

Le raffinage pétrolier



Généralités

Le pétrole

Une aventure industrielle qui a commencé avec cet homme



le colonel DRAKE, qui en 1859 fore le premier puits de pétrole, à Titusville

C'est quoi le pétrole?

Le pétrole désigne un liquide composé principalement de molécules d'hydrocarbures (formées uniquement de carbone et d'hydrogène).

Ce pétrole contient également, en proportions assez variables (15 % en moyenne), des molécules lourdes plus complexes (incluant de l'oxygène, de l'azote et du soufre) appelées résines ou asphaltènes.

Ce pétrole s'est formé à partir d'organismes vivants (algues, plancton, parfois végétaux continentaux...) qui ont vécu il y a fort longtemps.

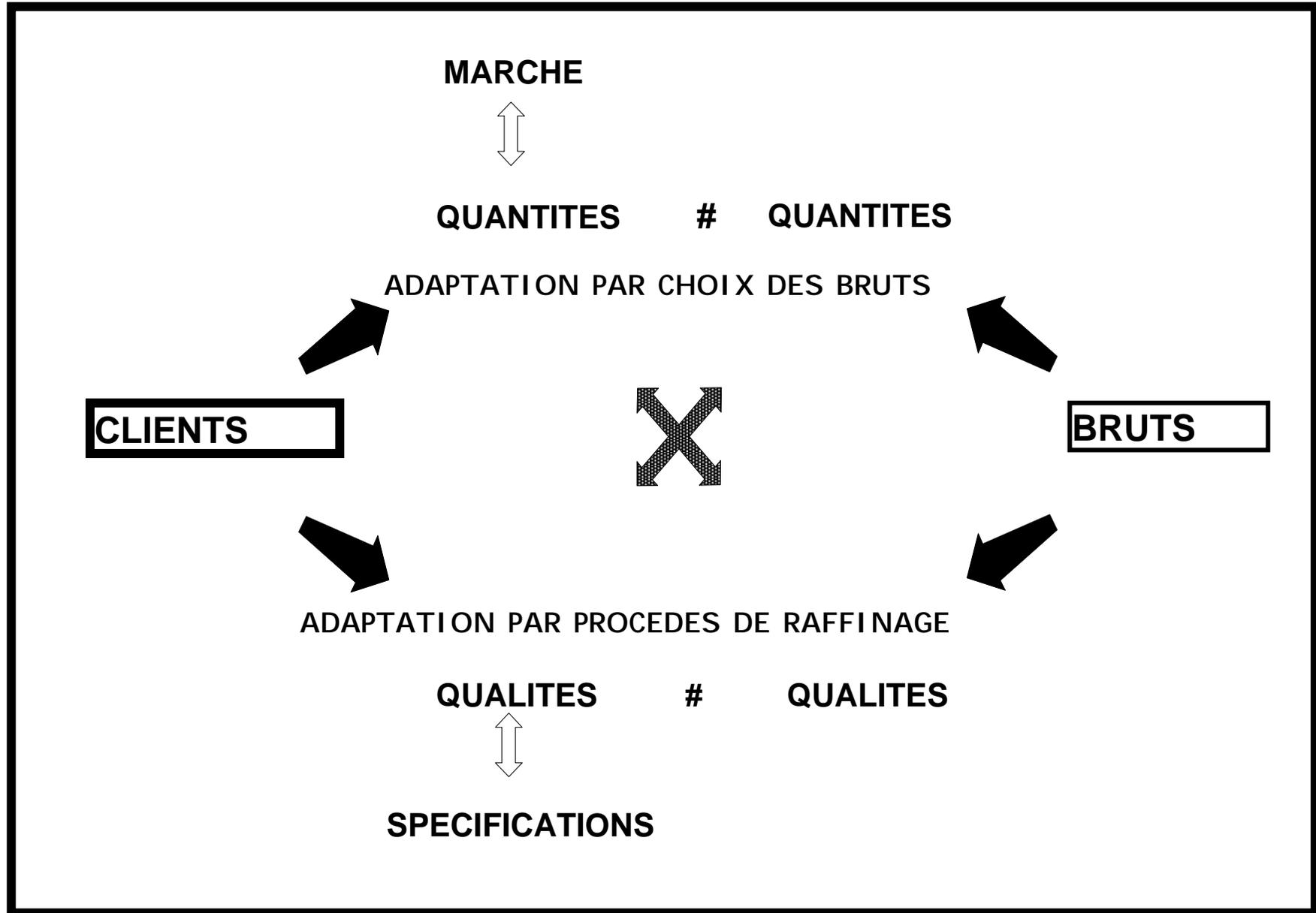
C'est quoi le pétrole?

Chaque réservoir de pétrole de part le monde fournit une huile qui a ses caractéristiques propres : comme il n'y a pas deux êtres humains exactement semblables, il n'y a pas deux champs de pétrole qui fournissent exactement le même liquide.

L'origine du pétrole aura donc son importance pour :

- La production des produits « finis » (adaptation des marchés)
- Les procédés d'exploitation
- L'analyse des risques

Les produits: une série de compromis



Comment le rechercher sous terre?

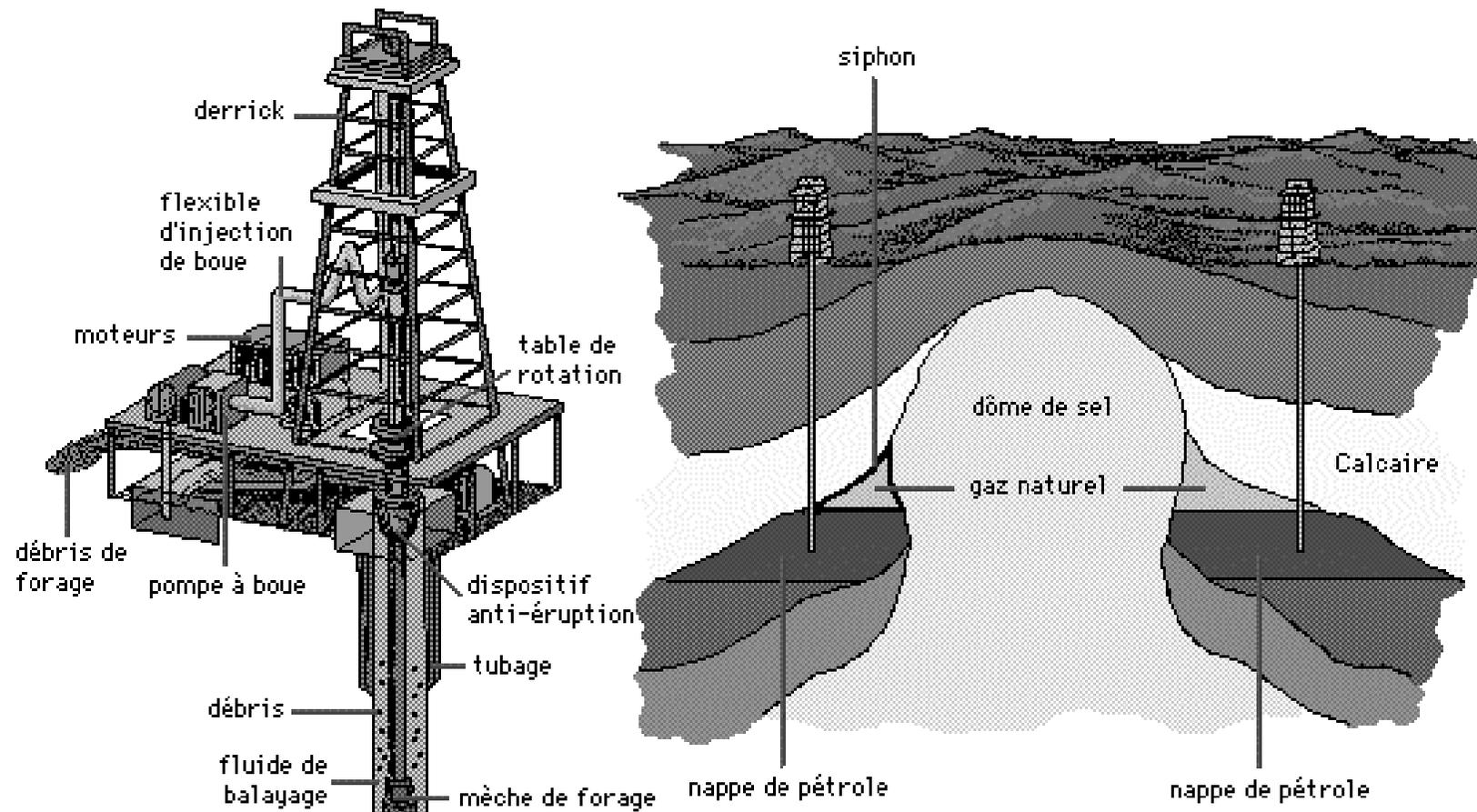


Illustration Microsoft

Alors, un pétrole, des pétroles???

Bruts BTS Rendements distillation	% gaz	% essence	% kérosène	% gasoil	% distillat	% résidu	Masse Volumiq ue
ARZEW	3.1	20.8	18.2	34.0	13.7	10.2	0.809
NIGERIAN MEDIUM	0.5	5.4	9.5	46.2	20.5	17.6	0.895
NIGERIAN LIGHT	2.0	16.7	15.5	35.1	20.2	102	0.835

Alors, un pétrole, des pétroles???

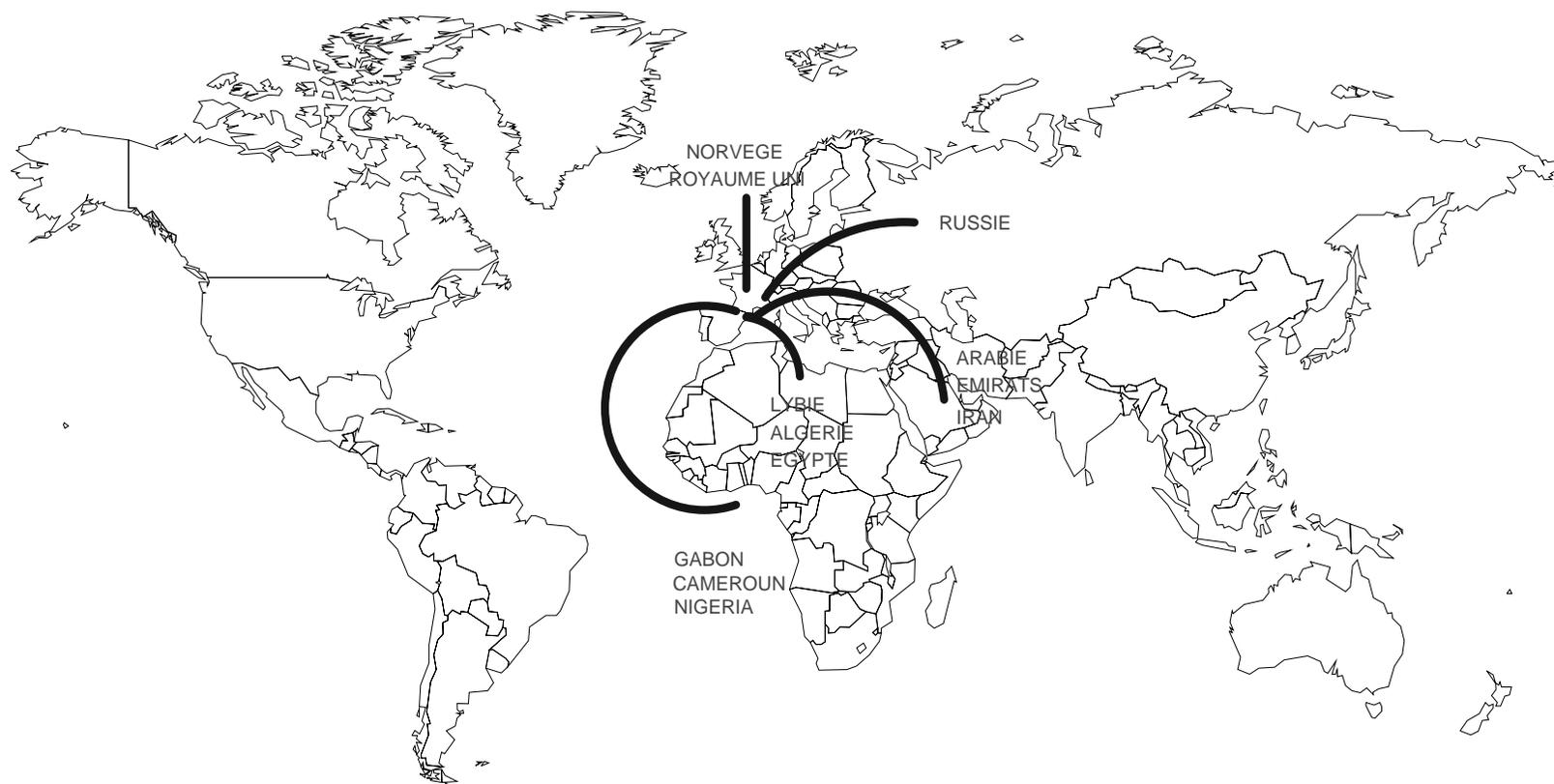
Bruts HTS Rendements distillation	% gaz	% essence	% kérosène	% gasoil	% distillat	% résidu	Masse Volumiq ue
OURAL	1.3	13.8	11.6	29.6	15.2	28.5	0.860
ARABIAN LIGHT	1.2	14.2	13.2	31.3	14.5	25.5	0.853
MURBAN	1.2	16.6	17.0	30.8	18.5	15.9	0.828

