

Ce sont des hydrocarbures cycliques saturés, leurs appellations est celles des paraffines précédée du préfixe **cyclo**. Dans ces hydrocarbures, le nombre d'atomes de carbone du cycle ainsi formé peut varier. Ils ont des températures d'ébullition et des masses volumiques supérieurs à celles des alcanes à même nombre d'atomes de carbone. Dans les pétroles bruts, les cycles les plus fréquemment rencontrés sont ceux à cinq ou six atomes de carbone. Dans ces cycles, chaque atome d'hydrogène peut être substitué par une chaîne paraffinique droite ou ramifiée. Leur formule générale est : C_nH_{2n} on trouve ainsi :

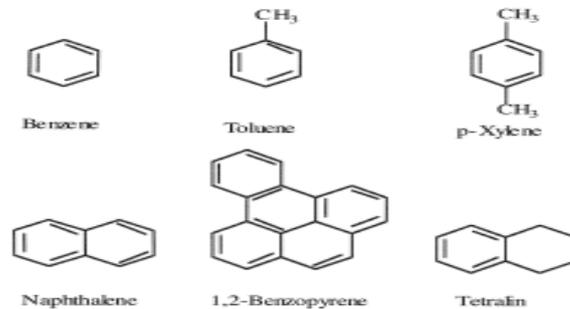


On trouve aussi des naphènes formés par la juxtaposition de deux cycles (ou plus) de six atomes de carbone



c- Les Aromatiques : (Benzènes) C_nH_{2n-6}

Ce sont des hydrocarbures cycliques poly insaturés présents en forte concentration dans les pétroles bruts. La présence dans leur formule d'au moins un cycle à trois doubles liaisons conjuguées leur confère des propriétés remarquables. En effet, les premiers termes (benzène, toluène, xylène) sont des matières premières fondamentales de la pétrochimie.



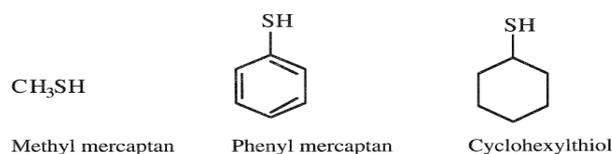
NB : Les hydrocarbures insaturés (double liaison & triple liaison), ne sont pas présents dans le pétrole brut.

III.3.2. Les composés soufrés : (0.05% à 6% en masse)

Les composés soufrés 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) ; composés corrosifs de forte odeur.



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



Dimethyl sulfide



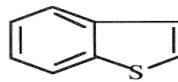
Thiocyclohexane



Dimethyldisulfide



Thiophene



Benzothiophene

Les composés non acides sont non corrosifs et peu odorants.

III.3.3. Les autres composés :

a- **Les composés oxygénés** : 0.05 à 1.5% en masse

b- **Les composés azotés** : 0.1 à 2% en masse

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

III.4. Raffinage du Pétrole

La première opération de raffinage consiste à séparer ces hydrocarbures par une distillation fractionnée. On obtient des « coupes » réunissant des hydrocarbures dont le nombre d'atomes de carbone est proche :

Gaz de pétrole (1 à 4 C), éther de pétrole (5 à 6 C), naphta léger (6 à 7 C), white spirit (7 C), naphta lourd (8 à 10 C), kérosène (11 à 12 C), pétrole lampant (12 à 14 C), gazole et fioul léger (15 à 20 C), fiouls lourds, huiles, paraffines, bitumes (plus de 20 C).

Les trois étapes du raffinage

La transformation du pétrole brut est une opération incontournable. Dans une raffinerie, le brut est transformé en produits finis suivant des processus rigoureux appartenant à trois types principaux d'opérations : séparation, conversion et amélioration

III.4.1. Les procédés de séparation

La première étape est celle de la séparation des molécules par distillation atmosphérique (c'est-à-dire à la 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 tour de distillation de 60 mètres de haut, appelée aussi topping. Les vapeurs de brut remontent dans la tour 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 tour. À différents niveaux de la tour 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, depuis les bitumes (hydrocarbures très visqueux) jusqu'aux gaz.

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 qui permet de récupérer plus de produits moyens.

III.4.2. Les procédés de conversion

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. 75 % des produits lourds soumis à la conversion sont ainsi transformés en gaz, essence et gazole. D'autres procédés permettent d'améliorer ce résultat par des ajouts d'hydrogène (hydrocraquage) ou en employant des méthodes d'extraction du carbone (conversion profonde). Plus une conversion est poussée, plus elle est coûteuse et demande de l'énergie. L'objectif permanent des raffineurs est de trouver l'équilibre entre degré et coût de la conversion.

III.4.3. Les procédés d'amélioration

Ils consistent à réduire fortement ou éliminer les molécules corrosives ou néfastes à l'environnement, en particulier le soufre. Les normes de l'Union européenne (UE) en matière d'émissions de soufre sont strictes : depuis le 1er janvier 2009, l'essence et le gazole contenant plus de 10 ppm (10 mg/kg) de soufre ne doivent pas être utilisés sur le territoire européen.

Ces mesures visent à améliorer la qualité de l'air ambiant : elles permettent 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 (H₂S). 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) qu'ils contiennent.

Une raffinerie fabrique trois types de produits :

- ✓ Produits finis, directement livrables à la consommation (essence, gasoil) ;
- ✓ Produits semis – finis, qui serviront de bases à des mélanges ultérieurs et nécessiteront encore l'addition de nombreux dopes pour parfaire la qualité (coupes lubrifiants pour la fabrication des huiles) ;
- ✓ Sous-produits ou produits intermédiaires, tels que matière premières pour la pétrochimie. Le motif élémentaire commun à tous ces hydrocarbures aromatiques est le cycle benzénique.

III.5. Distillation

III.5.1. 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, haute de 60 mètres et large de 8 mètres environ, 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 enfin 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.

Les coupes élémentaires obtenues par distillation du pétrole brut sont également appelées « Fractions pétrolières » qui sont les suivantes:

- Gaz : CH_4 , C_2H_6 , H_2 ,
- Essence légère (naphta): C3 à C8, 40°C – 120°C
- Essence lourde: C8 à C10, 120°C – 180°C
- Kérosène: C10 à C14, 180°C – 260°C
- Gasoil: C14 à C20, 260°C – 350°C
- Résidu atmosphérique: > C20

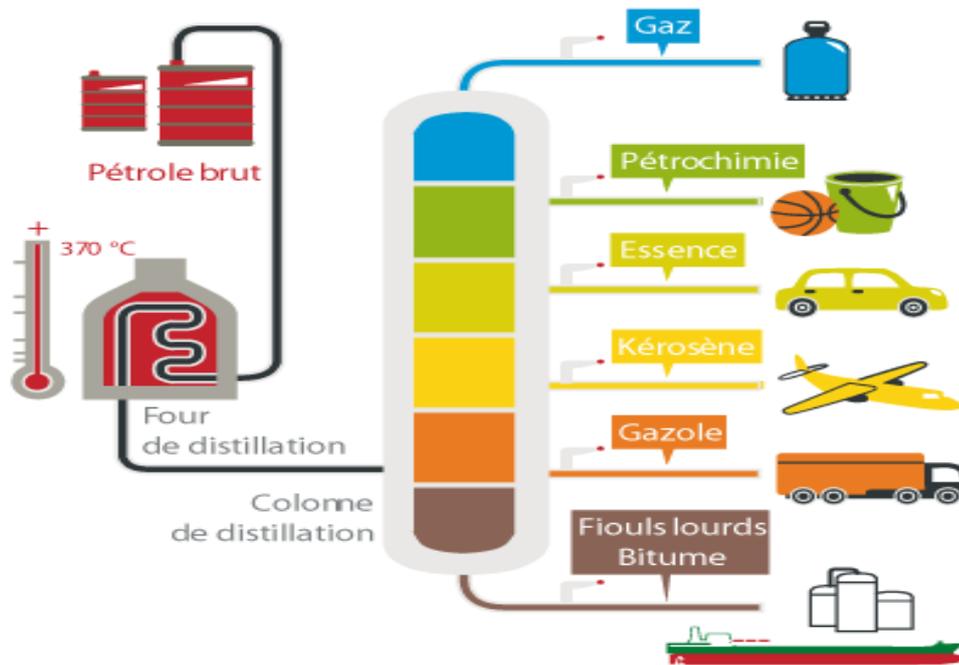


Figure III.1. Colonne de distillation atmosphérique

III.5.2. Distillation sous vide

Après la première distillation, la partie résiduelle est envoyée dans une autre colonne, moins haute et comportant moins de plateaux qu'on appelle la colonne de **distillation sous vide**.

En effet, cette fraction résiduelle, appelée « résidu atmosphérique » contient des hydrocarbures à longues chaînes et plus les chaînes sont longues plus elles sont fragiles, dont susceptibles d'être scindées (divisées) en plusieurs morceaux si le chauffage continue sous la pression atmosphérique.

Afin d'éviter ces coupures intempestives de chaînes, on fait la séparation des produits de ce résidu atmosphérique sous un vide relatif correspondant à une pression d'environ 40 mm de mercure (la pression atmosphérique correspond à 760 mm de mercure). Ce vide relatif permet d'abaisser la température d'ébullition des composants, donc il faut moins chauffer ces produits. Comme il a déjà été dit, le pétrole est un mélange d'hydrocarbures, et la distillation atmosphérique ne cherche pas à séparer les corps purs les uns des autres, mais seulement à les séparer en fractions. C'est aussi la première étape dans le traitement du pétrole.

Le résidu atmosphérique est envoyé comme charge à l'entrée de la colonne sous vide. Donc, on peut soutirer à la sortie de la colonne sous vide du:

- Gazole sous vide,
- Distillat léger sous vide,

- Distillat lourd sous vide,
- Résidu sous vide.

Les deux premières fractions peuvent servir de compléments dans les différents mélanges de produits finis, mais aussi comme charges pour une unité de **craquage catalytique**. Quant au résidu sous vide il va servir de charge au **viscoréducteur**.

- **Craquage catalytique**

Le craquage catalytique est un procédé de raffinage qui a pour but de transformer, en présence d'un catalyseur, les coupes lourdes à longues chaînes d'hydrocarbonés en coupes légères pour être utilisées dans la fabrication du carburant.

