

GENERALITES SUR LE PETROLE BRUT

I.1 CLASSIFICATION DU PETROLE BRUT

Plusieurs types de pétrole brut existent dans la nature ; en ce qui concerne le Sénégal qui n'est pas un pays producteur, le brut est acheminé grâce à un pipe-line qui relie la raffinerie à un tanker (pétrolier) stationné en haute mer. Une pompe dont le débit est de 170 t/h (cent soixante dix tonnes par heure) permet de remplir sept bacs de stockage dont les capacités varient de 22915 m³ à 48000m³.

Le pétrole brut, comme produit fossile extrait des sous sols, est constitué majoritairement d'hydrocarbures et de soufre (à hauteur de 0,2 à 5%), viennent ensuite l'azote et l'oxygène (0 à 1%) et des traces de métaux comme le vanadium et le nickel.

Ainsi en fonction de la nature des chaînes carbonées des hydrocarbures et de la teneur en soufre, on distingue plusieurs types de pétrole brut.

I.1.1 classification en fonction du nombre de carbones

Quelque soit son origine, le pétrole brut est essentiellement constitué d'hydrocarbures c'est-à-dire des composés organiques constitués uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. En fonction du nombre d'atomes de carbones contenus dans les hydrocarbures, le pétrole brut est classé en trois catégories. (1).

I.1.1.1 Le brut léger

Il est constitué d'un grand nombre d'hydrocarbures saturés principalement des alcanes linéaires appelés paraffines ou ramifiés dits isoparaffines. (Figure 1)

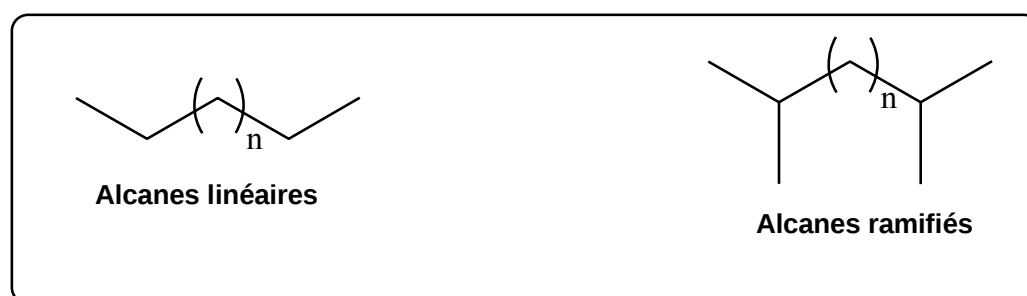


Figure 1: Les alcanes

I.1.1.2 Le brut moyen

Il est constitué d'une grande quantité d'hydrocarbures monocycliques (comme le cyclohexane ou « naphène » et dérivés) et polycycliques. Ces hydrocarbures sont dits naphéniques.