Production pétrolière dans le monde

	1990	2000	2005
AFRIQUE	313 057	371 798	467 800
AMERIQUE	864 670	985 172	969 428
ASIE/OCEANIE	1 166 775	1 495 285	1 595 862
EUROPE	786 114	713 286	817 190
TOAL MONDE	3 130 616	3 581 082	3 850 280

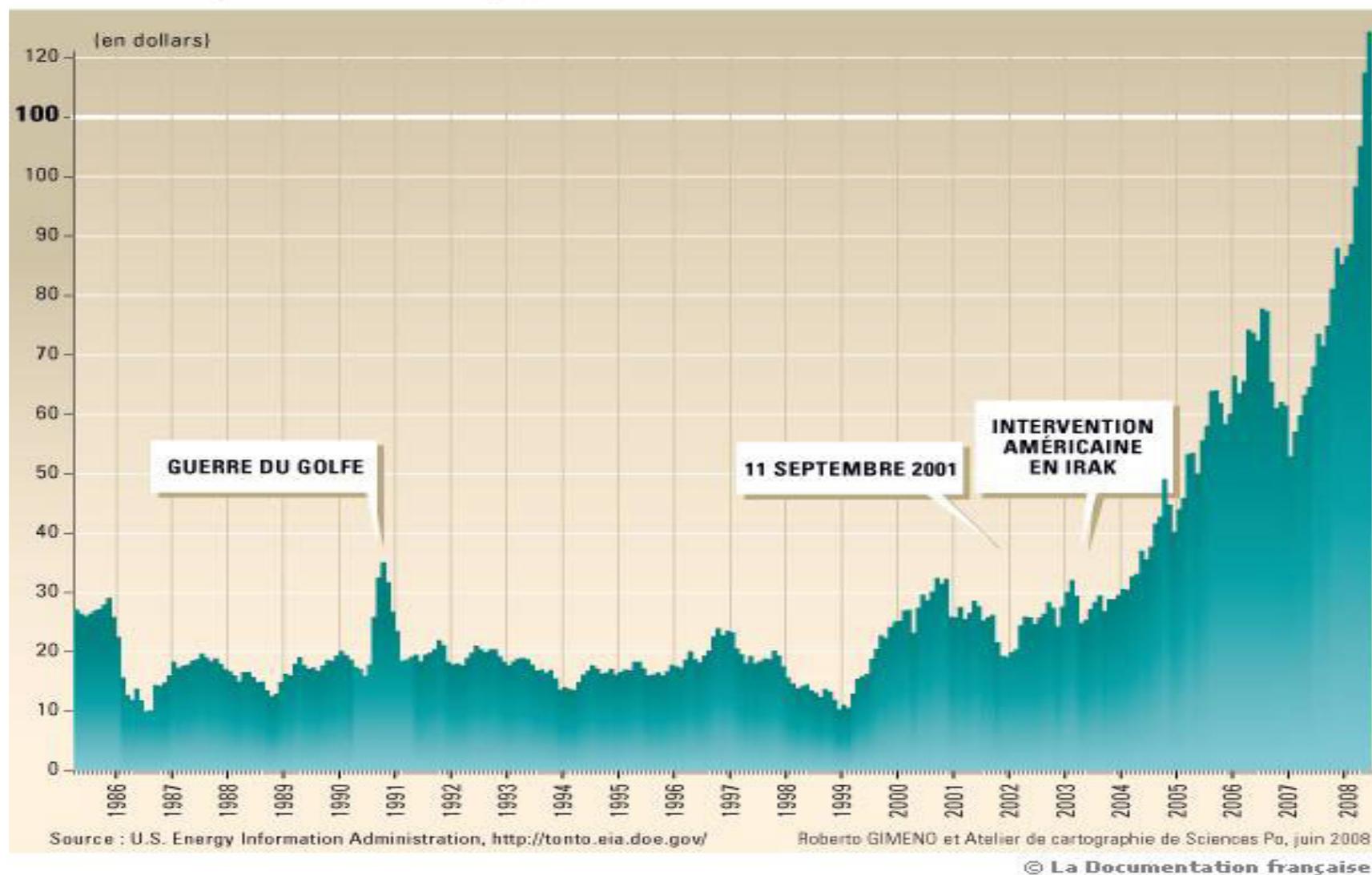
Depuis 2005, la courbe de croissance a tendance à s'aplanir.

Et voilà ce que reçoit une raffinerie régionale!



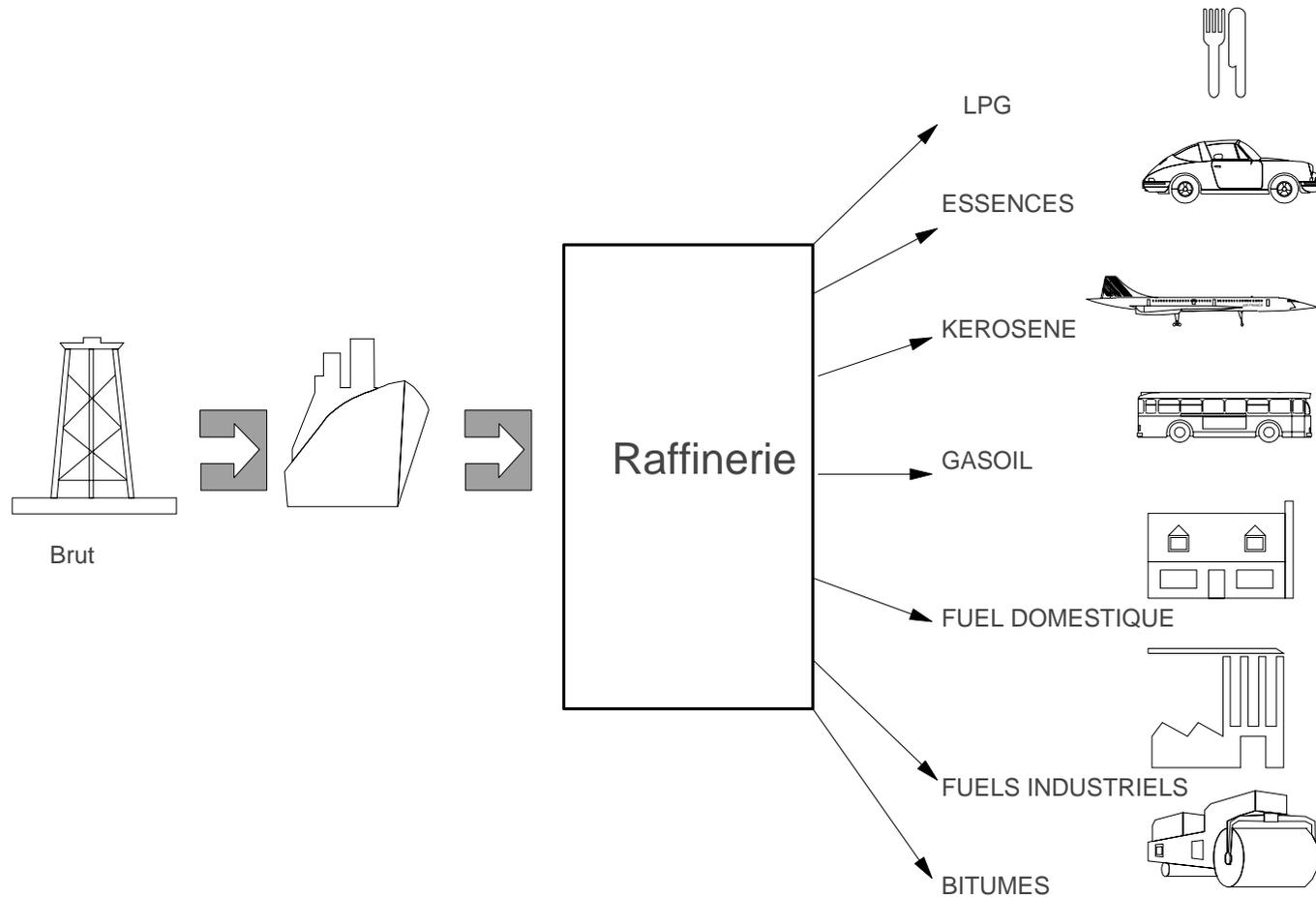
APPROVISIONNEMENT BERRE

Les cours du pétrole brut entre 1985 et 2008



1 baril = 159 litres

Du pétrole, pour quoi faire?



Et toute la pétrochimie, bien entendu...

Une industrie de moins en moins génératrice d'emploi.....