En présence du catalyseur, à haute température (450 à 550 °C) et à pression atmosphérique, on casse les grosses molécules hydrocarbonées pour avoir de petites molécules ayant un indice d'octane élevé

Les charges qui alimentent le FCC viennent de la distillation sous vide, ce sont les distillats léger et lourd sous vide. Après passage des charges dans les réacteurs, l'ensemble des produits issus passe dans un fractionnateur et à la sortie on peut recueillir les produits suivants :

- Le fuel gaz qui est dirigé vers le réseau fuel gaz,
- La coupe C3/C4 qui sera traitée au gaz plant, cette coupe contient beaucoup d'oléfines tels que les butènes.
- L'essence totale de FCC qui, après désulfuration, sera utilisée dans la fabrication des carburants,
- Le gazole léger de FCC sera utilisé pour fabriquer le gazole moteur ou le gazole de chauffage,
- Le gazole lourd de FCC sera utilisé dans la fabrication du fioul.

À partir des gaz de craquage qui contiennent beaucoup d'oléfines, on peut, par alkylation (polymérisation), réaliser la synthèse d'essences à haut indice d'octane.

- **Hydrocraquage**

L'hydrocraquage est un procédé permettant de convertir des distillats lourds de pétrole en coupes légères. Ce procédé est mis en œuvre sous une forte température de l'ordre 250 à 450 °C et une forte pression d'hydrogène (entre 50 et 150 bars), en présence d'un catalyseur.

À cette température, il y a craquage des molécules longues et apparition des molécules oléfiniques. Mais en présence d'hydrogène sous haute pression, il y a hydrogénation partielle

de ces oléfines et aussi des aromatiques formés. Les charges utilisées dans ce procédé sont des distillats légers et lourds sous vide ainsi que du distillat lourd de viscoréducteur.

Les effluents issus de l'unité et après fractionnement sont :

- Le combustible gaz dirigé vers le réseau de gaz combustible,
- La coupe C3/C4,
- Le naphta léger servant aux mélanges de carburants,
- Le naphta lourd utilisé comme charge de reformeur,
- Le kérosène
- Le gazole,
- Le résidu.

Le craquage catalytique retire du carbone à la charge craquée et donne principalement des essences et des oléfines (propylène, butylène) qui intéressent la chimie. L'hydrocraquage ajoute de l'hydrogène à la charge craquée tout en la désulfurant et donne principalement du gazole pour les moteurs diesel et du kérosène pour les avions. L'hydrocraqueur et le craquage catalytique sont des procédés qui émettent des gaz à effet de serre.

- **Viscoréduction**

La viscoréduction a pour objectif de transformer les résidus en coupes légères pour avoir une meilleure valorisation. Afin de réduire la viscosité des coupes lourdes et des résidus visqueux, on utilise un procédé appelé viscoréduction qui a pour but de transformer en partie les produits lourds en produits légers et en même temps réduire la viscosité du résidu. En effet, c'est un "craquage thermique" de résidu atmosphérique ou sous vide, à sévérité, en général, modérée. Les divers procédés de viscoréduction opèrent en phase liquide entre 450 °C et 500 °C sous une pression comprise entre 5 et 20 bars.

Les charges qui alimentent cette unité de raffinage viennent des distillations atmosphériques et sous vide et du craquage catalytique, ce sont :

- Le résidu atmosphérique,
- Le résidu sous vide,
- Le gazole lourd de FCC.

À la sortie de l'unité, on trouve toute une gamme de produits suivants :

- Le combustible gaz (est envoyé au réseau combustible gaz)
- La coupe C3/C4 (est dirigée vers la gaz plant)

- L'essence (est dirigée vers le HDT (hydrotraitement))
- Le distillat léger (est envoyé à l'hydrodésulfuration)
- Le distillat lourd (est envoyé en charge vers l'hydrocraqueur)
- Le résidu.

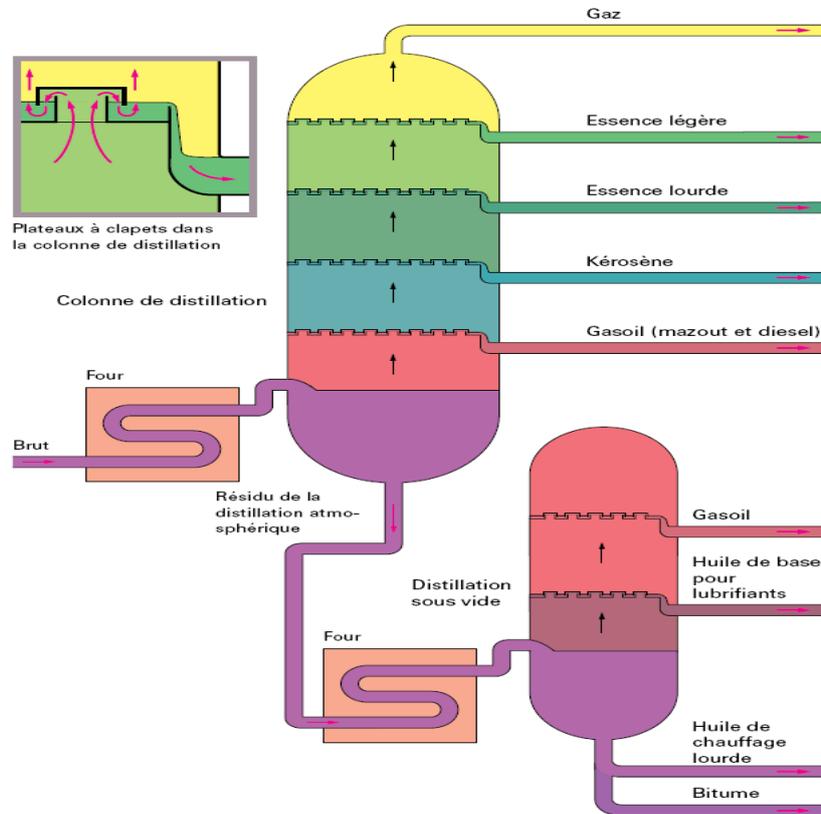


Figure III.2. Colonne de distillation sous vide

III.6. La raffinerie

Il existe des raffineries simples ou complexes. Les raffineries simples sont constituées seulement de quelques unités de traitement tandis que les raffineries complexes en possèdent bien plus.

En effet, selon l'objectif visé et l'endroit où se trouve la raffinerie, selon aussi la nature des bruts traités (par exemple brut BTS ou HTS, brut naphténiq ue ou aromatique) la structure de la raffinerie à construire est différente ; selon également les besoins potentiels locaux la raffinerie peut être très simple ou très complexe. Souvent en Europe, aux États-Unis et généralement dans des régions où les besoins en carburants sont élevés, la structure des raffineries est complexe. Par contre dans les pays en développement, cette structure est assez simple.

Les raffineries complexes peuvent donc avoir, en plus des unités ci-dessus, d'autres unités dont les plus communes sont :

- ✓ Craquage catalytique ou (FCC FluidCatalytic Cracking),
- ✓ Viscoréducteur
- ✓ Isomérisation
- ✓ Polymérisation
- ✓ Hydrocraquage
- ✓ Soufflage du bitume

III.7. Traitement de la fraction naphta

a) Hydrotraitement

La fraction naphta, sortie en tête de colonne contient un mélange de tous les gaz et du naphta total. Avant de faire la séparation en différentes petites fractions, on va passer ce naphta dans une unité d'hydrotraitement afin d'enlever tout le soufre qu'il contient.

L'essence est ensuite strippée : elle est ainsi débarrassée du sulfure d'hydrogène qui est évacué en tête du strippeur, sous forme de gaz acides traités dans les unités d'amines. Ce concept est identique pour les unités d'Hydrodésulfuration HDS de gazole.

En effet, le soufre est un produit très corrosif et les catalyseurs contenus dans d'autres unités vont être détruits et deviennent inactifs au passage des produits soufrés. D'autre part, les autres produits commerciaux extraits de ce naphta tels que le propane, le butane ne doivent pas non plus contenir du soufre ou des composés sulfurés. L'hydrogène utilisé vient de l'unité de reformage catalytique.

b) Stabilisateur de naphta

La fraction du naphta total issue de l'hydrotraitement et débarrassée de son soufre est envoyée comme charge dans un stabilisateur (ou fractionnateur). Cette colonne permet d'éliminer tous les gaz. À la sortie de cette unité, tous les gaz C4- (c'est-à-dire le butane et tous les gaz plus légers que celui-ci) sont envoyés vers l'unité « gas plant » pour être traités.

Dans le stabilisateur le naphta qui reste est séparé en deux fractions : le naphta léger et le naphta lourd.

Le naphta léger est envoyé au stockage comme base de mélange pour être utilisé dans la fabrication des carburants.

Le naphta lourd est envoyé ensuite en charge pour alimenter l'unité de « reformage catalytique ».

c) Alkylation, isomérisation et reformage catalytique

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). En cas d'utilisation d'un carburant à indice d'octane trop faible (par rapport aux caractéristiques du moteur), le combustible risque de s'enflammer spontanément lors de la compression dans le cylindre. 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. Il existe aussi d'autres réactions chimiques, comme l'alkylation et l'isomérisation, qui améliorent également l'indice d'octane.

-L'alkylation est une opération qui fait la synthèse des paraffines ramifiées à partir de l'isobutane (IC4) et d'oléfines légères (butène : C4H8) pour avoir des composants de carburants à haut indice d'octane. C'est l'opération inverse d'un craquage. La réaction est faite en phase liquide en présence d'un catalyseur qui peut être de l'acide sulfurique (H₂SO₄) ou de l'acide fluorhydrique (HF). Le composé obtenu est désigné sous le nom d'alkylat (triméthylpentane) qui entre dans la composition des essences.

-L'isomérisation est une opération qui permet de transformer une paraffine linéaire en paraffine isomérée dans le but d'augmenter son indice d'octane. La charge d'une unité d'isomérisation est le naphtha léger (C5-C6). En chimie organique, on parle d'isomérisation lorsque deux molécules possèdent la même formule brute mais ont des formules développées ou stéréochimiques différentes. Ces molécules, appelées isomères, peuvent avoir des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes.

Le composé obtenu est désigné sous le nom d'isomérisat dans le jargon pétrolier, et qui entre dans la composition des essences.