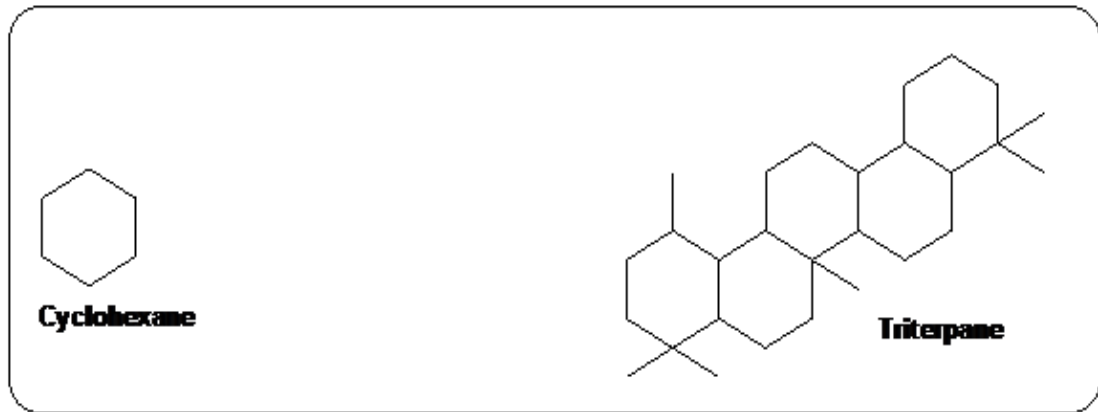


Figure 2 : Les naphéniques

I.1.1.3 Le brut lourd

Il contient une grande quantité de composés aromatiques (benzène naphthalène, phénanthrène) encore appelés composés naphéniques (figure 3).

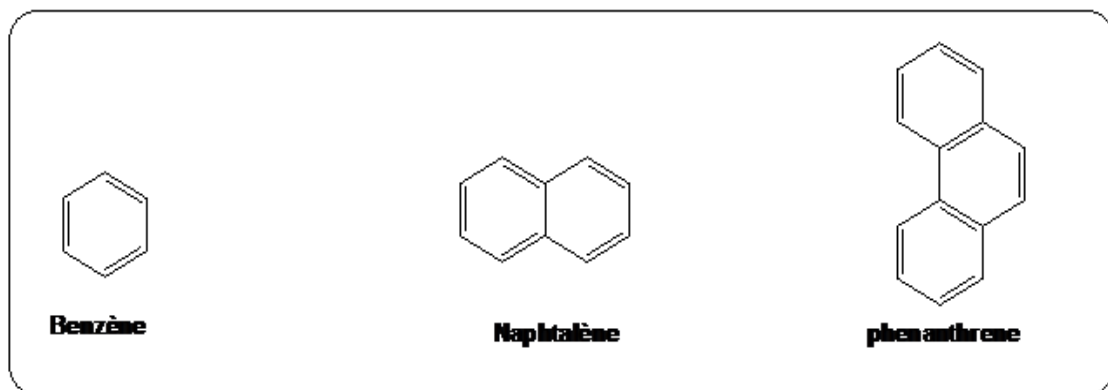


Figure 3: Les hydrocarbures aromatiques

I.1.2 : Classification en fonction de la teneur en soufre

Suivant la proportion en soufre, le brut est classé en trois catégories(1) et (2).

I.1.2.1 : La basse teneur en soufre (BTS) :

C'est le pétrole brut dont le pourcentage en masse de soufre est inférieur à 0,5%

I.1.2.2 : La moyenne teneur en soufre (MTS) :

C'est le pétrole dont le pourcentage en masse de soufre est compris entre 0,5% et 1%.

1.1.2.3 : La haute teneur en soufre (HTS)

C'est le pétrole dont le pourcentage en masse de soufre est supérieur ou égal à 1%.

Dans le cas du Sénégal, le raffinage utilise le pétrole brut BTS de masse volumique $0,85 \text{ kg/m}^3$ car les installations de la raffinerie sont conçues pour le traitement de ce type de brut. Le pétrole brut BTS est un brut léger constitué en grande majorité d'alcane linéaires ou ramifiés séparés par distillation. D'autres produits tels les naphéniques et les aromatiques peuvent ensuite synthétisés par des techniques comme le craquage catalytique et le reformage catalytique.

I.2 produits du raffinage du brut BTS

I.2.1 Hétéroatomes et cations métalliques

Le pétrole brut contient souvent de l'eau, des sels inorganiques, des solides en suspension et des traces de métaux.

La première étape du raffinage consiste à éliminer ces contaminants par dessalage pour réduire la corrosion, le colmatage et l'encrassement des installations et empêcher l'empoisonnement des catalyseurs dans les unités de production.

Au Sénégal, la raffinerie utilise le dessalage électrostatique qui consiste à appliquer une tension électrique élevée sur le brut pour concentrer l'eau et les ions métalliques dans la partie inférieure du bac de décantation. Des agents tensio-actifs sont ajoutés lorsque le pétrole brut renferme beaucoup de solides en suspension.