	1975	2001
Exploration Production	17000	8500
Raffinage/Distribution/ Centres de Recherche	52700	18000
Transport/Stockage	14000	1000
Négoce (hors distribution de carburants)	28700	23500
Négoce (distribution de carburants)	120000	57000
TOTAL	232400	108000

Les différents procédés de raffinage

La distillation de brut



Schéma général d'une distillation

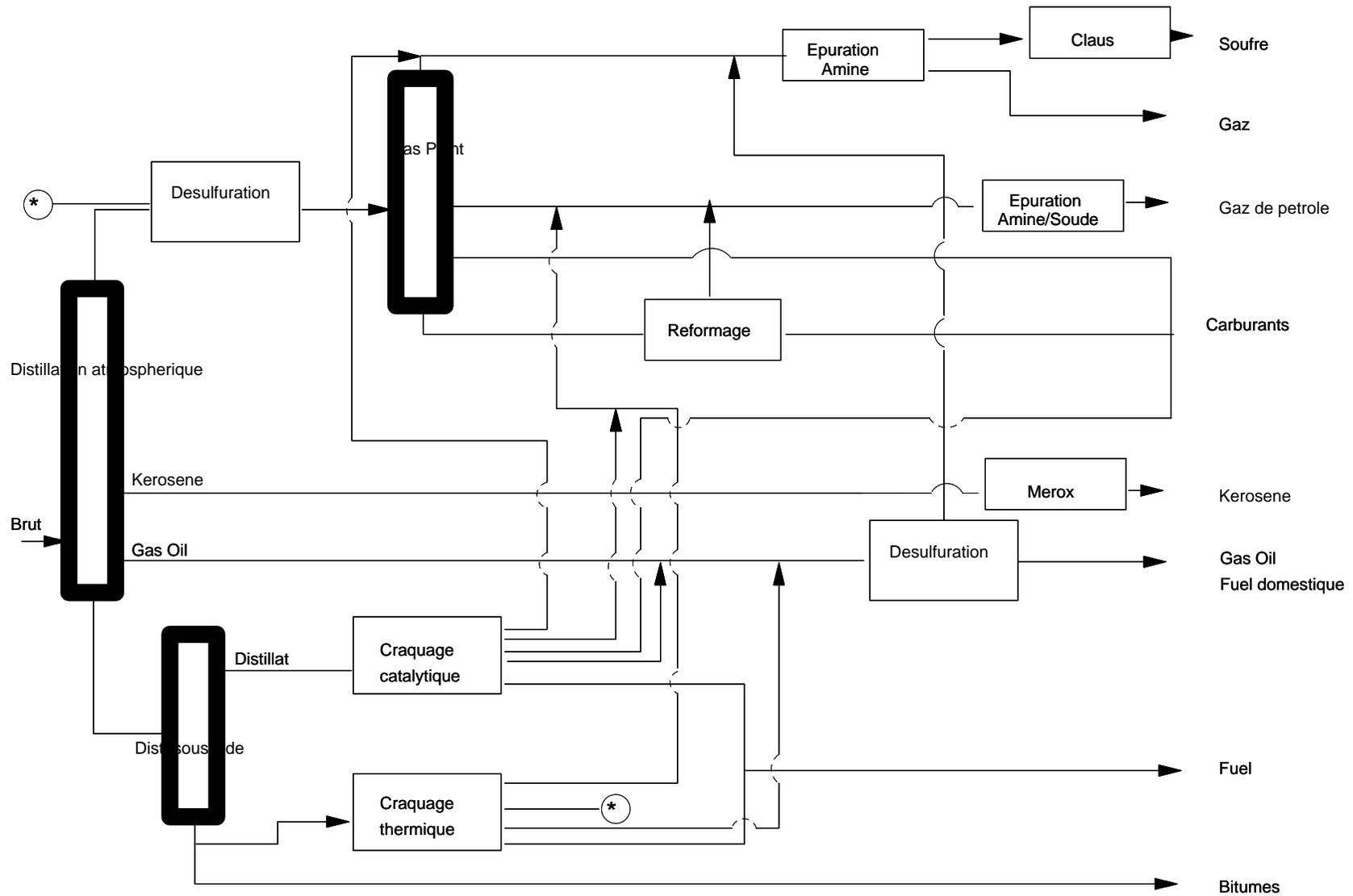
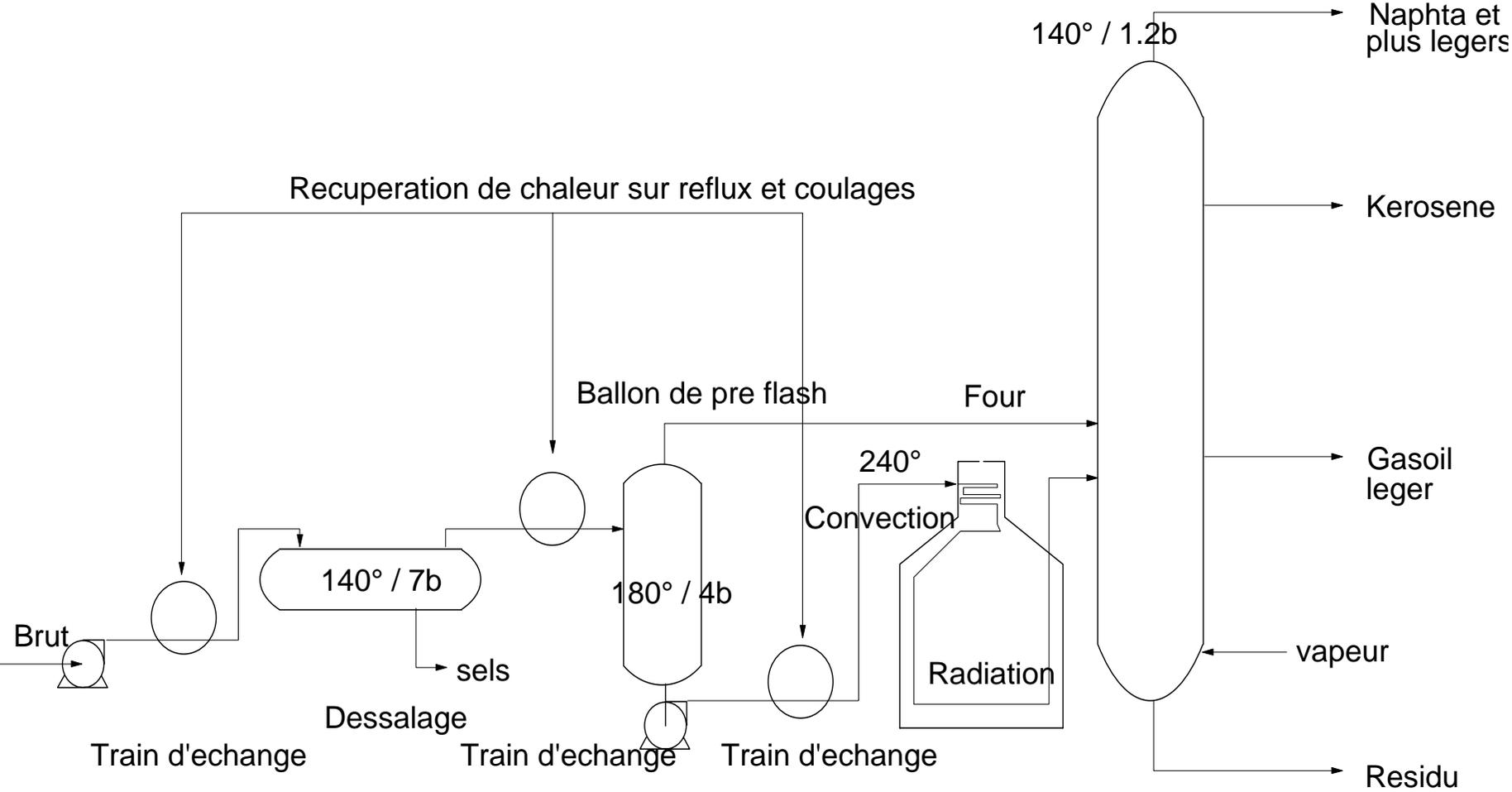