- Le reformage catalytique a pour objectif de transformer les constituants naphthéniques en constituants aromatiques à haut **indice d'octane** servant de base au mélange des essences.

La réaction se passe sous basse pression (<10 bar) et à haute température de l'ordre de 550 °C¹ avec production d'hydrogène venant des molécules naphthéniques. C'est une réaction endothermique. En effet, les liaisons dans les molécules naphthéniques s'ouvrent et libèrent de l'hydrogène et ces molécules donnent naissance à des molécules aromatiques dont le benzène. La charge de l'unité peut venir de différentes unités telles que le naphtha lourd de la distillation atmosphérique après passage à l'hydrotraitement.

À la sortie du fractionnateur on trouve les produits suivants :

- Hydrogène
- Combustible gaz
- Coupe Propane/Butane
- Coupe pentane
- Reformat, qui entre dans la composition des essences

L'hydrogène est utilisé pour l'hydrotraitement et l'hydrodésulfuration, le combustible gaz est envoyé au réseau fuel gaz, la coupe C3/C4 est envoyée en charge vers le gaz plant, la coupe pentane, ainsi que le reformat sont envoyés au stockage pour servir de base aux mélanges de carburants.

d) Hydrotraitement ou traitement d'adoucissement de la coupe kérosène

Si cette coupe est issue d'un brut TBTS (Très Basse Teneur en Soufre), il est inutile de la traiter. Si elle est issue d'un brut contenant du soufre, on envoie cette coupe vers l'unité d'hydrotraitement afin d'enlever tout le soufre que celle-ci contient.

Un autre procédé pour éliminer les produits sulfurés contenus dans le kérosène est le traitement dans une unité d'adoucissement. Ce procédé n'est utilisé que pour des coupes contenant peu de produits sulfurés particulièrement des mercaptans. Dans ce procédé, contrairement à l'hydrotraitement, on n'élimine pas le soufre contenu dans la coupe mais on le rend complexe. En effet on transforme les mercaptans corrosifs en disulfures non corrosifs. Ceux-ci ne sont pas éliminés et restent dans la coupe mais ne présentent plus d'agressivité.

Le kérosène, débarrassé de son soufre, est envoyé au stockage pour être utilisé dans la fabrication du JET A-1, carburant pour les avions.

Les spécifications techniques du JET A-1 sont assez sévères notamment du point de vue congélation, un peu moins au niveau de la teneur en soufre du produit. Les normes internationales pour le point de congélation du JET A-1 sont de -47 °C . En effet, à 11 000 mètres d'altitude, la température extérieure peut descendre jusqu'à -65 °C , et on imagine aisément les conséquences pour un avion si le carburant gelait dans les réservoirs !

e) Soufflage des bitumes

Le bitume est un produit qui adhère à la majorité des matériaux usuels : pierre, béton, bois, ciment, métal, verre, etc. C'est un excellent isolant thermique, diélectrique et phonique et c'est un liant. Le bitume se présente sous une forme visqueuse, en fait plus ou moins viscoélastique

de couleur noire. Il est composé d'un mélange d'hydrocarbures de poids moléculaire élevé, qui appartiennent aux trois groupes paraffiniques, naphténiques ou aromatiques.

Le bitume sorti tel quel des unités de raffinage est trop mou pour être utilisé pour les revêtements routiers. Aussi pour le rendre plus dur, on procède à son soufflage. Le procédé est ni plus ni moins une déshydrogénation partielle et une polymérisation du bitume avec l'oxygène de l'air.

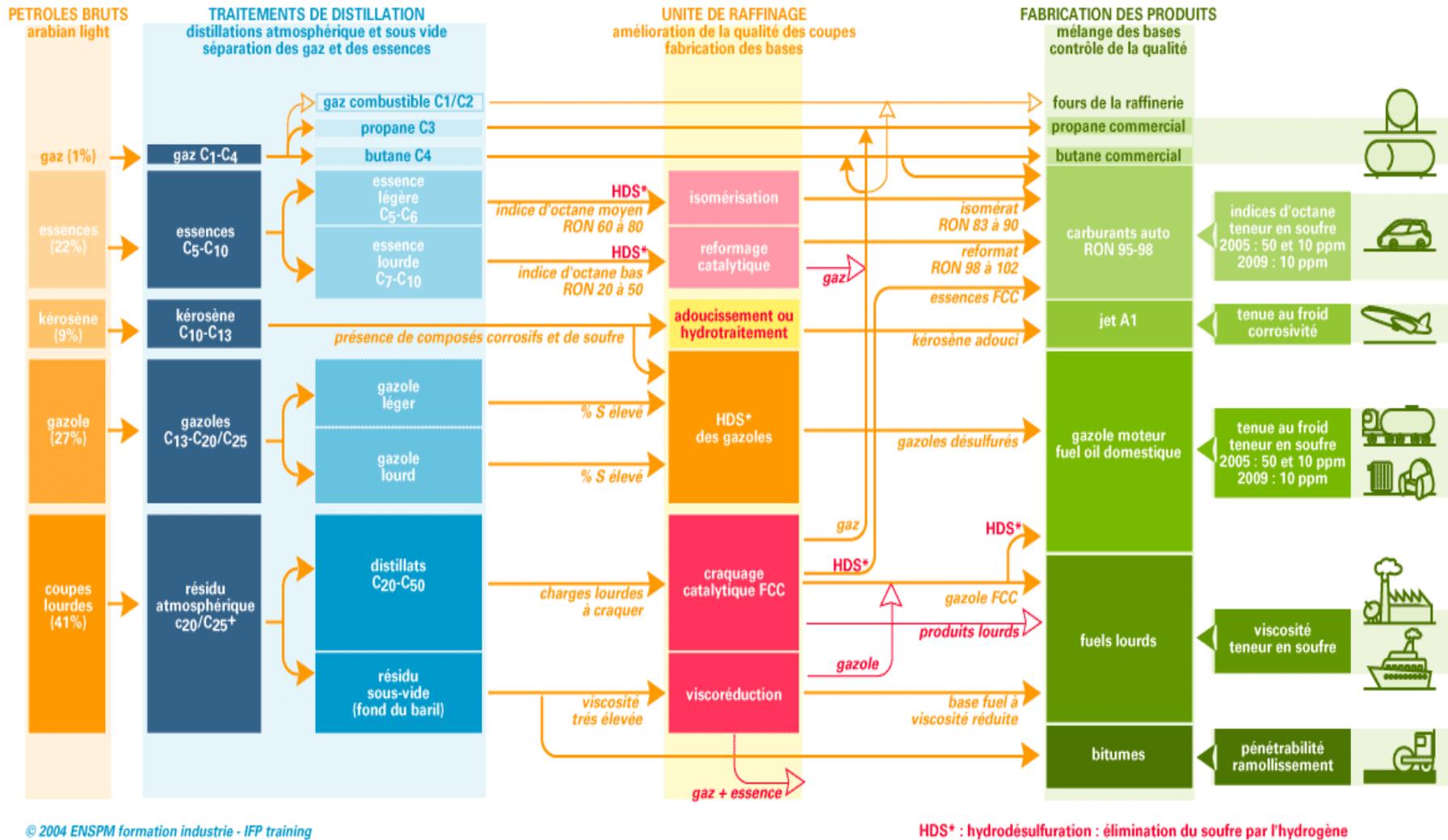
f) Traitement aux amines

Pour l'épuration des gaz de raffinerie, afin d'enlever les composés sulfurés (à l'origine des mauvaises odeurs) et en particulier l' H_2S , toxique, on fait subir à ces gaz un traitement aux amines. Le procédé est basé sur l'absorption chimique de l'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse contenant de la diéthanolamine. Ensuite, par chauffage, on élimine l'hydrogène sulfuré et on régénère ainsi la solution aqueuse active qu'on réinjecte dans l'absorbeur.

À la sortie des unités de mélanges, on trouve une gamme de produits commercialisables dont principalement du :

- Propane,
- Butane,
- Naphta léger,
- Naphta lourd,
- Essence d'aviation,
- Carburant auto,
- Supercarburant,
- Kérosène (du jet A1),
- Gazole moteur,
- Gazole de chauffage,
- Gazole marine,
- Fioul BTS,
- Fioul MTS,
- Fioul HTS,
- Bitume de différentes duretés

Schéma de principe du raffinage



© 2004 ENSPM formation industrie - IFF training

Figure III.3. Principe d'une raffinerie

III.8. Les conséquences environnementales du raffinage

- Raffiner implique de consommer de l'eau ; « 65,89 litres d'eaux usées par baril de pétrole raffiné », sans tenir compte de l'eau évaporée durant le processus ;

- Le transport sur de très longues distances, coûteux en énergie et, lorsqu'il s'effectue par bateau, peut avoir des conséquences catastrophiques sur l'environnement (marées noires, dégazage sauvages des pétroliers, fuites sur oléoducs);

- Les effluents (eaux usées) des raffineries de pétrole contiennent de l'ammoniac, des sulfures et des phénols (écotoxiques, seuls ou combinés). Ils contiennent divers polluants ou produits indésirables dont « des hydrocarbures, des phénols, des composés soufrés, des composés azotés, des matières en suspension et dans une moindre mesure, des métaux (Al, As, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, V, Zn) ». Peuvent aussi être présents « des cyanures, des tensio-actifs, du phosphore ». Les réseaux d'eaux pluviales peuvent aussi contenir certains de ces contaminants lessivés par l'eau lors de son parcours dans l'usine. Parmi les hydrocarbures souvent retrouvés dans les sols de raffineries ou dans les effluents, se trouvent des aromatiques polycycliques (HAP) peu biodégradables, du benzopyrène, toxiques pour la vie aquatique, du benzène et toluène et autres composés organiques volatils (COV) dont certains sont cancérigènes.

- La combustion du pétrole libère :
 - du dioxyde de carbone (CO₂), un des gaz à effet de serre ;
 - des hydrocarbures imbrûlés, qui peuvent avoir un effet de serre plus ou moins important ;
 - dioxyde d'azote (NO₂) ;
 - du monoxyde de carbone (CO) ;
 - des composés soufrés (SO₂ notamment, responsable des pluies acides), en fonction de la présence de soufre dans le carburant/combustible pétrolier ;
 - des particules cancérigènes, suivant le type de carburant/combustible pétrolier ;
 - des traces d'autres composés chimiques, comme le plomb.
 - Rejets dans l'air (évaporation d'hydrocarbure dont le benzène, toxique et notamment source de cancers et leucémies), etc.).