Le pétrole brut dessalé est récupéré en continu à la partie supérieure par décantation puis envoyé à la tour ou colonne de distillation

I.2.2 Hydrocarbures $C_x H_y$

Dans les tours de distillation atmosphérique, le pétrole brut dessalé est préchauffé en utilisant la chaleur recyclée provenant des procédés. Cette charge est ensuite acheminée vers un réchauffeur à chauffage direct, puis vers le bas d'une colonne de distillation verticale, à des pressions légèrement supérieures à la pression atmosphérique et à des températures allant de 343°C à 371°C , pour éviter tout craquage thermique indésirable qui se produirait à des températures plus élevées. Les fractions légères (à bas point d'ébullition) se diffusent dans la partie supérieure de la tour, d'où elles sont soutirées en continu et acheminées vers d'autres unités en vue de subir un traitement plus poussé avant d'être mélangées et distribuées.

Les fractions ayant les points d'ébullition les plus bas, comme le gaz combustible et le naphta léger, sont soutirées au sommet de la tour sous forme de vapeurs. Le naphta, ou essence de distillation directe, est repris à la partie supérieure de la tour comme produit de tête. Ces produits sont utilisés comme matières premières et de reformage, essences de base, solvants et gaz de pétrole liquéfiés. Les fractions plus lourdes à point d'ébullition plus élevé (appelées résidus, queues de distillation ou résidus de première distillation) qui se condensent ou qui restent dans la partie inférieure de la tour sont utilisées comme fiouls ou matières premières pour les unités de production de bitume ou de craquage, ou sont acheminées vers un réchauffeur et une tour de distillation sous vide pour subir un fractionnement plus poussé. L'opération conduit à des hydrocarbures aliphatiques (alcanes linéaires ou ramifiés) dont le nombre de carbone varie de un (1) à douze (12).

D'autres techniques de raffinage comme le craquage thermique et le reformage catalytique sont utilisés par les raffineries et permettent d'obtenir des composés insaturés tels que les alcènes et les composés aromatiques à forte valeur ajoutée.

I.3 PRESENTATION DES ALCANES

La première fraction issue de la colonne de distillation est essentiellement constituée d'hydrocarbures légers :

Méthane

Éthane

Propane

Butane

Le reste du pétrole subit une nouvelle distillation avec des conditions plus vigoureuses (une température de 130°C et une pression supérieure à 2 bars). On obtient entre autres produits : l'hexane, le naphta, des essences (ordinaire et super) et le gazole.

Les gaz légers comme le méthane et l'éthane n'ayant pas de forte valeur marchande en tant qu'hydrocarbures sont en partie réutilisés comme combustible dans la raffinerie pour chauffer les fours et le reste brûlé au niveau de la torche pour éviter leur dispersion dans l'atmosphère.

La distillation fractionnée dans la colonne de la raffinerie utilise la température d'ébullition des alcanes comme grandeur physique caractéristique pour la séparation des alcanes. A titre d'exemple le tableau ci-dessous représente une coupe de distillation des alcanes fossiles obtenus à partir du raffinage.

Tableau 1 : Extrait coupe de distillation du raffinage du pétrole brut

Température d'ébullition (°C)	Classe	Nom	C H _{2n+2}
-	Gaz légers	Gaz naturel	= 1,2
-	Gaz légers	Gaz de bonbonne	= 3,4
40 - 80	Essences légères	Gaz de bonbonne	= 5,6
80 - 120	Essences moyennes	essence	= 7 ,8
120 - 180	Essences lourdes	White spirit	= 9,10
180- 230	Pétrole lampant	Kérosène	= 11,12
230-305	Gas-oil	diesel	

Source : Société Africaine de Raffinage. Avril 2012

Une coupe pétrolière est un mélange d'hydrocarbures distillant dans une plage de températures données.

Les hydrocarbures gazeux provenant du raffinage peuvent se retrouver dans l'atmosphère à la température ordinaire à cause des fuites dans les bacs de stockage des centres d'emplissage et de distribution et aux pertes de toute sorte.