Schéma simplifié de la distillation atmosphérique



⋮

Schéma de principe d'un four

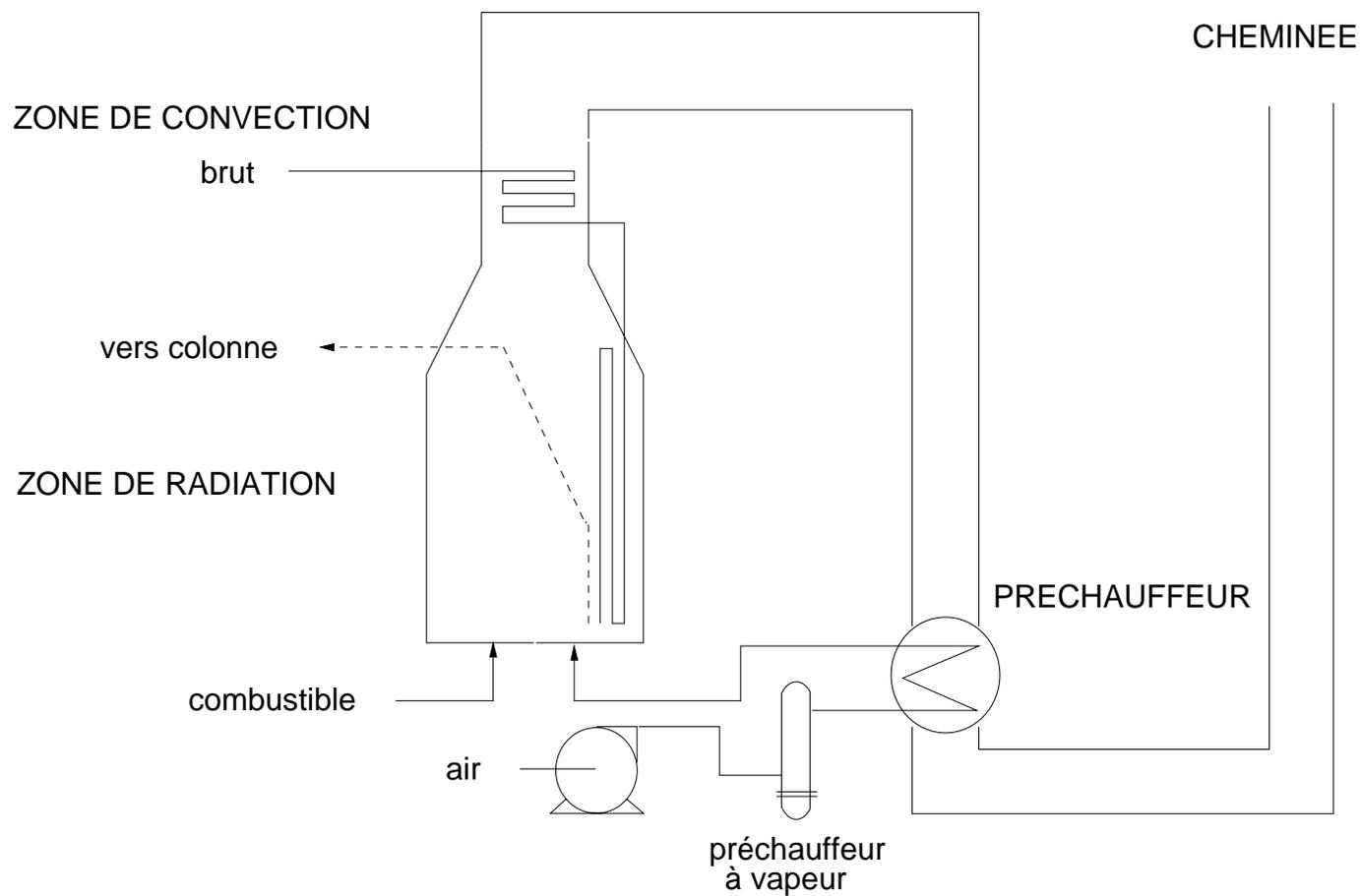
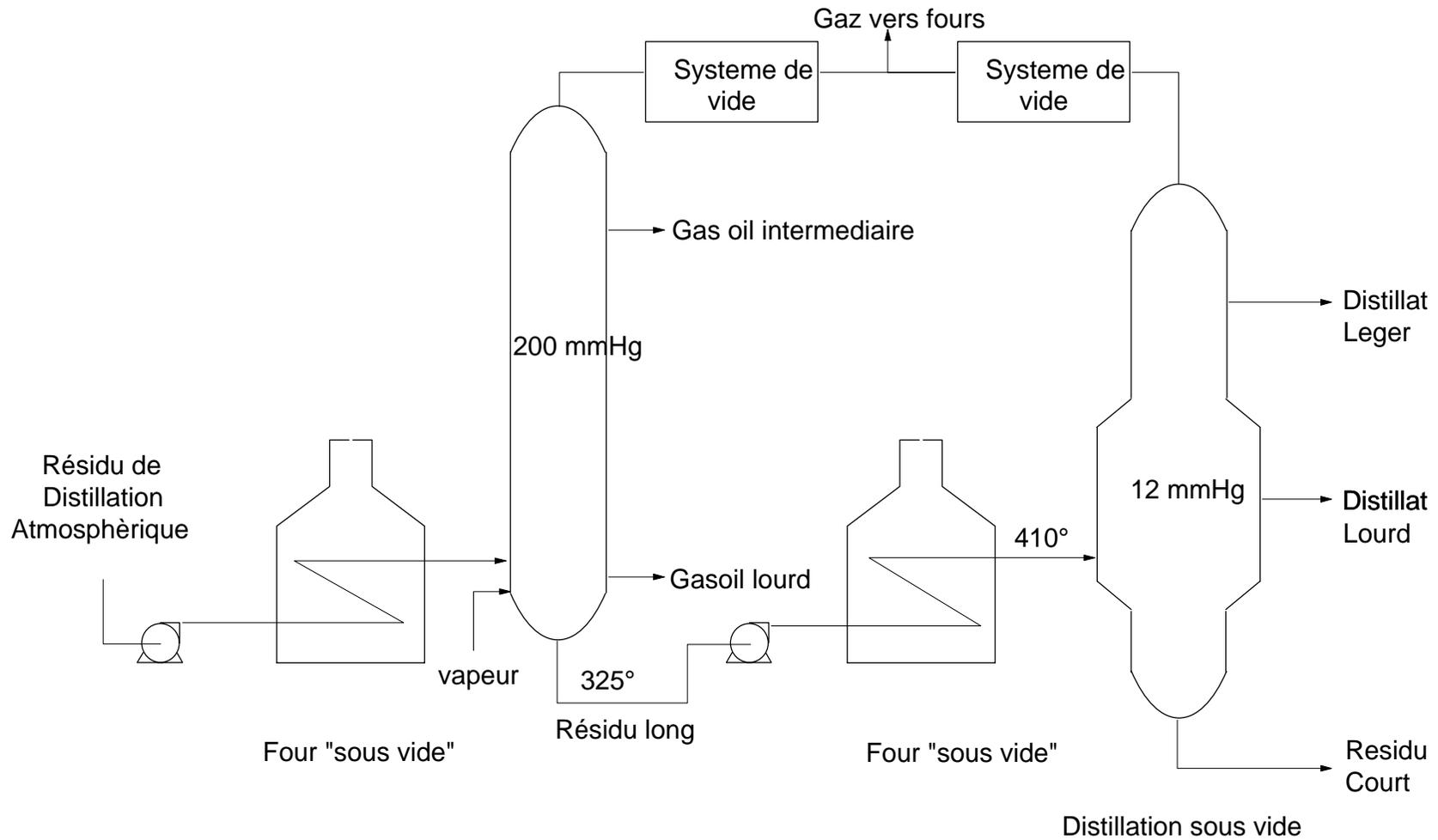
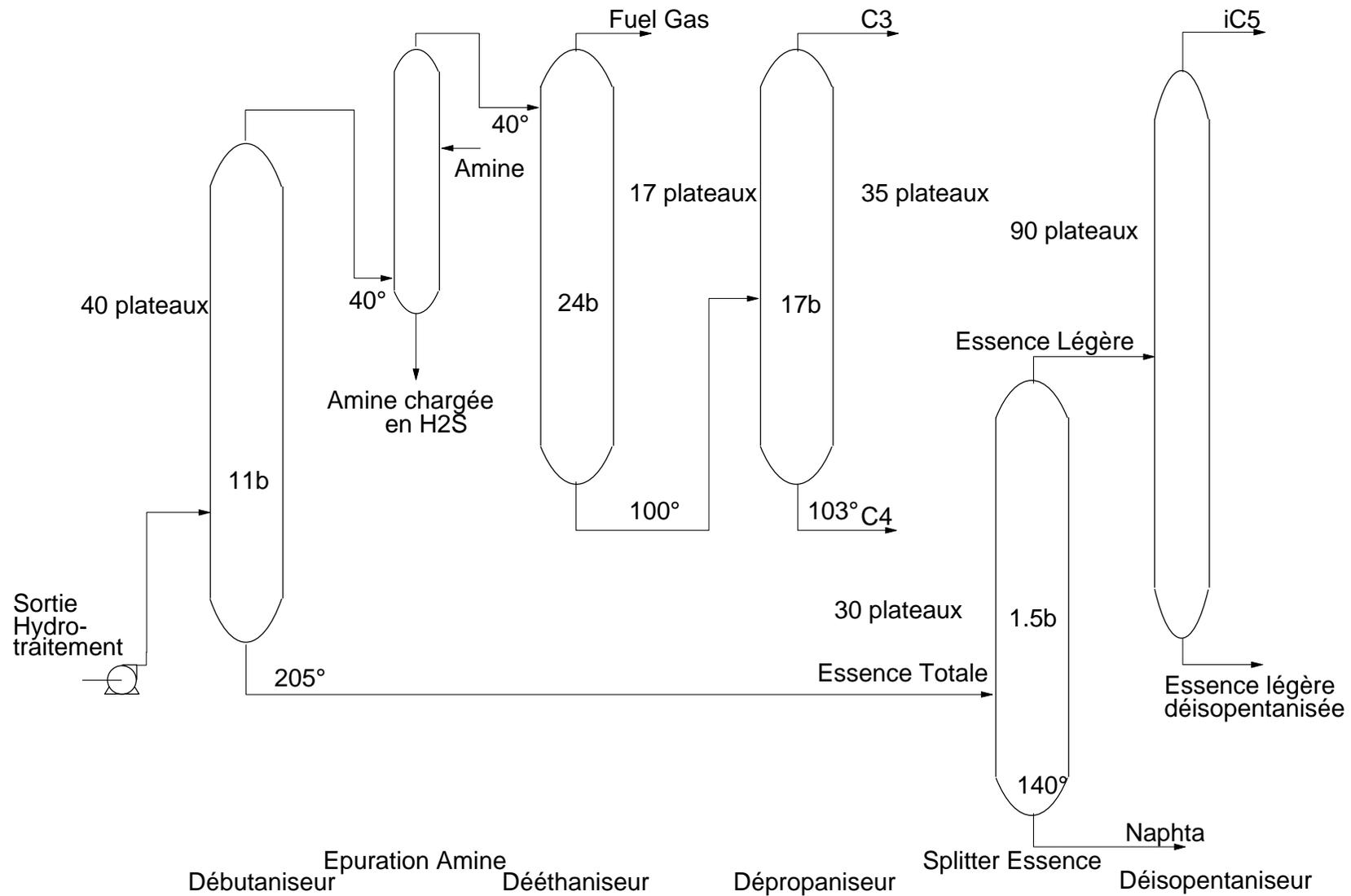


Schéma simplifié de la distillation sous vide



Séparation gaz essence: Gas Plant



La désulfuration



Pourquoi éliminer certains composants?

- D'abord les besoins des clients qui mènent à des adaptations de spécification (par exemple moins de rejet de SO_2 par les véhicules ou le chauffage)
- Ensuite, certaines unités en aval peuvent ne pas supporter certains composants (métaux, azote...)
- Il « suffit » de remplacer ces composants par de l'hydrogène dans les molécules qui les contiennent...

Des réactions qui nécessitent un catalyseur

Ces réactions ne se produisent pas spontanément! Il faut en favoriser la cinétique en utilisant un catalyseur.

Le catalyseur permet en effet :

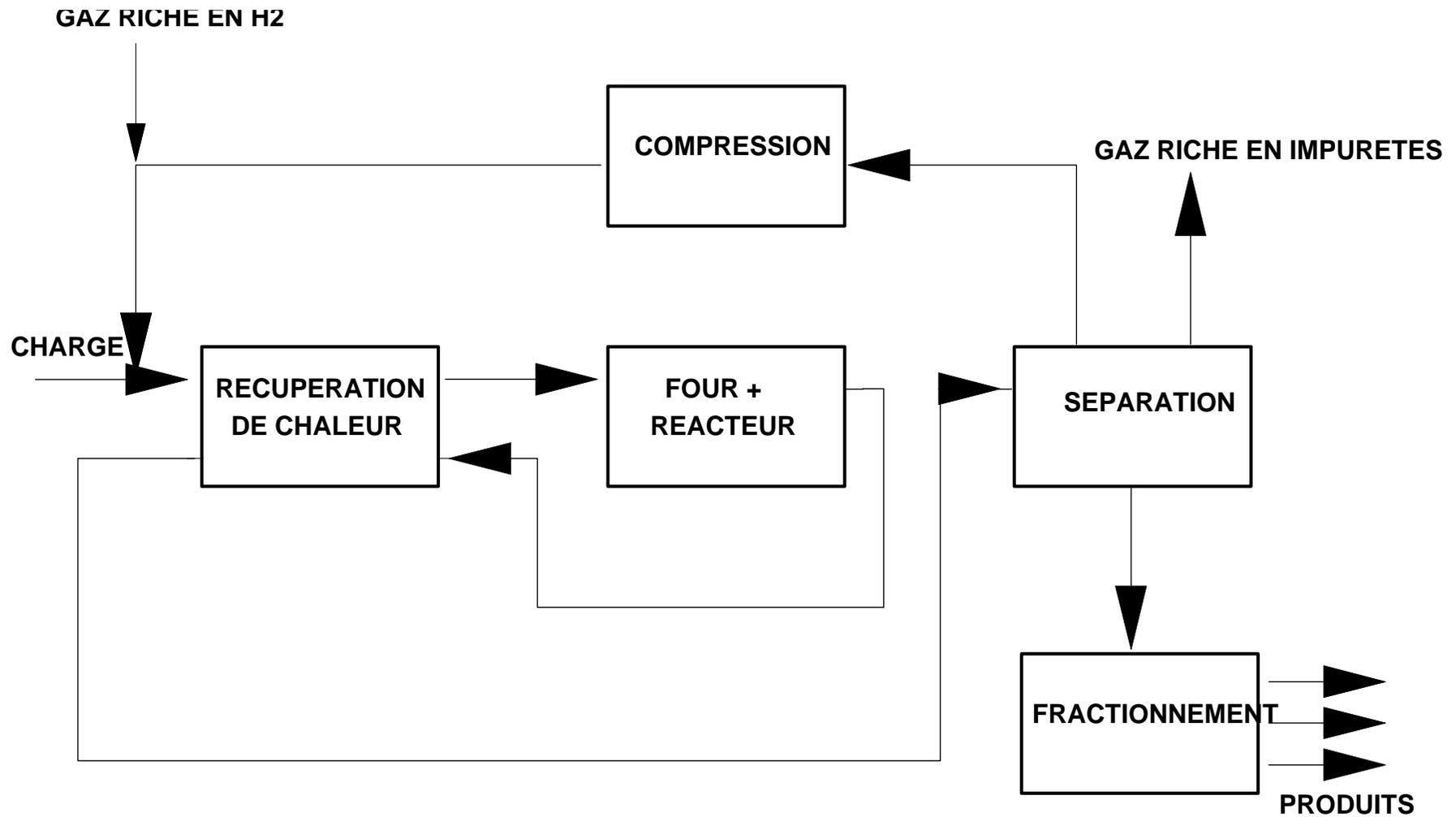
- Soit d'opérer à une vitesse plus élevée
- Soit d'opérer dans des conditions plus douces

Il participe à la réaction mais se retrouve, théoriquement, dans l'état initial après cette dernière.