- Le traitement des produits en fin de vie, qui lorsqu'ils ne sont pas recyclables, polluent une dernière fois notre air, notre eau, notre sol, notre vie, et de manière rarement réversible.

Références bibliographiques

- Abdol HR, Kassim WMS, Hishir A, El-Jawashi SAS. Risk assessment and remediation suggestion of impacted soil by produced water associated with oil production. *Environ Monit Assess*, 2008 : 145(1-3) ; 95–102.
- Littlejohn D, Lucas D. Tank atmosphere perturbation: a procedure for assessing flashing losses from oil storage tanks. *J Air Waste Manage Assoc*, 2003 : 53(3) ; 360–365
- Martino G. Réformage catalytique. In: Leprince P (ed) *Le raffinage du pétrole, tome 3, Procédés de transformation*, Technip, 1998 : 105–173
- McCulloch B. Transitioning safely from greenfield to operations: case study of a major capital project. In: *Society of Petroleum Engineers – SPE international conference on health, safety and environment in oil and gas exploration and production*, 2010 : 3; 2129–2134.
- Ramachandran S, Engel D. Reliable & efficient feed gas preparation – a key enabler to pearl GTL. In: *SPE production and operations symposium, proceedings*, 2012 : 2 ; 1187–1195.
- Saeki Y, Emura T. Technical progresses for PVC production. *Prog Polym Sci*, 2002 : 27 ; 2055–2131.
- Salman Y, Wittfeld C, Lee A, Yick C, Derkinderen W. Use of dynamic simulation to assist commissioning and operating a 65-km-Subsea-tieback gas lift system. *SPE Prod Oper* 2009 : 24(4) ; 611–8.
- Seethepalli C. Safety lifecycle for a separator/desalter plant – lessons learnt. In: *11AIChE – 2011 AIChE spring meeting and 7th global congress on process safety, conference proceedings*; 2011 :1–12.
- Thiabaud P, Gros F, Tourdjman J, Guaraldo M. Benefits of life cycle dynamic simulation for FPSO projects & offshore developments. In: *Society of Petroleum Engineers – Braz offshore conf*, 2011 : 2 ; 590–602.
- Unnikrishnan G. Managing process safety in facilities design. In: *Society of Petroleum Engineers – international petroleum technology conference 2013, IPTC 2013: challenging technology and economic limits to meet the global energy demand*, 2013 : 1 ; 372–84.
- Yang X, Sun M (2013) Environmental pollution and protection of oil and gas production and utilization in China. *Appl Mech Mater*, 2013 : 261–262 ; 648–653

Chapitre IV

Les Industries Pétrochimiques

IV.1. La pétrochimie

La pétrochimie représente un secteur clé de l'industrie moderne. À partir de ressources fossiles, elle fournit des matières intermédiaires qui servent de base à la fabrication de nombreux objets pour usage quotidien.

La **pétrochimie** est la science qui s'intéresse à l'utilisation des composés chimiques de base issus du pétrole pour fabriquer d'autres composés synthétiques qui peuvent exister ou non dans la nature ; dans le dernier cas, ces composés sont dits artificiels. Les procédés de fabrication sont, en général, basés sur des réactions chimiques appropriées en présence ou non de catalyseurs.

IV.2. Les coupes pétrolières utiles à la pétrochimie

Les ressources fossiles comme le gaz, le charbon et le pétrole, servent essentiellement à fournir de l'énergie pour le chauffage et le transport. La pétrochimie récupère 10 % de ces ressources sous forme de produits raffinés :

- **La coupe naphta** est une essence (fraction pétrolière) qui est la plus utilisée par l'industrie pétrochimique ;
- **L'éthane**, qui provient du gaz naturel.

La première étape est la fabrication par **vapocraquage** de grands intermédiaires de la famille des oléfines (éthylène, propylène) et des aromatiques (benzène, toluène, xylène). La pétrochimie est à l'origine de milliers de produits de la vie courante : matières plastiques, fibres synthétiques (polyester, nylon), caoutchouc synthétique, médicaments, cosmétiques, etc.

En effet, en faisant passer les produits intermédiaires obtenus soit par distillation, soit par des unités secondaires, dans des unités spécifiques de pétrochimie, on obtient des matières premières susceptibles d'être transformées en produits qui n'existent pas dans la nature.

IV.3. Les procédés de la pétrochimie

L'industrie pétrochimique élabore des « intermédiaires » grâce à deux procédés :

- ✓ **Le vapocraquage** : à haute température et en présence de vapeur d'eau, les longues molécules contenues dans le naphta sont rompues en chaînes plus petites. On obtient des hydrocarbures plus légers, des oléfines (éthylène, propylène, butène, butadiène).

- ✓ **Le reformage catalytique** : à plus de 500 °C, dans une tour de distillation, le naphta donne des molécules aromatiques comme le benzène ou le toluène, deux solvants très utilisés par l'industrie chimique, ainsi que les xylènes. Les oléfines et les molécules aromatiques subissent ensuite de nouvelles réactions pour conduire aux produits finis.

Le gaz naturel peut également fournir des matières premières, du méthane et de l'éthane pour la pétrochimie. Il y a différents schémas de transformations de ces produits en composés organiques.

IV.4. Les produits de la pétrochimie

Les produits de transformations pétrochimiques sont remarquablement variés :

- Solvants
- Détergents
- Médicaments
- Cosmétiques
- Engrais

A ceci s'ajoute, l'immense domaine des matières plastiques, qui englobent notamment :

- Des résines, les homo et copolymères de chlorure de vinyle se présentent sous forme d'une poudre blanche souvent appelée résine. Ils sont généralement livrés en sacs de 25 kg.
- Des fibres synthétiques,
- Des plastifiants,
- Des élastomères,
- Des adhésifs,
- Le Nylon...

Le secteur de la pétrochimie est aussi un maillon indispensable dans de nombreux secteurs industriels :

- ✓ **Automobile** : équipements intérieurs et les pneumatiques ;
- ✓ **Construction** : matériaux isolants ;
- ✓ **Informatique et électroménager** : composants d'ordinateurs, de radios, télévisions...
- ✓ **Santé** : équipements de précision, matériel hospitalier...
- ✓ **Emballage alimentaire et technique, etc.**

IV.5. La plasturgie

La **plasturgie** est l'industrie de transformation des matières plastiques. On distingue trois types de matières plastiques : **les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.**

Les matériaux plastiques composés de polymères à chaînes linéaires ou ramifiées sont en principe fusibles. Les polymères thermoplastiques se déforment et sont façonnables sous l'effet de la chaleur, gardant cette forme en refroidissant. Ce phénomène réversible permet leur recyclage : les objets sont broyés et « refondus » pour en élaborer d'autres. Les thermoplastiques sont par ailleurs solubles dans des solvants spécifiques, ce qui permet leur utilisation comme revêtements et colles.

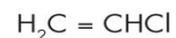
Les polymères thermodurcissables prennent leur forme définitive après la réaction chimique (polymérisation) accompagnant leur transformation. Le réseau tridimensionnel obtenu donne au produit fini son caractère d'irréversibilité thermique.

La structure réalisée avec une résine thermodurcissable ne peut varier et se trouve géométriquement figée. Plus le composé sera tridimensionnel, plus il sera rigide, dur, insoluble et infusible.

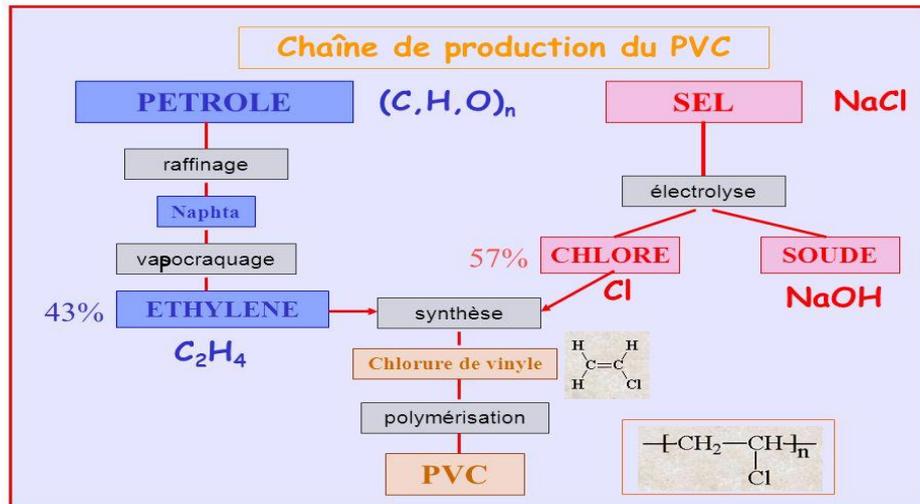
Les élastomères sont des polymères à caractère amorphe ou semi-cristallin présentant des propriétés remarquables en élasticité. Ils sont thermoplastiques et deviennent thermodurcissables par vulcanisation. Ils sont employés en général réticulés, utilisation : fabrication de la gomme des pneumatiques, contenant principalement du caoutchouc naturel (NR) et du copolymère élastomère styrène-butadiène (SBR), tuyaux, coussins, joints, mastics, gants médicaux, chaussures, etc.

IV.6. Le procédé de fabrication du poly(chlorure de vinyle) ou PVC

Le PVC est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation radicalaire du monomère de chlorure de vinyle (CVM) ou monochloréthylène.



Ce matériau de synthèse est constitué de **CARBONE**, d'**HYDROGENE**, et de **CHLORE**.