L'essence pour automobile produit par les raffineries renferme des isomères d'alcane de 5 à 10 atomes de carbone. L'odeur manifeste des gaz aux abords des centres d'emplissage montre les quantités d'hydrocarbures perdues lors de la distribution et du transport et par la suite leur dispersion dans l'atmosphère du fait de leur volatilité.

La compréhension de l'impact environnemental de ces composés organiques et leurs dérivés dans l'atmosphère passe par une analyse de leurs propriétés physicochimiques en vue d'étudier les modifications éventuelles qu'ils peuvent subir suivant les conditions atmosphériques.

I.3.1 Propriétés physiques des alcanes

Les propriétés physiques des alcanes sont liées au nombre de carbones et à la disposition dans l'espace des atomes constitutifs.

I.3.1.1 Grandeurs physiques caractéristiques

Les alcanes de formule brute générale () légers () ont un point d'ébullition très bas et sont plus légers que l'eau. La densité des alcanes à 20°C varie de 0 ,626 pour

le pentane à 0,769 pour le pentadécane. Les ramifications ont peu d'influence sur la densité contrairement au nombre d'atomes de carbones de la molécule. Pour une même formule brute, les molécules ayant plus de ramifications ont des températures de changement d'état plus basses donc sont plus volatils

Par ailleurs la température d'ébullition augmente avec le nombre de carbone de l'alcane ne comme le montre le tableau 2 ci-dessous (3).

Tableau 2 : Grandeurs physiques caractéristiques des alcanes

Teb : température d'ébullition **Tf** : température de fusion.

Grandeurs physiques Alcanes	Etat à 25°C	Teb (°C)	Tf (°C)	densité
Méthane	Gaz	161,5	183	
Ethane	Gaz	89	172	
Propane	Gaz	42	188	
Butane	Gaz	0,5	135	
Pentane	Liquide	36,1	130	0,26
Hexane	Liquide	68,7	95	0,659
Heptane	Liquide	98,4	91	0,684

1.3.1.2 Propriétés spectroscopiques

✓ En Infrarouge (IR)

La bande de vibration d'élongation de la liaison se situe entre 2850 et 2970 (3).

La bande de déformation angulaire des liaisons se situe entre 1430 et 1470

✓ En Résonance magnétique nucléaire pour le proton (RMN)

Le déplacement chimique des alcanes et groupes alkyles sont de faibles valeurs ().

Les trois protons du groupe sont magnétiquement équivalents et résonnent entre 0,8 et .

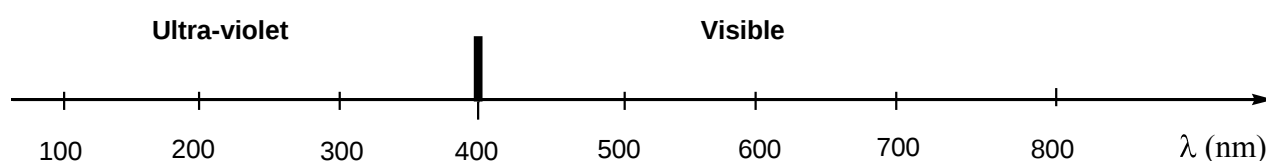
Les deux protons du groupe sont magnétiquement équivalents et résonnent entre et .

On observe en outre un couplage entre protons de constante J à environ 6 à 7 Hz permettant de déduire l'environnement de chaque hydrogène.

✓ En Spectroscopie UV- visible

Les alcanes absorbent en dessous de 400 nm et sont de très bons solvants d'analyse UV, analyse pouvant être faite pour :

- Des alcènes (>C=C< ou plus s'il y a conjugaison dans la structure)
- Des acides carboxyliques et dérivés (205 à 230 nm)
- Des composés aromatiques (215 à 255 nm)
- Des aldéhydes et cétones (270 à 300 nm) (3)



I.3.2 Propriétés chimiques

I.3.2.1 Combustion dans le dioxygène

L'importance des hydrocarbures dans les sociétés humaines réside dans leur pouvoir calorifique raison pour laquelle ils sont utilisés comme combustibles pour la production d'énergie.