Caractérisation d'un catalyseur de désulfuration

- Un catalyseur solide, c'est un support et des sites actifs finement répartis
- *Le support solide est généralement une alumine qui devra être assez résistante pour supporter un empilage*
- Les sites actifs sont du Molybdène, du Cobalt, du Nickel, éventuellement du Platine, du Tungstène ou du Palladium. La tendance actuelle est de multiplier les sites actifs.
- *Le catalyseur se présente comme une sorte d'éponge, avec beaucoup de canaux internes dans lesquels vont pénétrer les éléments qui doivent réagir sur les sites actifs*

Schéma de principe d'une unité industrielle

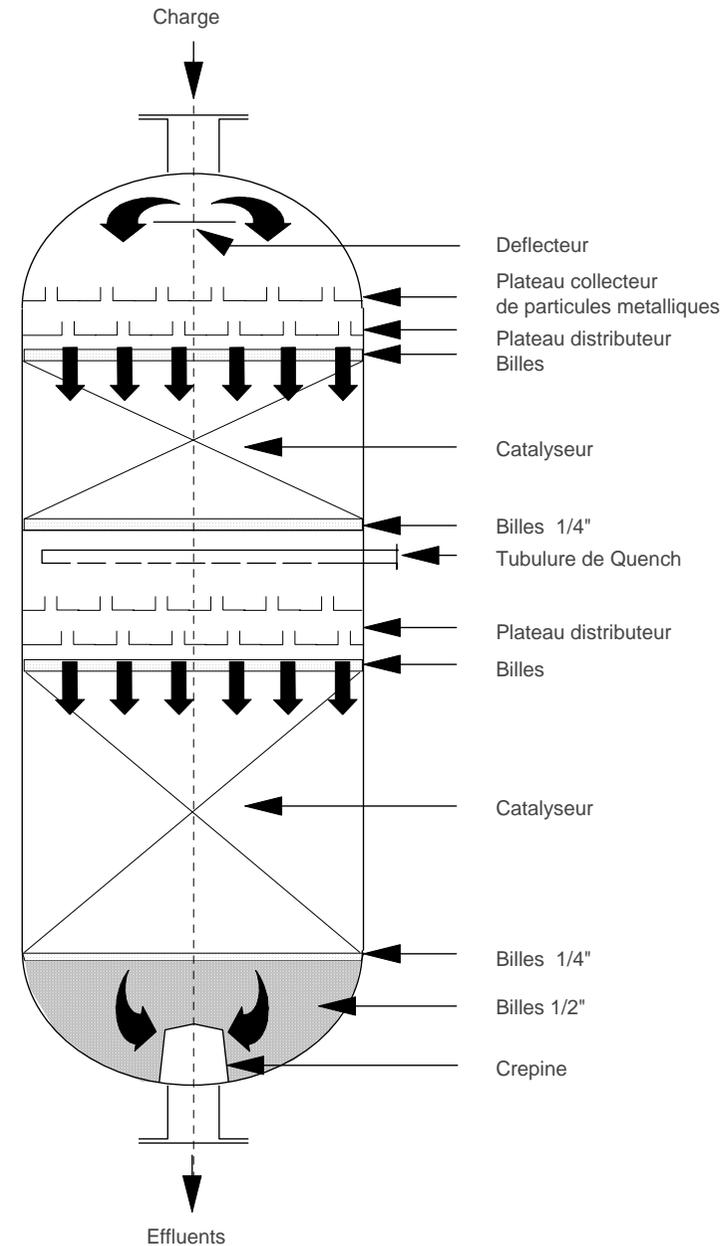


Réacteur Industriel pour le traitement des gazoles

Un réacteur axial

Conditions opératoires:

- Pour un gazole, autour de 50 b (environ 30b de pression partielle H₂), de 330 à 380°, et des débits variant de 1.5 à 3 t par m³ de catalyseur et par heure.
- Pour le naphta sont plus douces : 28b et 290° environ.



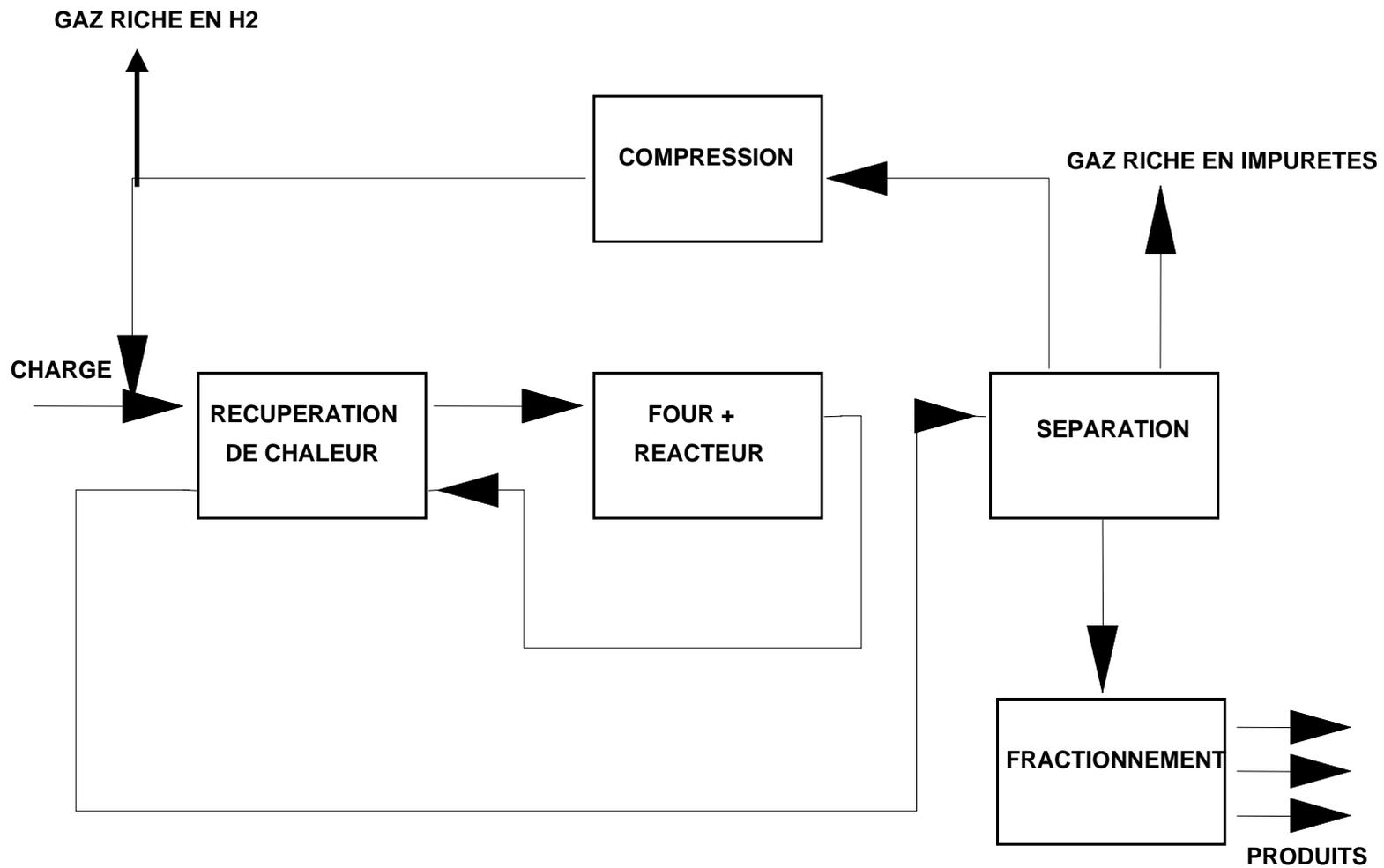
SCHEMA CONCEPTUEL
D'UN REACTEUR D'HYDRODESULFURATION

Démarrage et vie d'un catalyseur

- **Mise en conditions: pré-sulfuration** → **Injection de soufre (DMDS disulfure de diméthyl)**
- **Vie: montée progressive en température et désactivation progressive du catalyseur par le coke** → **Augmentation des températures et pressions
Production d'H₂S**
- **Fin de cycle: température trop élevée (ou débit de charge trop bas)** → **Travaux sous azote
Inflammation des poussières
Poussières chargées en métaux lourds**
- **Régénération hors site si**
 - Possibilité de récupérer l'activité
 - Propriétés physiques du support acceptables
 - Poissons du catalyseur→
- **Destruction du catalyseur**
 - Récupération des métaux et de**Protection de l'environnement**

Reformage catalytique





Principe de l'unité

Les conditions opératoires

Température: 490-530°

Pression: 25 à 30b

Débit de charge: 2500t/j pour 60t de catalyseur

Recyclage d'H₂ important: 2000 à 2500t/j pour protéger le catalyseur contre le coke (au détriment de la réaction)

Cycle d'exploitation: régénération in situ

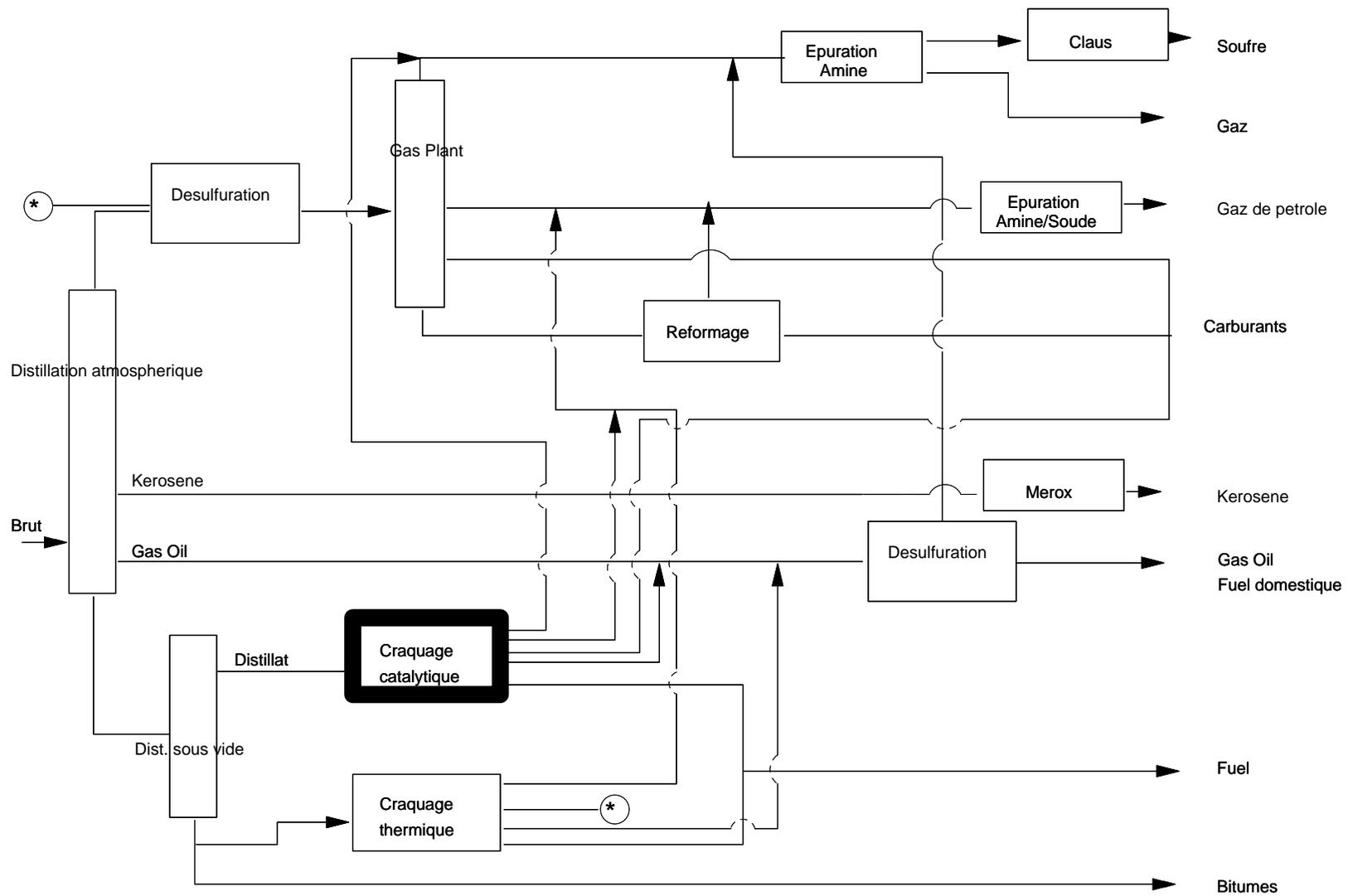
Fin de vie du catalyseur → récupération des métaux précieux! Support inerte