$n = 700 \text{ à } 1500$

Figure IV.1. Production du PVC

Le chlorure de vinyle est fabriqué industriellement à partir de l'éthylène et du chlore. En présence de chlorure ferreux agissant comme catalyseur, ces composants produisent du dichloroéthane suivant l'équation chimique :



Cette réaction se produit dans un bain de dichlorure d'éthylène en ébullition. A la température de 500 °C et à haute pression (30 atmosphères), le dichlorure d'éthylène se décompose pour produire du chlorure de vinyle et de l'acide chlorhydrique :



En pratique industrielle, l'acide chlorhydrique produit dans cette étape, est mélangé avec de l'oxygène et mis à réagir avec de l'éthylène additionnel sur le chlorure de cuivre agissant comme catalyseur pour produire davantage de dichlorure d'éthylène par l'intermédiaire de la réaction suivante:



La polymérisation la plus utilisée aujourd'hui est la polymérisation radicalaire en suspension (80%). Le monomère de chlorure de vinyle est dispersé en fines gouttelettes dans l'eau puis la réaction est activée par des amorceurs solubles dans le monomère (ex : peroxydes de diacétyle).

Le PVC est séparé du milieu par centrifugation et décantation puis séché. La morphologie des particules finales peut être contrôlée (porosité, densité et taille (100-180 µm)).

La polymérisation en émulsion est également utilisée mais uniquement dans 12% des cas. Le monomère est alors maintenu en émulsion stable dans l'eau avec des émulsifiants.

La polymérisation est activée par des amorceurs solubles dans l'eau. Des fines particules de 0,1-3,0 µm de diamètre se forment puis s'agglomèrent au séchage. Après broyage, leur taille est comprise entre 5 et 15 µm de diamètre. Enfin, la polymérisation en masse (8% des cas) requiert le mélange du monomère et de l'initiateur fraîchement préparé, puis une fraction des produits est introduite dans un réacteur. Cette méthode permet d'éviter l'utilisation d'eau et de dispersants – la difficulté étant, par contre, d'évacuer la chaleur de la réaction.

Il faut distinguer la différence entre le monomère de chlorure de vinyle (VCM) et le polychlorure de vinyle (PVC).

Le monomère de chlorure de vinyle est un gaz dangereux responsable d'effets à court terme lors d'exposition à de fortes concentrations. En effet, lors d'une exposition prolongée à faibles concentrations, il peut entraîner des effets à plus long terme.

La transformation de ce gaz en un produit solide va s'opérer par polymérisation : il s'agit d'une réaction chimique, en vase clos, qui additionne entre elles les molécules du gaz monomère VCM (vinyl chloride monomer) pour donner un polymère c'est à dire une macromolécule de poids plus élevé et ayant des caractéristiques physico-chimiques intéressantes pour des applications industrielles. Ce polymère se présente sous la forme d'une poudre blanche qui n'est pas classée dangereuse par la réglementation européenne : **le polychlorure de vinyle (PVC)**.

Remarque : Par ailleurs, il faut préciser que la fabrication du VCM et du PVC se fait dans l'industrie chimique alors que la transformation du PVC en produits finis se fait dans les entreprises de plasturgie.

Les conséquences pour l'environnement des rejets de VCM :

Les concentrations dans l'atmosphère à proximité des sites de production résultant des rejets ne doivent pas dépasser 0,1 ppm. La durée de vie du VCM dans l'atmosphère est de 2 jours environ car il se dégrade très rapidement : il a donc un impact négligeable sur l'ozone stratosphérique ainsi que sur l'effet de serre.

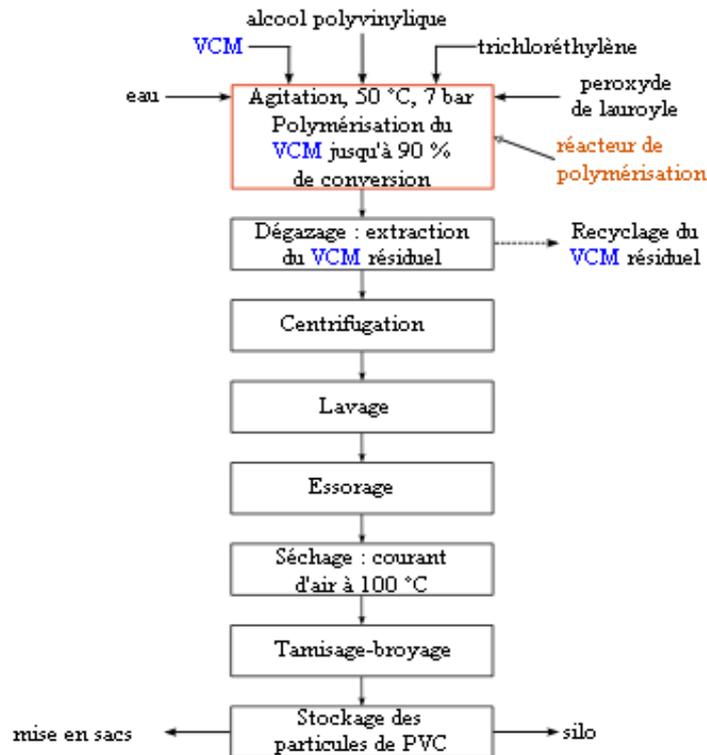


Schéma 1. Procédé de synthèse industrielle du PVC (procédé en suspension).

IV.7. Caractéristiques du PVC : Naturellement, le PVC est de nature rigide, sa structure est amorphe. Il possède les principales propriétés suivantes :

Masse volumique moyenne : $1,4 \text{ g/cm}^3$ (acier : $7,8 \text{ g/cm}^3$)

Transmission lumineuse : transparent à opaque

Contrainte de rupture à la traction : $350 \text{ à } 630 \text{ Kg/cm}^2$ (45MPa).

Allongement à la rupture : 2 à 40%

Inflammabilité : nulle

Résistance aux produits chimiques : lessives, acides, sels, eau de mer, essence, huile, ciment.

Dilatation : $0,00008 \text{ mm/m/}^\circ\text{C}$.

IV.8. Transformation du PVC

Le PVC ne s'utilise jamais sous une forme " pure " pour sa transformation en produit fini, il nécessite l'ajout d'additifs.

Les additifs : ils sont indispensables car ils facilitent la mise en œuvre (stabilisants, lubrifiants...) et permettent de faire varier les caractéristiques de la résine dans des proportions importantes (plastifiants, charges, pigments...). La part des additifs varie entre 10 et 25% en

pois par rapport à la résine pour les produits rigides et peut atteindre près de 60% pour les produits souples.

Les stabilisants (1 à 8%) : produits destinés à lutter contre la dégradation due à la chaleur et aux UV.

Les charges : produits destinés à abaisser le prix de revient. Ces substances sont utilisées à faible dose car l'utilisation excessive dégrade la qualité du produit. Les charges peuvent aussi affecter les propriétés des composites, comme la stabilité thermique, les propriétés rhéologiques, optiques, etc.

Les colorants (de 1 à 5%) : résines teintant dans la masse du profilé. Ce sont principalement des pigments et colorants organiques, des pigments minéraux (oxydes de titane, de fer, de chrome, ...) et des organo-métalliques.

Les modifiants : produits modifiant le comportement mécanique qui influent la mise en œuvre du compound lors de l'extrusion (fabrication de profilés).

Les lubrifiants (1 à 5%) : Ils servent à éviter l'adhérence de la matière plastique sur les parois métalliques des machines de transformation et à modifier les propriétés des mélanges. Ces lubrifiants sont par exemple des cires, des acides gras, ... etc.

Les plastifiants (50% en moyenne pour les produits souples) : Ils se présentent généralement sous forme de liquides plus ou moins fluides, à température d'ébullition élevée, et sont ajoutés à la résine à doses variables pour conférer une souplesse permanente aux produits finis.

Les ignifugeants : Dans de nombreuses applications, la présence de chlore dans le PVC suffit à garantir une performance au feu satisfaisante. Cependant, c'est par addition généralement d'ignifugeants comprenant principalement des sels métalliques que les propriétés au feu sont remarquablement améliorées.

IV.9. Usages et formes commerciales du PVC

C'est la troisième matière plastique employée dans le monde : le PVC représente 20 % de la consommation mondiale totale des matières plastiques.

Le PVC (Polychlorure de vinyle) est très utilisé en constructions et bâtiments. Les principales utilisations du PVC dans le secteur du bâtiment concernent trois domaines :

- Canalisation (écoulements, eaux usées, gouttières...) : très utilisée pour les canalisations, le PVC est particulièrement prisé, car moins cher, plus pratique et moins dangereux que certains métaux lourds (plomb et cuivre).
- Menuiserie : le PVC est couramment utilisé pour la fabrication des portes et des fenêtres. Les menuiseries en PVC sont moins coûteuses que celles en bois ou en aluminium
- Revêtement sol : Tendances, les revêtements de sol en PVC sont plus esthétiques et plus faciles d'entretien que ceux en linoléum.

Il est également utilisé dans l'habitacle automobile et carrosserie, gaines de câbles électriques, évacuation des eaux usées, drainage agricole, serres, sacs à main, bottes et cirés...etc.

IV.10. Avantages du PVC

Le PVC est un matériau qui offre de multiples avantages :

- Le PVC est un polymère stable et non toxique qui est inerte et ne présente pas de danger sur la santé publique (quand la teneur en VCM dépasse la norme de santé, il devient cancérigène).
- Résistant aux intempéries, à l'usure du temps, aux flammes et à la plupart des agents agressifs
- Insensible aux variations climatiques (contrairement à l'aluminium ou au bois)
- Bon isolant électrique, thermique et phonique
- Etanche aux gaz et aux liquides
- Léger
- Choix important de couleurs, motifs et finitions (imitation d'autres matériaux comme le bois, la pierre, le marbre, le béton, etc.)
- Economique (moins cher que l'acier, le bois ou l'aluminium)
- Facile à entretenir
- Difficilement inflammable
- 100% recyclable.