Les hydrocarbures et leurs dérivés sont également utilisés dans la fabrication de solvants et de matières plastiques.

La combustion dans le dioxygène d'un hydrocarbure de formule C_nH_m produit une importante quantité d'énergie calorifique en sus de l'eau H_2O , du dioxyde de carbone CO_2 et éventuellement de monoxyde de carbone CO lorsque cette combustion est incomplète.

Combustion complète :

— —

Combustion incomplète :

— —

Au Sénégal, la raffinerie distille cent cinquante tonnes de brut par jour (en fonctionnement). Une autre partie de ces hydrocarbures (surtout le méthane) est détruite par combustion dans le dioxygène de l'air au niveau de la torche située sur la partie supérieure de la colonne de distillation produisant ainsi d'assez importantes quantités de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone dans l'atmosphère.

I.3.2.2 Structure et réactivité des alcanes

Dans les alcanes, les orbitales des atomes de carbone sont hybridées. Les trois orbitales 2p et l'orbitale 2s sont hybridées en quatre nouvelles orbitales appelées sp^3 dont les lobes sont dirigés du centre aux quatre sommets d'un tétraèdre régulier. Il en résulte des angles de liaison égaux à $109^\circ 28'$.

Dans la théorie de la VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) (4):

- L'environnement d'un atome de carbone est du type AX_4 ce qui lui confère une géométrie tétraédrique grâce à l'hybridation sp^3 .
- Les angles sont proches de 109° .

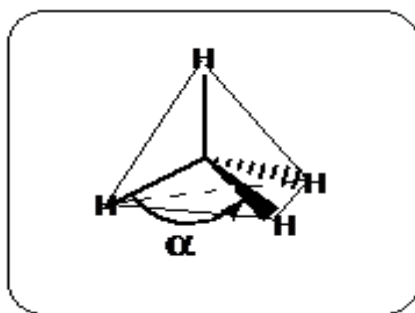


Figure 4: Structure spatiale du méthane

- La longueur de la liaison carbone- carbone est 154 pm .
- La longueur de la liaison carbone – hydrogène est 109 pm .
- Les énergies de liaison sont :
 - $C-C$: 347 kJ mol^{-1}
 - $C-H$: 413 kJ mol^{-1}
- Les angles α sont voisins de 109° .
- La réactivité des alcanes est liée à la faible différence d'électronégativité entre les atomes de carbone et d'hydrogène et à l'énergie de liaison de 347 kJ mol^{-1} .
 - La différence d'électronégativité met en évidence dans le cas général le caractère polaire d'une liaison.
 - L'énergie de liaison (qui permet de calculer l'enthalpie de liaison ΔH) reflète la facilité relative à rompre les liaisons.

Tableau 3 : Données sur les liaisons et

		412
		345

Représente la valeur de l'électronégativité dans l'échelle de Pauling. L'électronégativité d'un atome engagé dans une liaison dépend de son hybridation et croît de l'hybridation à l'hybridation (5).

Tableau 4 : Electronégativité du carbone suivant le type d'hybridation

C			
	2,48	2,75	3,29

La faible valeur de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène justifie l'absence de polarité dans les molécules d'alcanes et concomitamment une absence de toute réaction avec l'eau. Les valeurs relativement faibles de l'enthalpie libre des liaisons dans les alcanes expliquent leur stabilité et leur quasi inertie en termes de réaction chimique.

L'absence de liaison polarisée favorise des réactions radicalaires, réactions pouvant se faire dans un solvant apolaire mais souvent en phase gazeuse. Etant initiées par un rayonnement lumineux énergétique ou par des températures élevées, les réactions radicalaires s'appliquent aisément aux alcanes volatils pouvant se retrouver dans l'atmosphère où les conditions de la réaction sont réunies.