Les produits

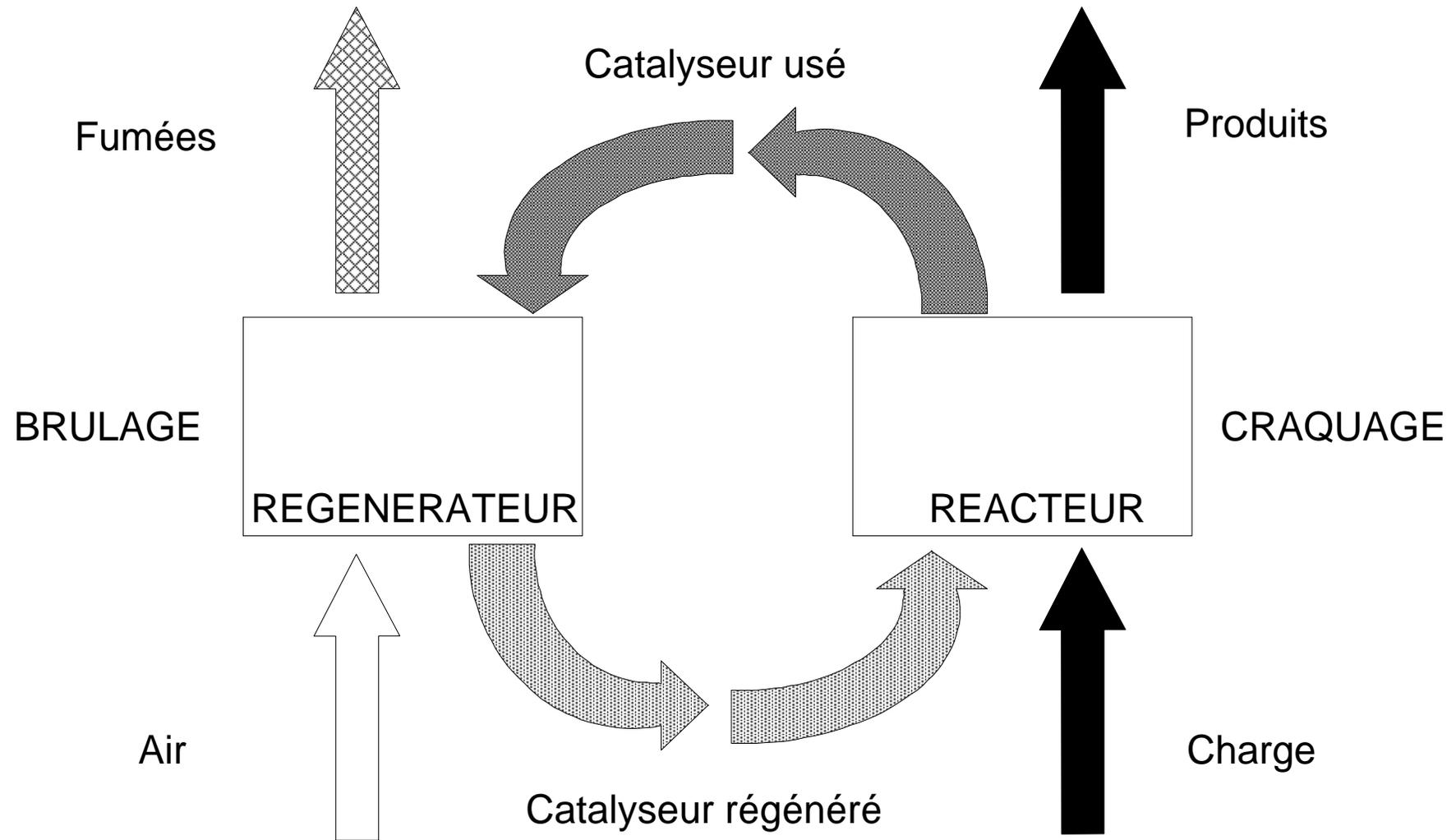
- De l'hydrogène → base de désulfuration
- Des gaz légers, résultats de l'hydrocraquage, C1 à C4
- La coupe essence, ou réformat
 - Indice d'octane obtenu de plus de 100
 - Le produit contient une forte concentration en aromatiques et ... en benzène
 - Limitation de spécification de teneur en benzène (protection de la santé) dans les carburants....

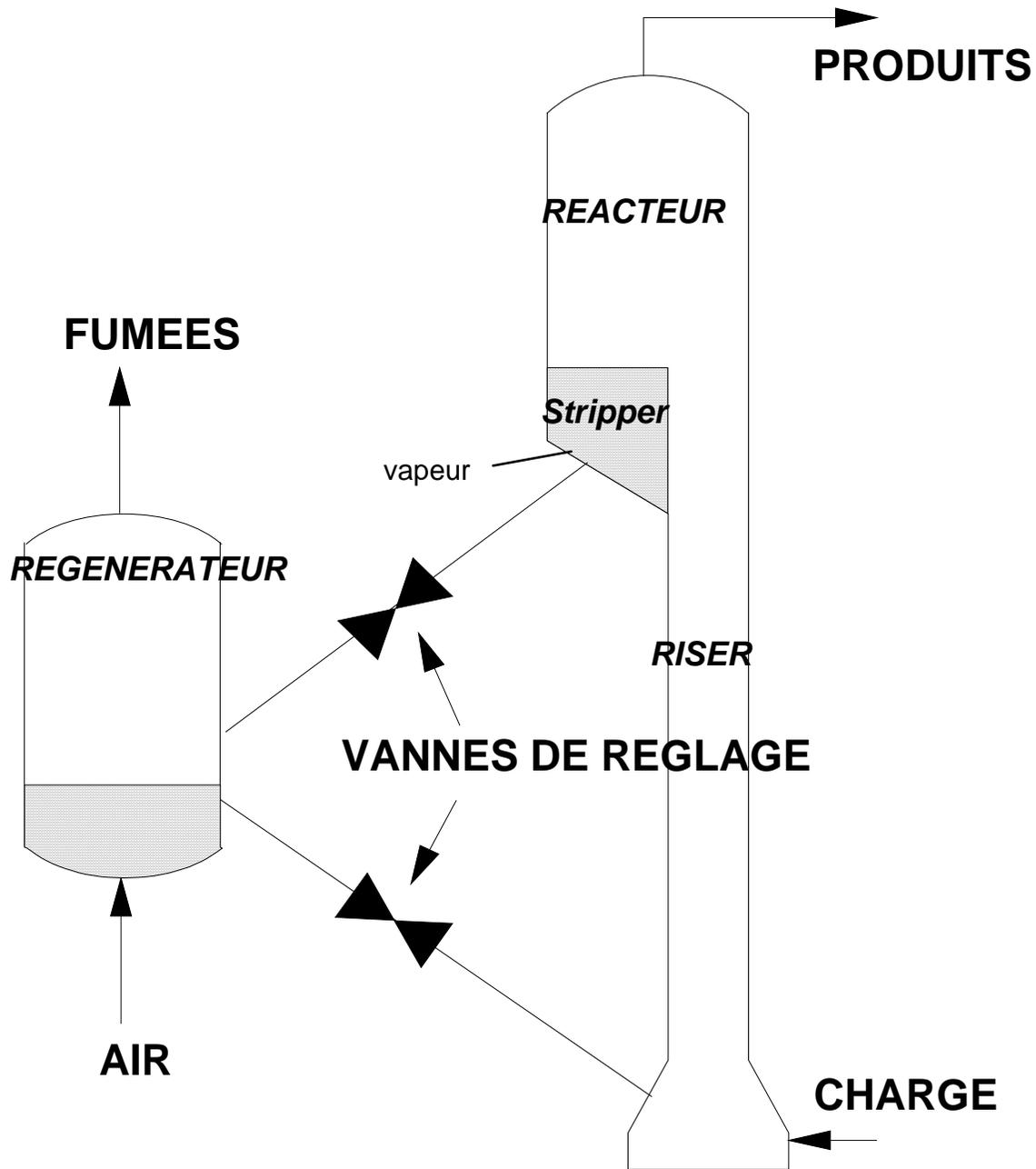
Craquage Catalytique





Principe du Craquage Catalytique





Exemple
d'Unité
industrielle

Le catalyseur: Caractéristiques

- **Aspect:** poudre blanche très fine (→ fluidisation)
- **Granulométrie**
 - Moyenne 75-80 μ
- **Coût:** de l'ordre de 2€/kg
- **Consommation:** environ 1 à 2 t/j pour 3000 t/j de charge (perte dans les produits, fines par attrition, soutirage...)
- **Mise en décharge:** valorisé par incorporation dans les ciments

Produits et rendements

Général: fort déficit en hydrogène par rapport à la charge

☞ **les gaz:** rendement de 21% dont 16% de C3/C4 → Oléfines et H₂S

☞ **les essences:** rendement de 45% → octane élevé, soufre important (2000 ppm) à repasser à l'hydrotraitement

☞ **les gasoils:** rendement de 26% → Cétane faible, Soufre élevé → base de fuel domestique, peu dans le gasoil moteur

☞ **le résidu:** rendement de 1% → liquide à haute densité et basse viscosité, Soufre élevé

☞ **le coke:** rendement de 7 à 8% → source énergétique de l'unité + export d'énergie

Les conditions Opératoires

- **Réaction:** *faible pression (1 à 2 b) et haute température (500 à 530°)*
- **Régénération :** *670° à 700° . Basse pression. Brûlage partiel*
- **Une quantité de coke à brûler importante:** énergie disponible
Par exemple 180 t/j de coke brûlées → $180 \cdot 5500 = 990\,000$ tcal/j
- **Réaction et fractionnement**