IV.11. Inconvénients du PVC

A côté de ses nombreux avantages, le PVC présente quelques inconvénients :

- Toxique en cas d'incendie ou de combustion (contient de l'acide chlorhydrique)
- Non biodégradable

- Peu résistant à l'usure en tant que revêtement de sol
- Le PVC, est rarement utilisé dans les emballages alimentaires. La fabrication de ce plastique nécessite des phtalates, dont du DEHA (2-éthylhexyle) et parfois du bisphénol A (BPA). Toutes ces substances sont hautement toxiques et interdites d'usage alimentaire.
- La présence d'une multitude d'additifs crée des incompatibilités de recyclage - différents flux de déchets de PVC doivent être maintenus séparés avant leur recyclage pour ne pas engendrer des produits de qualité inférieure. Le recyclage du PVC contenant des additifs toxiques entraîne la dissémination involontaire de ces additifs dans d'autres produits.
- Sous l'influence de la chaleur, le PVC subit une dégradation profonde, accompagnée d'une coloration caractéristique. Plus cette dernière s'accroît, plus les propriétés du PVC décroissent, et devient de plus en plus cassant et fini par se désagréger complètement.
- Le PVC peut commencer à se décomposer à partir de 175-200°C et libère principalement des vapeurs d'acide chlorhydrique, très irritantes pour les muqueuses oculaires et respiratoires. Les quantités de vapeurs augmentent avec la température. Du VCM résiduel, présent à l'état de traces, peut être libéré si le polymère contient du monomère résiduel.

IV.12. Les principaux domaines d'utilisation du PVC sont les suivants :

- Le bâtiment et les travaux publics (50%) ; Canalisations (tubes et raccords) ;
- Emballages (30%) (films, bouteilles et flacons) ;
- Les transports dont l'automobile (6%)
- Profilés (bardages, volets, fenêtres, gaines de câbles...) ;
- Films et feuilles (similicuir, feuilles d'étanchéité...) ;
- Revêtements de sols et de murs ;
- Applications médicales (poches à sang, drains, tuyaux, alèses, gants de soins...) ;
- Jouets (ballons, poupées...) ;
- Le secteur électrique (8%) ;
- Divers (6%) (tuyaux d'arrosage, cartes de crédits, bottes et chaussures, les biens de consommation, vêtements, pièces techniques, équipements automobiles, articles de bureaux, papeterie, gants de vaisselles ou de jardinage etc.).

IV.13. Recyclage du PVC

Avec 326.276 tonnes de matières recyclées en 2018, les profilés de fenêtres et les produits de construction connexes représentaient 44% du PVC total recyclé. La Figure IV.2 représente le recyclage des différents produits en PVC en 2018.

On entend par "déchets de fabrication", l'ensemble des rebuts et des chutes générés, dans l'industrie de transformation (plasturgie), par la fabrication de produits finis. Par exemple, la fabrication de pièces plastiques par injection génère 10 à 15 % de déchets plastiques.

Aujourd'hui, les principales entreprises de la transformation du PVC assurent un recyclage à plus de 98 % des déchets de production. La transformation des matières plastiques est donc une industrie qui génère très peu de déchets.

Les efforts portent principalement sur la valorisation de la matière des corps creux (bouteilles et flacons) car ils représentent des volumes importants et sont les plus faciles à extraire.

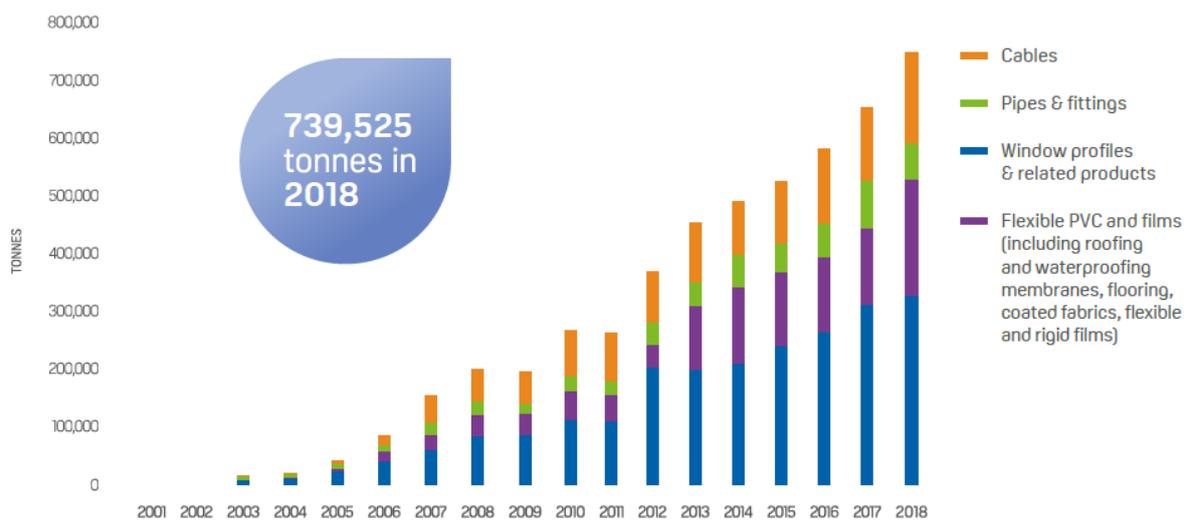


Figure IV.2. Recyclage en tonnage des différents produits en PVC de 2001 à 2018.

Références bibliographiques

Abdol HR, Kassim WMS, Hishir A, El-Jawashi SAS. Risk assessment and remediation suggestion of impacted soil by produced water associated with oil production. *Environ Monit Assess*, 2008 : 145(1-3) ; 95–102.

An analysis of European plastics, Association of plastics manufacturers, production, demand and waste data, **Plastics – the Facts 2018**

Littlejohn D, Lucas D. Tank atmosphere perturbation: a procedure for assessing flashing losses from oil storage tanks. *J Air Waste Manage Assoc*, 2003 : 53(3) ; 360–365

Martino G. Réformage catalytique. In: Leprince P (ed) *Le raffinage du pétrole*, tome 3, Procédés de transformation, Technip, 1998 : 105–173

McCulloch B. Transitioning safely from greenfield to operations: case study of a major capital project. In: Society of Petroleum Engineers – SPE international conference on health, safety and environment in oil and gas exploration and production, 2010 : 3; 2129–2134.

Progress, Report, Vinylplus, Committed to Sustainable Development, 2019.

Ramachandran S, Engel D. Reliable & efficient feed gas preparation – a key enabler to pearl GTL. In: SPE production and operations symposium, proceedings, 2012 : 2 ; 1187–1195.

Saeki Y, Emura T. Technical progresses for PVC production. *Prog Polym Sci*, 2002 : 27 ; 2055–2131.

Salman Y, Wittfeld C, Lee A, Yick C, Derkinderen W. Use of dynamic simulation to assist commissioning and operating a 65-km-Subsea-tieback gas lift system. *SPE Prod Oper* 2009 : 24(4) ; 611–8.

Seethepalli C. Safety lifecycle for a separator/desalter plant – lessons learnt. In: 11AIChE – 2011 AIChE spring meeting and 7th global congress on process safety, conference proceedings; 2011 :1–12.

Thiabaud P, Gros F, Tourdjman J, Guaraldo M. Benefits of life cycle dynamic simulation for FPSO projects & offshore developments. In: Society of Petroleum Engineers – Braz offshore conf, 2011 : 2 ; 590–602.

Unnikrishnan G. Managing process safety in facilities design. In: Society of Petroleum Engineers – international petroleum technology conference 2013, IPTC 2013: challenging technology and economic limits to meet the global energy demand, 2013 : 1 ; 372–84.

Yang X, Sun M (2013) Environmental pollution and protection of oil and gas production and utilization in China. *Appl Mech Mater*, 2013 : 261–262 ; 648–653.

Chapitre V

**Techniques de Caractérisation
du Pétrole Brut et des
Fractions Pétrolières**

Chaque raffinerie dispose d'un laboratoire de contrôle qui lui permet de réaliser un certain nombre de tests classiques sur les produits pétroliers intermédiaires et finis.

Ces tests doivent répondre à deux préoccupations

1. Vérifier rapidement que le réglage des unités de production est correct.
2. S'assurer que la qualité des produits finis correspond bien aux normes en vigueur.

L'appareillage et le mode opératoire de ces essais sont normalisés de sorte que les résultats soient aisément reproductibles et comparables. Leur mise en œuvre très simplifiée en comparaison avec les méthodes physiques classiques d'analyse, l'avantage de n'exiger qu'une spécialisation peu poussée l'opérateur et permet d'effectuer des contrôles fréquents. Les résultats obtenus sont très intéressants, car ils permettent de caractériser un produit pétrolier avec une précision suffisante.

Les travaux pratiques comportent une série de mesures de :

- ✓ La densité d'un produit pétrolier à l'aide d'un pycnomètre (NF T 60 – 101) et d'un densimètre à lecture directe.
- ✓ L'indice de réfraction d'un échantillon pétrolier à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé.
- ✓ La courbe de distillation ASTM d'une essence automobile (ISO 3405: 2011);
- ✓ La tension de Vapeur Reid (NF M 07-007) d'une fraction pétrolière.

V.1. Mesure de la densité des produits pétroliers

1. Définition

La masse volumique (noté ρ) d'une substance liquide correspond à la masse de cette substance dans une unité de volume. Sa densité (d) est le rapport de sa masse volumique à celle de l'eau prise comme référence à la température standard de 4°C. Le choix de cette température donne une valeur de densité égale à l'unité.

$$d_4^{20} = \frac{\text{Poids d'un volume de produit à } 20^\circ\text{C}}{\text{Poids du même volume d'eau à } 4^\circ\text{C}}$$

La mesure de la densité seule ne permet pas de définir un produit pétrolier.

La détermination de la d_4^{20} à partir d'une densité mesurée à une température T se fait selon la formule de correction suivante :

$$d_4^{20} = d_4^T + K(T - 20)$$

Où, K est un coefficient dépendant de la densité du produit, selon le tableau I :

$$d_4^{20} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0}$$

T : température à laquelle on mesure la densité en °C.

m_0 : masse du pycnomètre vide en (g)

m_1 : masse du pycnomètre + eau en (g)

m_2 : masse du pycnomètre + produit pétrolier en (g)

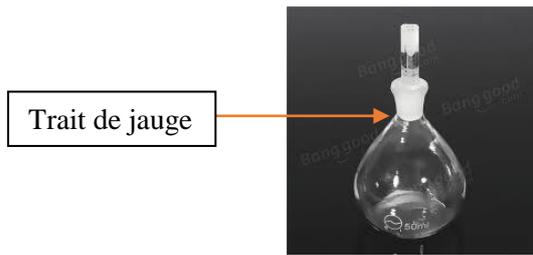
2. Appareillage

L'appareillage utilisé se compose de :

- 1.01 Pycnomètre
- 2.01 Bain marie
- 3.01 Thermomètre
- 4.01 Balance analytique de grande précision (0,0001 g).