Les alcanes ne possèdent aucun site électrophile : pas de lacune électronique et pas de liaison multiple. Ils ne possèdent non plus pas de site nucléophile : pas de doublet libre sur les atomes.

Ces caractéristiques font que la réactivité des alcanes est très réduite d'où leur ancien nom de paraffine. Les réactions naturelles qui se produisent avec les alcanes sont en général radicalaires avec rupture homolytique (ou symétrique) d'une liaison plutôt qu'une rupture hétérolytique.

A titre de comparaison, l'enthalpie libre est :

mol pour la rupture homolytique :

pour la rupture hétérolytique

dans un solvant apolaire (3).

D'autres réactions comme le craquage thermique et le reformage catalytique sont réalisées dans des conditions vigoureuses en vue d'obtenir des composés insaturés tels que les alcènes et les cyclanes.

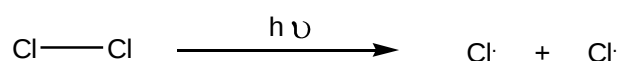
1.3.2.3 Réactions radicalaires

Ce sont des réactions anarchiques en général mais elles sont maîtrisées lorsque les molécules sont peu complexes. Elles sont réalisées en présence de lumière énergétique riche en ultra-violet (UV) ce qui explique que les alcanes et certains de leurs dérivés se retrouvant dans l'atmosphère peuvent subir ces réactions radicalaires.

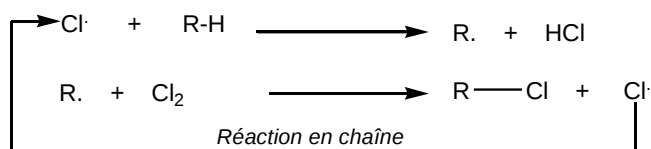
Les réactions radicalaires se font en trois étapes. Considérons la substitution radicalaire d'un alcane par un dihalogène comme le dichlore .

Schéma d'une réaction de chloration d'un alcane

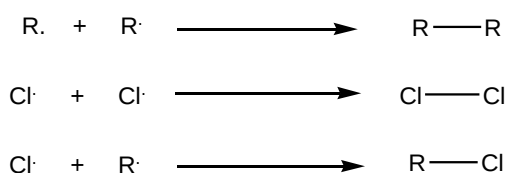
- ♦ Etape 1 : Phase d'initiation avec la production des premiers radicaux $X\cdot$ sous l'effet de la lumière



- ♦ Etape 2 : Phase de propagation qui conduit à la formation des molécules chlorées. Dans cette phase, la réaction en chaîne peut s'emballer pour devenir même explosive si elle n'est pas bien contrôlée.

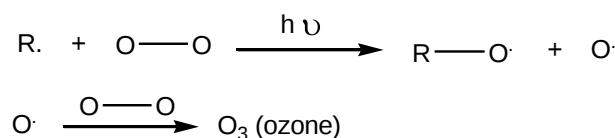


- ♦ Etape 3 : Phase de terminaison ou de rupture où n'importe quel radical présent peut réagir avec n'importe quel autre pour fournir une espèce non réactive ; la chaîne s'arrête alors :



est un radical alkyle ou carboradical.

La composante ultraviolette de la radiation lumineuse présente dans le rayonnement solaire favorise la réaction radicalaire des alcanes volatils créant en conséquence des radicaux alkyls dans l'atmosphère. Ces radicaux libres non chargés sont peu sensibles à la solvation et participe à l'augmentation de la concentration en ozone dans la basse atmosphère.



1.3.2.4 Craquage thermique des alcanes

Le craquage thermique consiste à fragmenter sous l'effet de la chaleur et de catalyseurs métalliques de grosses molécules. Il se produit une rupture de liaisons carbone-carbone afin d'obtenir après recombinaison des homologues supérieurs ou inférieurs qui sont souvent des produits ayant une valeur commerciale élevée.