Chaleur transportée par le catalyseur vers la réaction/fractionnement

→ Débit de catalyseur **12.9 t/mn de catalyseur en circulation!**

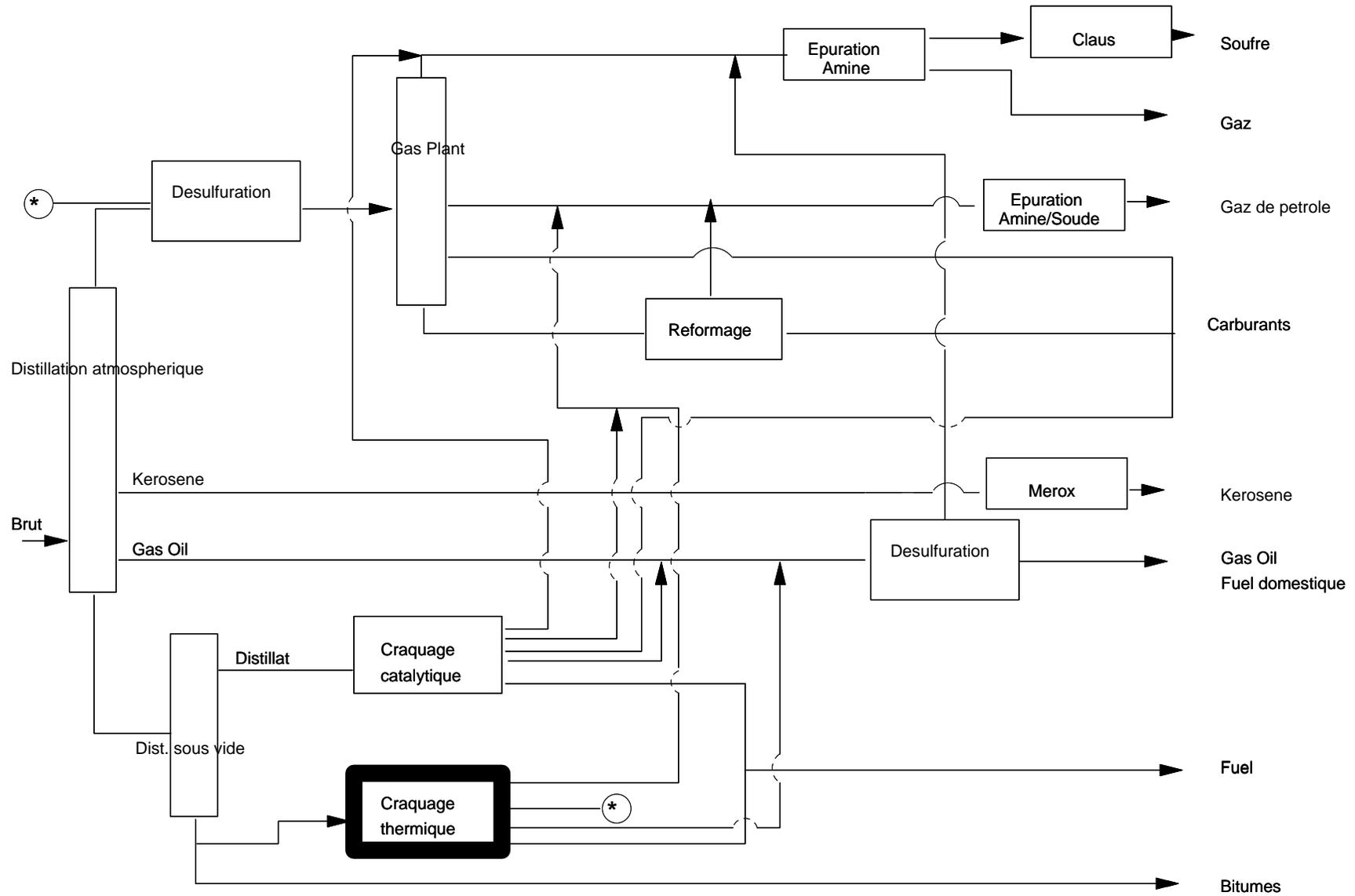
- **Récupération sur les fumées**

Fumées chaudes, sous légère pression et combustion

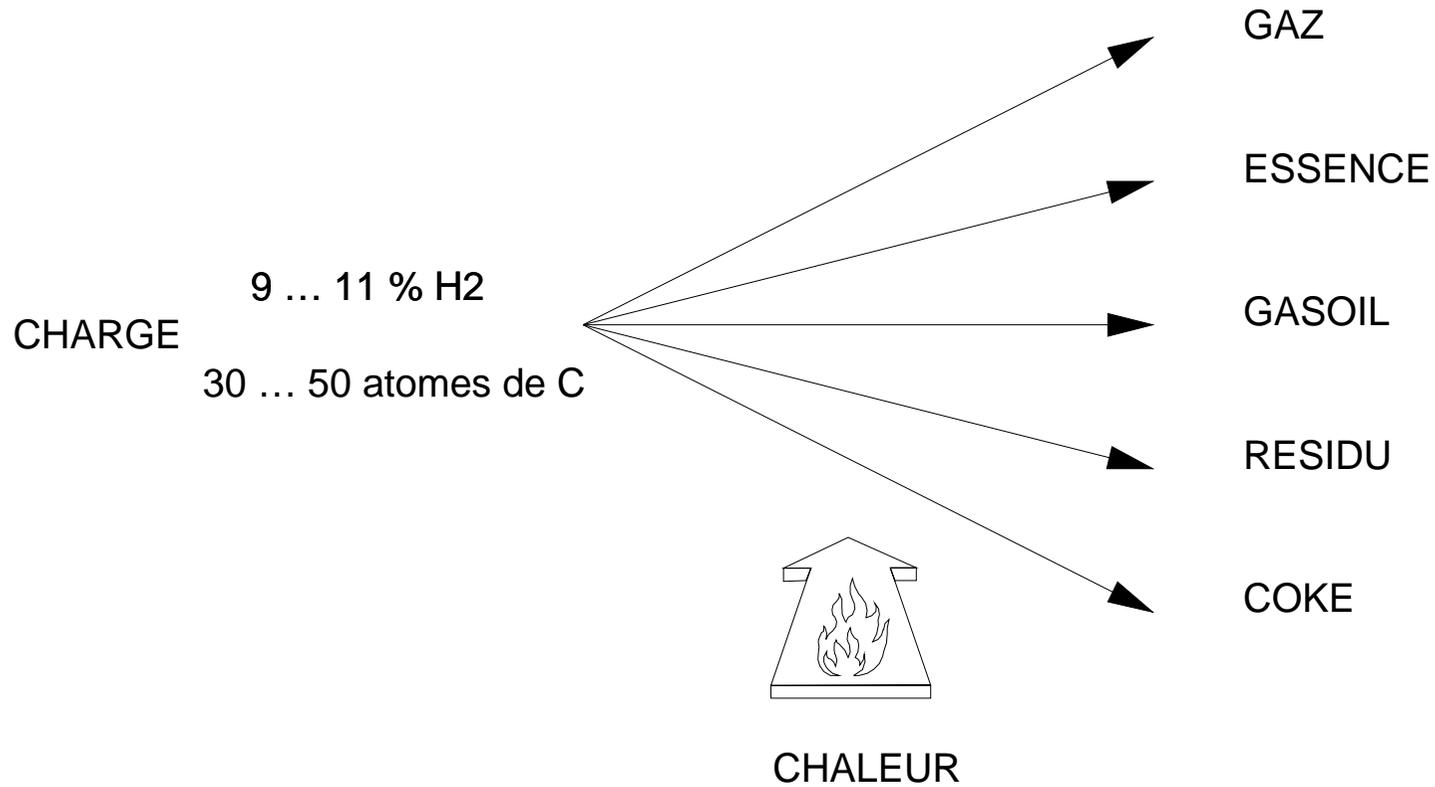
CRAQUAGE THERMIQUE



CRAQUAGE THERMIQUE



Ce que l'on veut obtenir



L'opération

- Une charge lourde qui va donner du coke → Produits lourds, insaturés
- Le coke limite la capacité de l'unité progressivement
- Le coke en se déposant dans les tubes de four crée des problèmes de température de métal → Risques important de fuites, brûlures, intoxication
- Nécessité de nettoyer en profondeur l'unité à chaque fin de cycle... → Travaux sales et pénibles

Traitement du kérosène par procédé MEROX



MEROX

- Réactions:

- On ne détruit pas le soufre (mercaptans), on le rend non agressif (pour les réacteurs) sous forme de di-sulfure



- Produits:

- Toujours autant de soufre!

- Conditions opératoires:

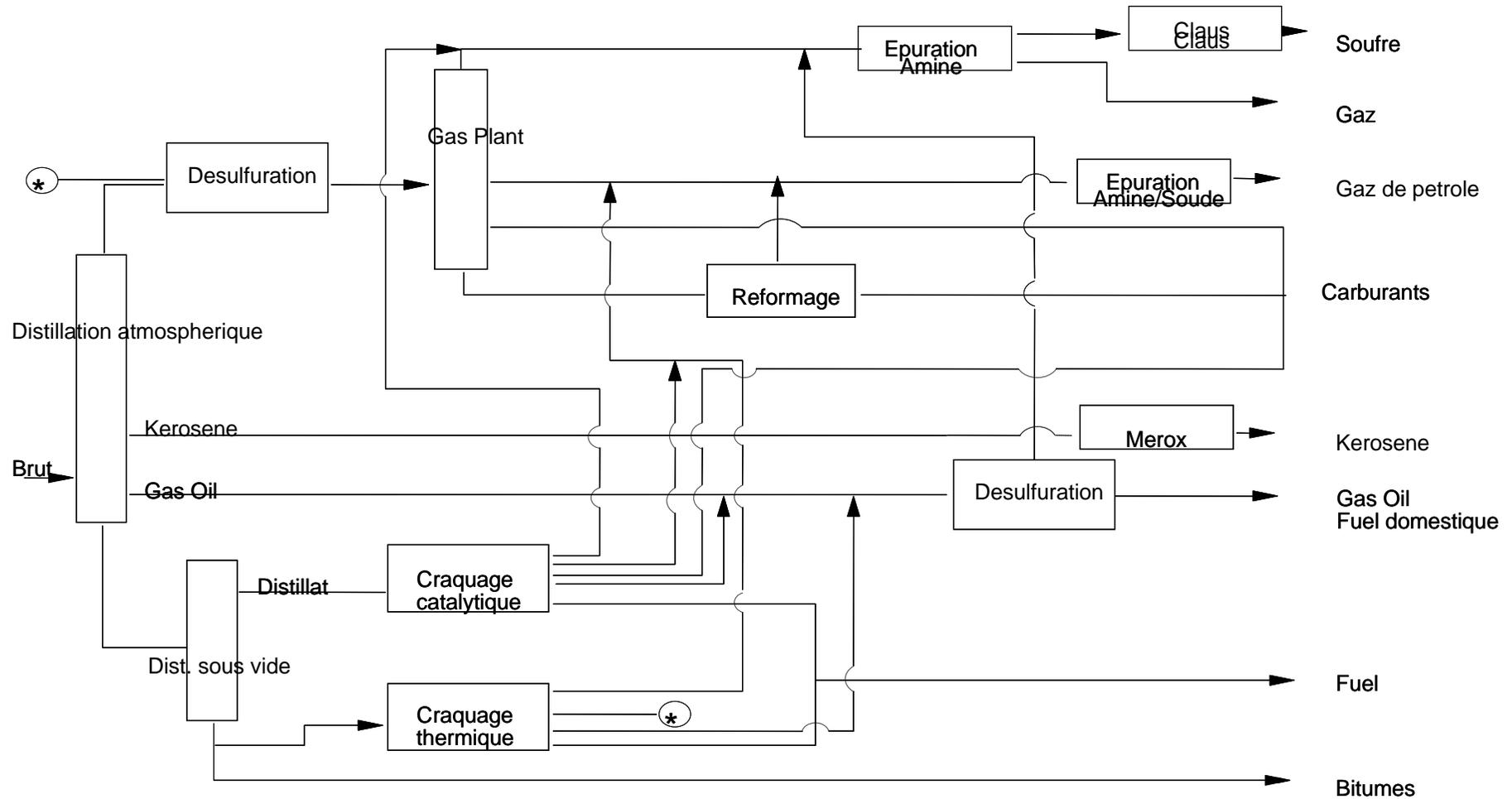
- Pressions de l'ordre de 3b
- Température ambiante
- Catalyseur: phtalocyanine de cobalt imprégnée sur support charbon actif avec présence d'air et de soude diluée.