3. Mode opératoire : Il s'effectue comme suit :

- On pèse préalablement le pycnomètre vide et sec (m_0), ensuite il est rempli jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée prise à 4°C.
- Le pycnomètre rempli d'eau est placé dans un bain marie à une température contrôlée pendant 15 minutes.
- On retire le pycnomètre du bain, on l'essuie extérieurement avec du papier absorbant et on le pèse à nouveau avec l'eau et on note la masse (m_1).
- On remplit le pycnomètre séché du produit pétrolier, puis on le plonge dans le bain à la même température que l'essai précédent pendant 15 minutes.
- Finalement, on pèse le pycnomètre avec l'échantillon et on note la masse (m_2).
- Si la température du bain est différente de 20°C, il y a lieu de procéder à la correction de la valeur de la densité mesurée à la température expérimentale pour déterminer la d_4^{20} selon le Tableau I.



Trait de jauge

Figure V.1. Vue d'un pycnomètre

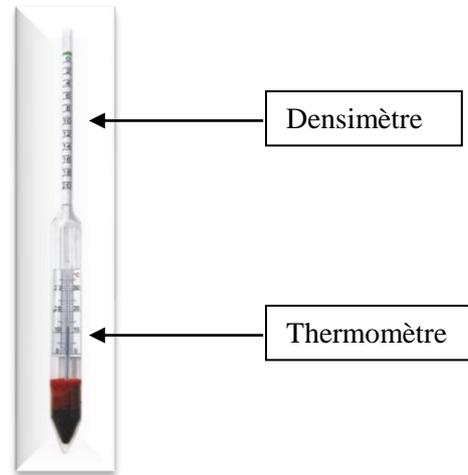


Figure V.2. Vue d'un densimètre

Tableau V.I : Valeurs de correction des densités

D	0,6 – 0,70	0,70 – 0,76	0,76 – 0,80	0,80 – 0,85	0,85 – 0,88	0,88 – 0,90
K	0,0009	0,00085	0,0008	0,00075	0,00065	0,00062

4. Mode opératoire d'utilisation d'un densimètre

- ✓ On introduit la solution dans une éprouvette suffisamment large et haute.
- ✓ On plonge doucement un densimètre dont l'intervalle des densités est vérifié préalablement (Si le densimètre s'enfonce complètement, la densité du liquide est inférieure à ce que le densimètre peut mesurer et si celui-ci ne s'enfonce pas assez, la densité du liquide est trop grande).
- ✓ On doit veiller à ce que le densimètre ne colle pas à la paroi de l'éprouvette sous l'influence des forces de tension superficielle.
- ✓ A effectuer la lecture de la densité d en même que la température.
- ✓ On rincer et essuyer le densimètre avant de le ranger.

V.2. Détermination de l'indice de réfraction ($n_{20^\circ\text{C}}$)

1. Définition

L'indice de réfraction, désigné (n), d'un milieu transparent est défini par le rapport entre la vitesse de propagation de la lumière dans le vide (c) et sa vitesse dans ce milieu (v_1). $n = c/v_1$. C'est une grandeur sans dimension caractéristique d'un milieu, décrivant le comportement de la lumière dans celui-ci ; il dépend de la longueur d'onde de la lumière incidente, de la température à laquelle la mesure est réalisée et de la composition exacte du matériau (présence d'impuretés). En pratique, on mesure l'indice de réfraction d'une substance par rapport à l'air.

2. Appareillage

- Prisme mobile (prisme d'éclairage);
- Prisme fixe (prisme de référence);
- Deux oculaires; l'un permet de pointer la limite de séparation des deux plages, éclairée et obscure et l'autre permet la lecture de l'échelle des indices. Les deux oculaires sont munis d'un système de lentilles dont le réglage permet une vision nette pour chaque utilisateur.
- Dispositif d'éclairage de l'échelle des indices (petit volet circulaire muni d'un miroir).
- Bouton moleté permettant d'amener la limite de séparation dans le réticule de l'oculaire placé en bas.
- Bouton moleté qui fait tourner le prisme compensateur permettant de supprimer les colorations que pourrait présenter la limite de séparation des zones claire et obscure.



Figure V.3. Réfractomètre d'Abbé

3. Mode opératoire : A procéder selon les étapes suivantes :

- On dirige l'appareil vers la lumière.
- On relève le prisme mobile d'éclairage et nettoyer soigneusement les deux faces de verre apparentes.
- On dépose quelques gouttes de l'échantillon liquide à l'aide d'une pipette sur la face horizontale du prisme de référence. Eviter tout contact entre la pipette en verre et le prisme pour ne pas rayer ce dernier.
- A rabattre doucement le prisme mobile en regardant dans l'oculaire bas.
- On agit sur le bouton moleté de droite de façon à amener dans le champ de vision la limite de séparation des deux zones (claire et obscure). Cette ligne de séparation doit être nette.
- On ajuste cette ligne à l'intersection du réticule par action sur le bouton moleté de droite.
- En regardant dans l'oculaire (haut), on lit la valeur de l'indice de réfraction avec précision.

- Une fois la mesure effectuée, on soulève le prisme mobile, essuyer les deux prismes avec du papier propre et les refermer lentement.

V.3. Distillation ASTM (ISO 3405 : 2011)

1. Définition

La distillation est un procédé de séparation de mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur, les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est liquéfiée pour donner le distillat.

Les caractéristiques de distillation des hydrocarbures sont importantes en matière de sécurité et de performances, en particulier dans le cas des carburants et des solvants. L'intervalle de distillation donne des renseignements importants sur la composition et le comportement pendant le stockage et l'utilisation, et la vitesse d'évaporation est une caractéristique essentielle dans l'utilisation de nombreux solvants. La plupart des spécifications applicables aux distillats pétroliers fixent des valeurs limites pour certaines caractéristiques de distillation, afin de mieux maîtriser les performances en utilisation et pour contrôler la formation de vapeurs qui pourraient devenir explosives en présence d'air ou s'échapper dans l'atmosphère (composés organiques volatils).

2. Objet de la norme

La présente norme a pour objet de fixer les conditions dans lesquelles doivent être effectués les essais en vue de déterminer les caractéristiques d'une essence définies ci-dessous :

- **Point initial** : température relevée au moment de l'apparition de la première goutte de condensat qui tombe de l'extrémité du tube condenseur.
- **Point final** : température maximale notée au cours de l'essai. Cette température généralement observée après l'évaporation de tout le liquide au fond du ballon de distillation.
- **Point de décomposition** : température notée lorsque se manifeste les premiers signes de décomposition thermique du produit contenus dans le ballon de distillation qui est l'apparition de fumées, dans la majorité des cas, montrent un abaissement net de la température malgré un ajustement du chauffage de la dernière goutte du liquide.
- **Volume condensé** : volume de condensat exprimé en ml, recueilli dans l'éprouvette graduée, lorsque le thermomètre a atteint la température maximale.
- **Volume total condensé** : volume maximal de condensat recueilli à la fin de l'essai.

- **Récupération totale** : somme du volume total condensé et du contenu du ballon en fin d'opération.
- **Résidu** : déterminé soit, par la différence entre la récupération totale et le volume total condensé, soit, par la mesure directe du volume du liquide restant dans le ballon en fin d'essai.
- **Pertes** : différence entre le volume de la prise d'essai (100 ml) et la récupération totale.
- **Volume évaporé** : somme du volume condensé et des pertes.

3. Appareillage

Le dispositif expérimental est illustré ci-dessous :

- Ballon de distillation
- Condenseur
- Support du ballon de distillation
- Dispositif de chauffage
- Eprouvettes graduées de 100 ml et de 5 ml
- Thermomètre
- Système de réfrigération

4. Mode opératoire

Suivez dans l'ordre les étapes suivantes :

- Régler la vitesse de chauffage de telle sorte que l'apparition de la première goutte n'excède pas 15 min.
- Ensuite, fixer la vitesse de chauffage entre 4 et 5 ml/min et s'assurer que le flux du condensat est continu et régulier.
- Entre le point initial et la fin de la distillation, les températures correspondant aux volumes de condensat sont au préalable fixées à l'avance. Les indications du thermomètre sont relevées chaque 10 ml de volume de condensat recueilli, ainsi que celles correspondant à 5 ml et 95 ml, si le volume total condensé est supérieur à ce dernier chiffre.
- Si le thermomètre indique une température de 370°C, ou si le point de décomposition est atteint, il faut interrompre le chauffage.
- Pendant que le tube condenseur continue à s'égoutter dans l'éprouvette graduée, attendre que le volume de condensat se stabilise. Puis, mesurer ce volume à 0,5 ml près, et le noter comme volume total condensé.

- Laisser le ballon se refroidir et mesurer le volume du résidu en recueillant le liquide restant dans le ballon dans une éprouvette graduée en 0,1 ml. La récupération totale est alors exprimée par la somme : **Volume total condensé – résidu**
- Déduire de 100 ml la récupération totale pour obtenir les pertes.

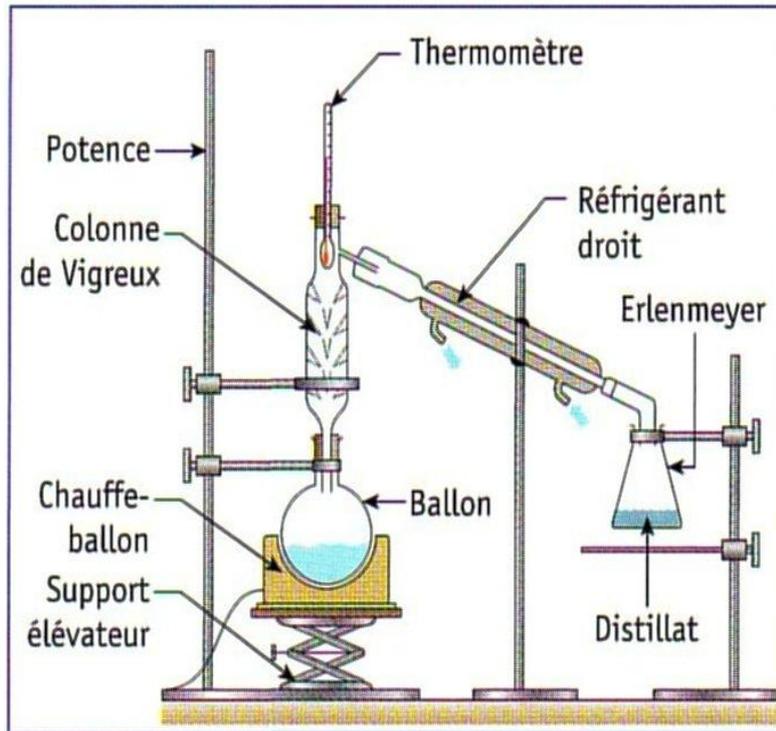


Figure V.4. Appareil de distillation ASTM

V.4. Détermination de la Tension de Vapeur Reid (NF M 07-007)

1. Définition

Tension de Vapeur Reid (TVR) est la pression développée par les vapeurs d'un produit pétrolier contenues dans une bombe normalisée à la température de 37,8°C. Cet essai s'applique surtout aux carburants automobiles. La valeur de la TVR dépend directement de la teneur du produit en constituants volatils à forte tension de vapeur. La TVR intervient également pour caractériser l'aptitude d'un carburant à se vaporiser.