Le craquage permet donc de produire une plus grande quantité d'essences légères constituées d'alcanes dont le nombre de carbones est inférieur à six.

A haute température (supérieure à 500°C) en présence de platine, les alcanes subissent des coupures et des déshydrogénations (perte de dihydrogène). On obtient ainsi des alcanes et des alcènes de même nombre de carbones ou nombre inférieur(1).

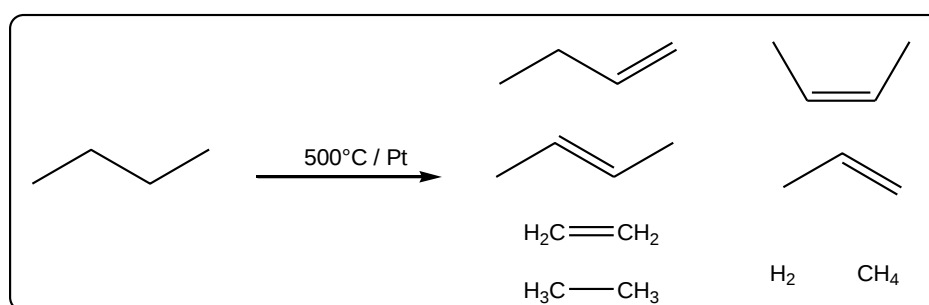


Figure 5: Schéma du craquage thermique du butane

1.3.2.5 Reformage catalytique

Le reformage catalytique est une technique de raffinage également utilisée pour transformer les alcanes linéaires en alcanes ramifiées pour augmenter ainsi l'indice d'octane des hydrocarbures. Ce procédé modifie la structure du squelette carboné sans toucher à sa taille (le nombre d'atomes de carbone).

Dans le cadre du reformage catalytique, les réactions suivantes sont réalisées en chimie des hydrocarbures :

➤ Isomérisation

Cette réaction permet de transformer un alcane en son isomère de chaîne, elle se fait en présence de platine à 500°C sous haute pression (environ 50 bars). (1)

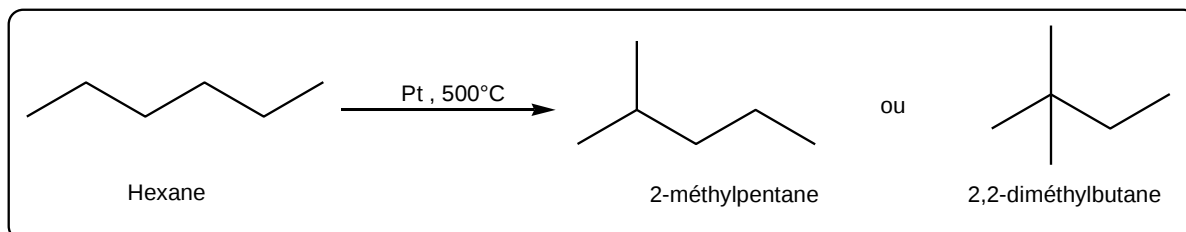


Figure 6: Isomérisation de chaîne

➤ Cyclisation

Les alcanes ayant au moins six (6) atomes de carbone peuvent se cycliser à 500°C sous une pression de 50 bars en présence de platine et d'alumine-silice pour conduire à des composés cycliques (figure7). (1)

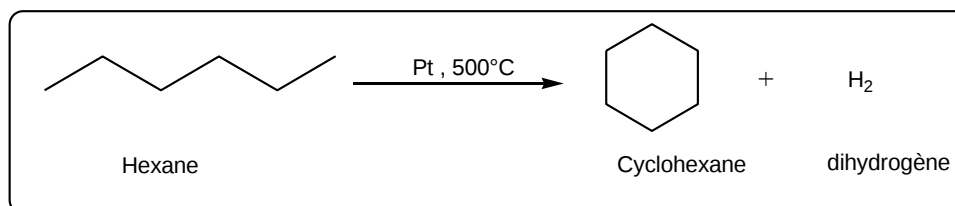


Figure 7 : Cyclisation

➤ Déshydrogénation

Toujours dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment, les alcanes peuvent subir une perte de dihydrogène pour conduire à un alcène. Considérons l'exemple du butane qui par déshydrogénation conduit au but-1-ène et au but-2-ène selon le schéma suivant : (1):