***Qualité des produits et
protection de
l'environnement***

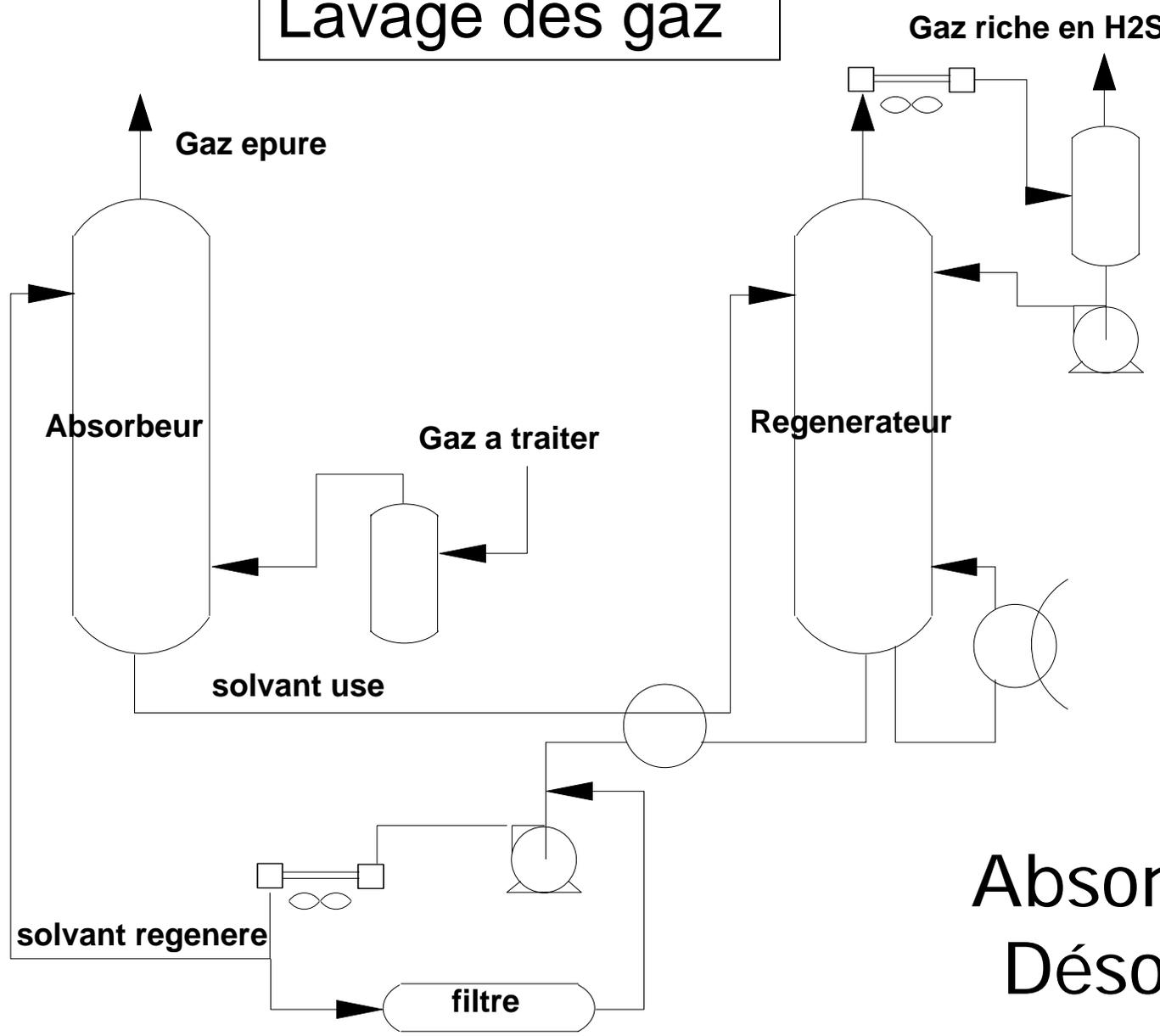
Traitement des gaz



Traitement des gaz riches en H2S

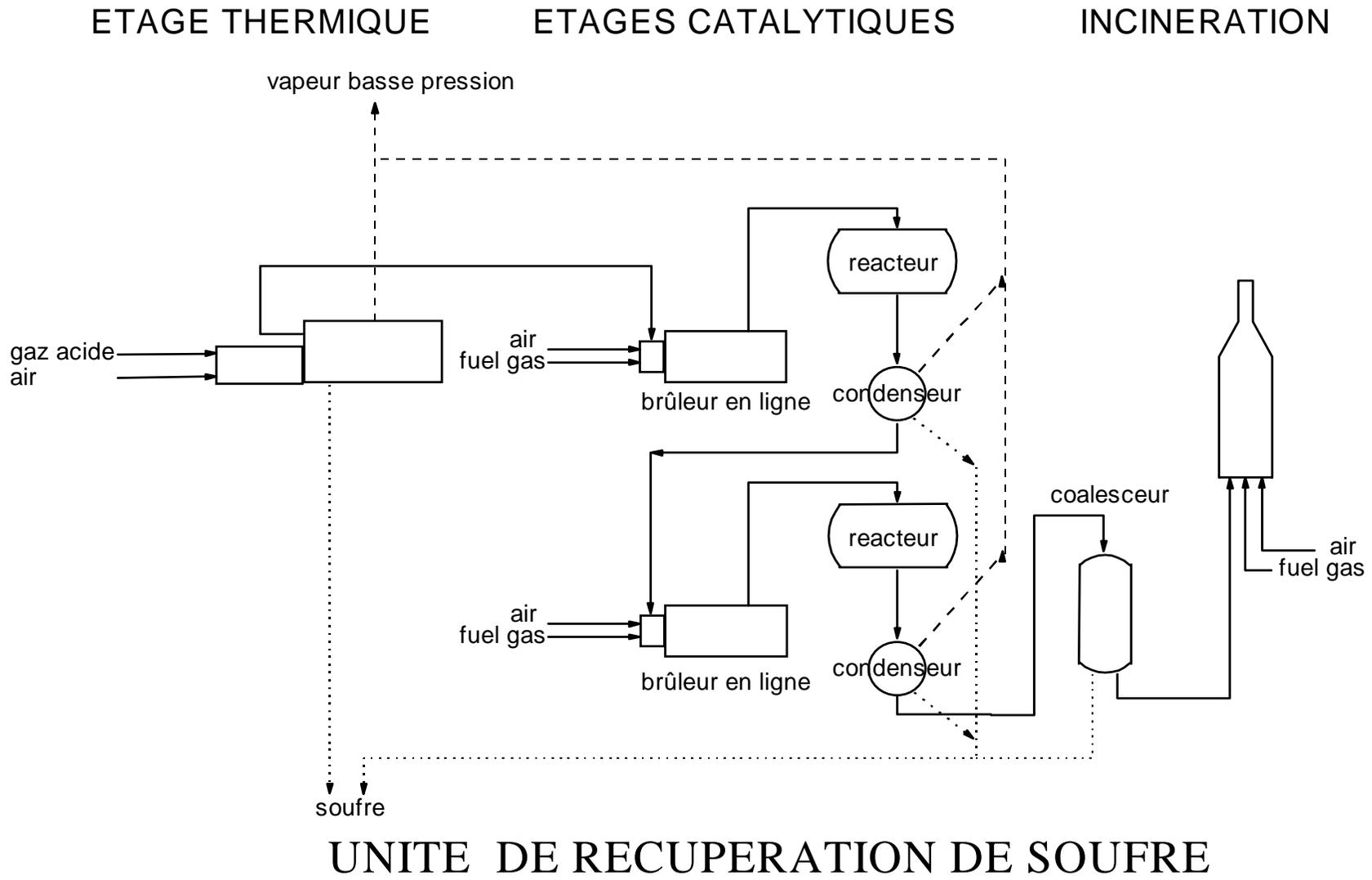


Lavage des gaz



Absorption /
Désorption

Traitement de l'H₂S



Traitement des eaux



TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX

⊗ Types d'eaux polluées

- **Eaux "procédé":** proviennent du brut (transport), du dessalage du stripping, des systèmes de vide (éjecteurs)...
- **Eaux produites par réaction d'hydrogénation des composés oxygénés**
- **Eaux de raffinage chimique (lavages soude, amines...)**
- **Eaux de pluie**

TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX

⊗ Nature des polluants

- **Consommateurs d'oxygène mesuré par la DBO5, DCO, DTO.**
- **Film limitant le passage de la lumière (Hydrocarbures, matières en suspension)**
- **Agents corrosifs et caustiques**
- **Température (empêche la fixation d'O₂)**

La DBO5 ou Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours représente la quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes pour oxyder (dégrader) l'ensemble de la matière organique d'un échantillon d'eau maintenu à 20°C, à l'obscurité, pendant 5 jours.

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est la consommation en oxygène par les oxydants chimiques forts pour oxyder les substances organiques et minérales de l'eau. Elle permet d'évaluer la charge polluante des eaux usées.

La Demande Totale en Oxygène (DTO) est la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion totale en atmosphère oxydante d'un litre d'échantillon soumis à analyse.



Ecrémage (traitement initial)



Floculateur (récupération HC et MES)



Flottateur (récupération HC et MES)



Traitement biologique (élimination HC et phénols)

TRAITEMENT DES EFFLUENTS AQUEUX

Ces traitements permettent d'obtenir:

- DBO5 < 30 ppm
- DCO < 90 ppm
- HC < 20 ppm
- Phénols < 0.2 ppm (reste France 1 ppm)
- Sulfures < 0.2 ppm
- NH4+ < 15 ppm
- Matières en suspension < 30 ppm



Traitement de l'air



Environnement Air

	ORIGINE	IMPACT ENVI	REDUCTION
SO2	Combustibles	Nuisances (effet de serre) (pluies acides)	Combustibles moins soufrés Economie d'énergie
NOx	Azote de l'air + Combustibles	Nuisances Formation d'ozone au sol	adaptation brûleurs Economie d'énergie
COV	HC volatils Gaz Produits Chimiques	Formation Ozone Odeurs	Etanchéité Collecte

Impact des polluants atmosphériques sur la santé

	Niveau	Impact
SO₂	1h à 14000µg/Nm ³ 3000/6000 µg/Nm ³ <1500 µg/Nm ³	Effets réversibles Effets limités Aucun effet
NO_x	1h à 3000 µg/Nm ³ <200 µg/Nm ³	Effets réversibles Aucun effet
Ozone	200 µg/Nm ³ 1000 µg/Nm ³	Irritation Oculaire Manifestation Pulmonaire

Émissions dans l'air en France

Acidification et photochimie

En milliers de t/an	1990	1994	1998	1999	2001
SO ₂	1342	1054	862	735	595
NO _x	1905	1749	1588	1518	1378
COV	2806	2483	2186	2136	2016
CO ₂	386	374	409	396	386

Effet de Serre

Objectifs 2010

- SO₂ → 375 kT soit réduction de 43% /2000
- NO_x → 810 kT soit réduction de 43% /2000
- COV → 1050 kT soit réduction de 37%
/2000

Données Régionales

En 1993

	SO2	NOx	COV
Industrie, Chauffage Urbain	83%	39%	19%
Utilisation de solvants			11%
Petites installations de Chauffage	14%	9%	2%
Transport	3%	52%	46%
Émission de méthane et Nature			22%
Total t/an	180000	76000	93000

En 2001

	SO2	NOx	COV
Total t/an	79615	31799	22281