2. Appareillage

L'équipement utilisé pour la mesure de la TVR comprend :

1. Une cuve à remplir avec l'échantillon ;
2. Une chambre dont le volume est quatre fois le volume de la cuve ;
3. Un bain thermostaté à 37,8°C (100°F) et un thermomètre ;
4. Un manomètre.

3. Principe

- Remplir la cuve d'essence (environ 70 ml).
- Connecter la cuve à la chambre à air.
- Agiter périodiquement l'ensemble et le placer convenablement dans le bain thermostatique.
- Le manomètre donne une indication de pression qui se stabilise lorsque l'équilibre est atteint. Cette valeur limite de pression donne la valeur de la TVR, qui est exprimée en g/cm^2 .



Figure V.5. Appareil de mesure de la TVR

V.5. Caractéristiques usuelles de la consistance du bitume

Etant donné le changement de la consistance et des propriétés mécaniques en fonction de la température (et du temps de charge), des essais empiriques ont été mis au point dans chaque domaine de température pour mesurer les caractéristiques du bitume et tenter d'appréhender les performances de l'enrobé bitumineux. Ces essais empiriques sont décrits ci-après par température croissante :

- Dans le domaine viscoélastique (températures intermédiaires) : **Pénétrabilité**
- En début du domaine fluide (températures moyennement élevées) : **Température de ramollissement** bille et anneau (TBA) ou **point de ramollissement**.

V.5.1. Pénétrabilité à l'aiguille (Norme EN NF 1426)

C'est la profondeur, exprimée en dixième de millimètres (1/10 mm), d'enfoncement d'une aiguille calibrée dans la prise d'essai dans des conditions normalisées d'une température de 25°C, au bout d'un temps de 5 secondes. Le poids de l'aiguille avec son support est de 100g. L'essai consiste tout d'abord à chauffer l'échantillon dans une étuve jusqu'à ce qu'il devient fluide en prenant soin de bien le mélanger pour assurer une bonne homogénéité du bitume.

Par la suite, l'échantillon est versé dans une coupelle normalisée en évitant l'inclusion des bulles d'air et refroidi à l'air libre pendant 1h30. Une fois refroidi, la coupelle contenant l'échantillon est placée dans un bain marie à 25°C (± 0,1°C) pendant 1h30'.

Une fois le temps écoulé, la coupelle est retirée et l'aiguille du pénétromètre (Figure V.6) préalablement ajustée au zéro, relâchée pendant 5 secondes avant d'être bloquée. On note la profondeur d'enfoncement de l'aiguille affichée sur le cadran.

Nous réitérons l'essai 3 fois de suite en différents points de la surface de la coupelle. Le résultat final est obtenu en prenant la moyenne des trois essais.

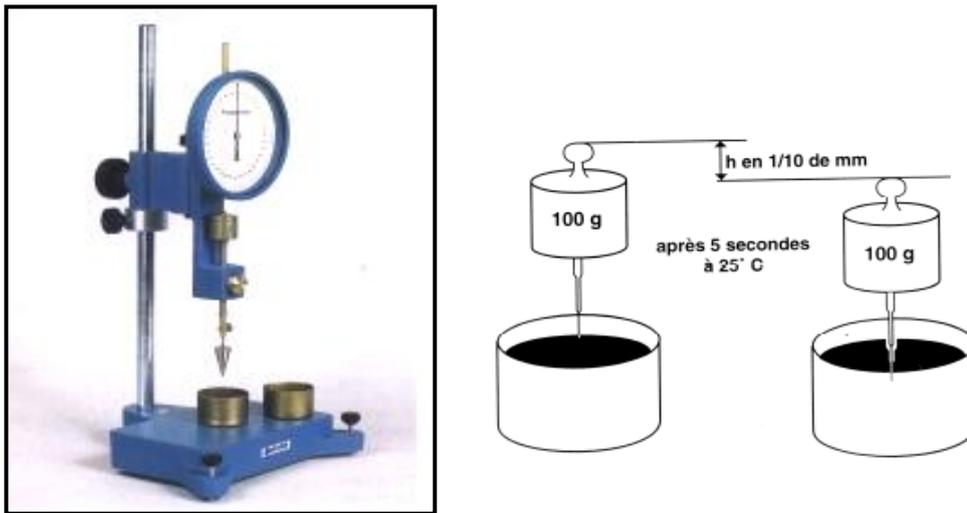


Figure V.6. Pénétromètre à aiguille et principe de l'essai de pénétrabilité.

Afin de voir l'effet du vieillissement, un pourcentage de pénétrabilité est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Pénétrabilité retenue (\%)} = \frac{\text{Pénétrabilité après RTFOT}}{\text{Pénétrabilité avant RTFOT}} \times 100$$

Le bitume est moins susceptible à la température quand les valeurs du pourcentage de la pénétrabilité sont faibles.

V.5.2. Température Bille-Anneau (TBA - Norme EN NF 1427)

Le point de ramollissement est la température à laquelle un produit bitumineux atteint un certain degré de ramollissement dans des conditions normalisées. Dans cet essai une bille d'une masse de 3,5g (a) est placée sur une prise d'essai du produit, contenue dans un anneau de laiton (b) de dimensions normalisées, déposé sur un support d'anneau (c).

La température de ramollissement notée TBA doit correspondre à la moyenne des températures (lu à partir du thermomètre (d)) à laquelle le bitume des deux disques se ramollit

suffisamment pour permettre à chaque bille enveloppée de bitume, de descendre d'une hauteur de $25 \text{ mm} \pm 0,4 \text{ mm}$.

Pour réaliser cet essai, nous procédons au chauffage de l'échantillon jusqu'à ce qu'il atteigne la température de coulée, en prenant soin d'éviter les excès de chauffage locaux et en l'agitant constamment. L'échantillon chauffé est ensuite versé dans deux anneaux préalablement préchauffés en évitant l'introduction de l'air. Après refroidissement pendant environ 30 minutes, le surplus du matériau est enlevé avec une spatule légèrement chauffée (rasage des anneaux). Par la suite, nous plaçons les anneaux sur leur support (Figure V.7) en utilisant le guide de centrage et nous plaçons le dispositif dans un bûcher rempli d'eau distillée préalablement placé dans un bain à ultrasons pendant 15 min avant de fixer la température du bain à $5^\circ\text{C} (\pm 1^\circ\text{C})$ pendant 15 minutes.

Ensuite, nous plaçons dans chaque guide une bille qui a été amenée au préalable à la température du bain. L'ensemble monté avec les anneaux et les guides en position correcte est mis sur une plaque chauffante qui permet l'élévation graduelle de la température à raison de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. L'appareil affichera la température à laquelle l'échantillon enveloppant chaque bille touche la plaque inférieure du support.

L'écart entre les valeurs obtenues des deux anneaux ne doit pas dépasser 1°C , sinon l'essai est annulé. Afin de voir l'effet du vieillissement, l'accroissement de la TBA est calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Accroissement de TBA } (^\circ\text{C}) = \text{TBA après RTFOT}(^\circ\text{C}) - \text{TBA avant RTFOT}(^\circ\text{C})$$

Le bitume est moins susceptible à la température quand les valeurs de l'accroissement en TBA sont faibles.

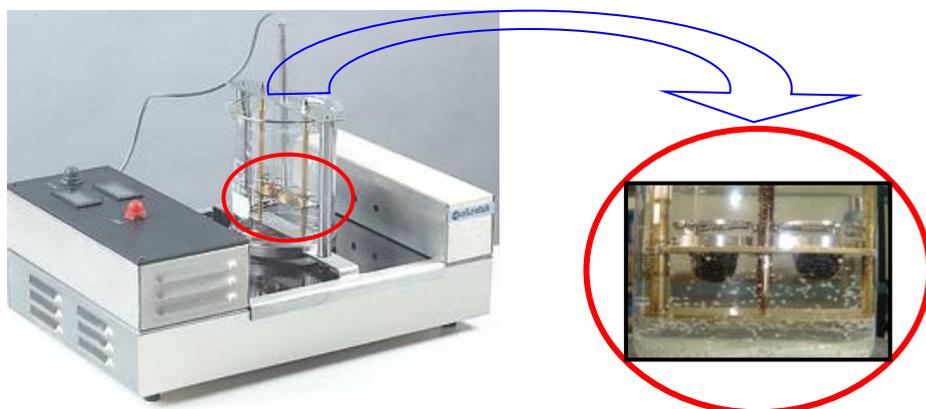


Figure V.7. Dispositif expérimental pour la mesure de la TBA des bitumes.

V.5.3. Indice de Pénétrabilité (IP)

Les mesures de la pénétrabilité à 25 °C et de la TBA permettent de calculer l'indice de pénétrabilité (IP) selon la norme EN 12591 :

$$IP_{\text{PFEIFFER}} = \frac{1952 - 500 \times \log(\text{Pen}_{25}) - 20 \times TBA}{50 \times \log(\text{Pen}_{25}) - TBA - 120}$$

L'IP varie globalement entre les valeurs de -2 et +2. Plus la valeur de l'IP est grande, moins le bitume est susceptible à la température.