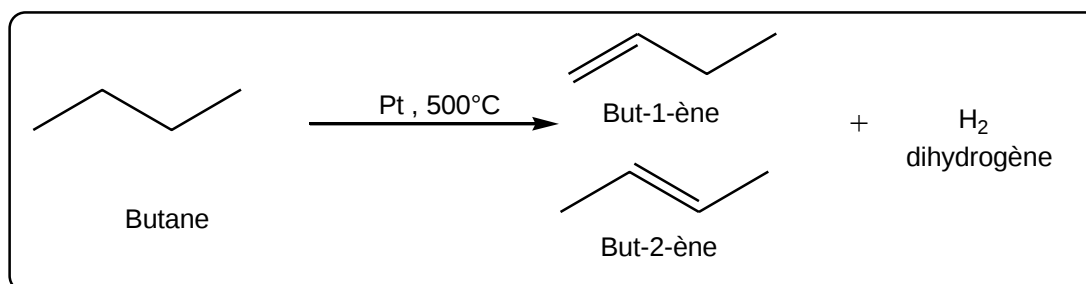


Figure 8: Déshydrogénation

L'exploitation du pétrole basse teneur en soufre oblige dans certains cas de produire industriellement des composés aromatiques. A cet effet, à partir du cyclohexane, il est produit du benzène par une série de déshydrogénation à haute température et en présence de platine comme le représente la figure 9 ci-dessous(1).

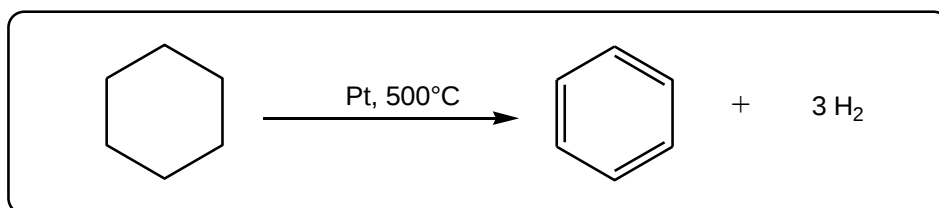


Figure 9 : Formation du benzène à partir du cyclohexane

En définitive, l'exploitation du pétrole brut dans les raffineries permet d'avoir une panoplie de composés organiques constitués pour l'essentiel d'hydrocarbures. Ces hydrocarbures présentent une importance capitale dans la production de l'énergie, dans les industries de manufacture et dans le transport terrestre ou aérien ; leur exploitation ne se fait pas sans poser des problèmes dans l'environnement. En effet, lors du transport et de la distribution des hydrocarbures provenant de la seule raffinerie du Sénégal se trouvant à Dakar, d'importantes quantités sont perdues et se retrouvent dans l'atmosphère à cause de leur volatilité. Ces composés organiques volatils modifient localement la composition gazeuse de l'atmosphère. Certains de ces composés tels que le méthane (CH₄) et le benzène vont augmenter l'effet de serre.

Pour éviter la dispersion dans l'atmosphère des hydrocarbures qui ont un pouvoir notable d'effet de serre, certaines industries comme les raffineries les brûlent dans l'oxygène de l'air. Le dioxyde de carbone CO₂ résultant de la destruction des hydrocarbures est ensuite envoyé dans l'atmosphère. Le problème environnemental n'est pas réglé pour autant car le CO₂ est un important gaz à effet de serre. Mais ce choix n'est pas fortuit ; l'étude qui suit nous montre en partie qu'il est moins dangereux que les hydrocarbures dans l'atmosphère. Notre étude permettra à titre comparatif de connaître les effets du CO₂, composé inorganique et le méthane CH₄ dans l'atmosphère.