

# Le réformage catalytique des fractions pétrolières

La distillation directe du pétrole brut fournit une fraction essence de qualité insuffisante pour être directement utilisée comme carburant automobile. L'amélioration de cette qualité est réalisée dans la raffinerie par le réformage catalytique qui transforme les coupes pétrolières à faible indice d'octane (40-60) en bases pour carburants à haut indice d'octane (95-105). De plus, le réformage catalytique fournit l'essentiel de l'hydrogène utilisé par les procédés d'hydroraffinage (voir la fiche 23 de la même série), et alimente la pétrochimie en hydrocarbures aromatiques.



FIGURE 1.

Les coupes traitées sont des mélanges d'hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques contenant entre 6 et 10 atomes de carbone par molécule. Ces coupes sont caractérisées par leur intervalle de distillation, leur densité, leur poids moléculaire moyen, leurs teneurs en impuretés (soufre, azote, métaux) et, bien entendu, leur indice d'octane. La grande sensibilité du catalyseur de réformage nécessite une purification poussée de la charge à réformer. Le coût du catalyseur est de 20 à 40 \$ par kg et sa durée de vie de 4-5 ans ou plus.

## Les réactions mises en jeu

Deux réactions principales conduisant à la formation d'aromatiques et d'hydrogène sont recherchées :

- déshydrogénation des naphthènes,
- déshydrocyclisation des paraffines.

Les réactions parasites de craquage et de formation de coke conduisent à des pertes de rendements en réformat et hydrogène.

Les réactions de déshydrogénation des naphthènes et de déshydrocyclisation des paraffines sont équilibrées, endothermiques et se font avec une augmentation du nombre de molécules. Les réactions parasites de craquage sont exothermiques et consomment des molécules d'hydrogène. Les températures élevées et les pressions opératoires faibles favorisent donc, du point de vue thermodynamique, les

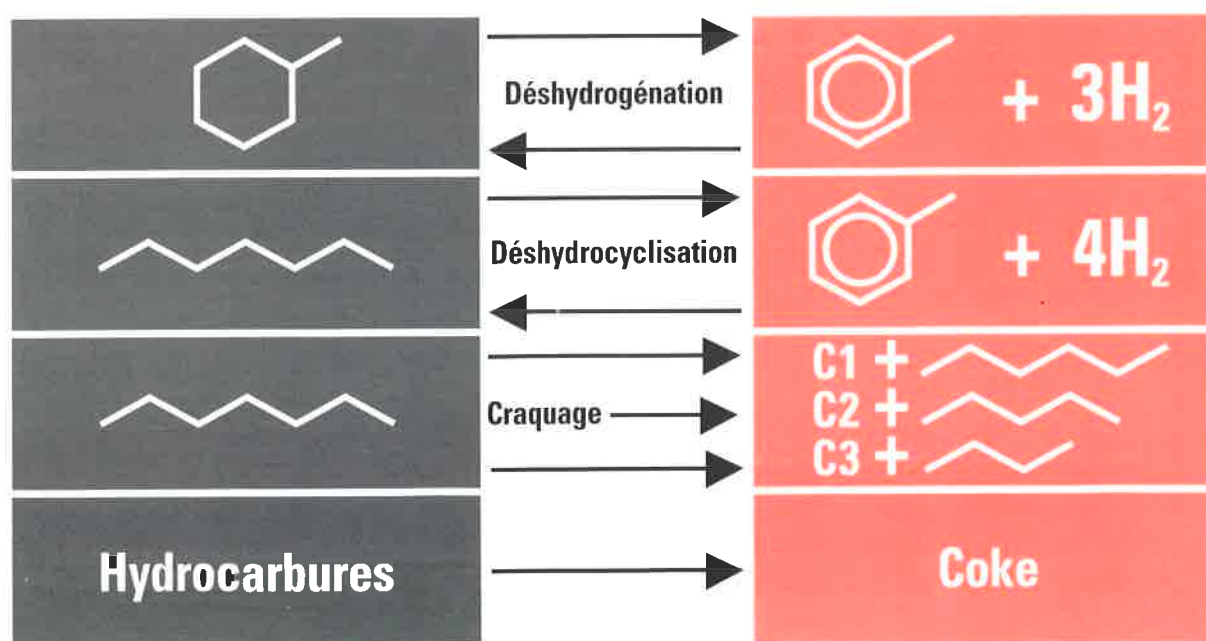


FIGURE 2.

réactions recherchées. Cinétiquement, la réaction de déshydrogénation des naphènes est la plus rapide. Le coke formé se dépose sur le catalyseur et provoque sa désactivation. La vitesse de cokage est heureusement faible par rapport aux autres réactions et, en opérant à pression partielle d'hydrogène plus élevée, ce phénomène s'estompe sensiblement. Une élévation de la température opératoire, seul remède à la désactivation du catalyseur durant la phase réactionnelle, augmente davantage les vitesses des réactions parasites que celles des réactions recherchées. Cet effet néfaste de la température est diminué par l'utilisation de catalyseurs bimétalliques.

## Les catalyseurs

La première génération de catalyseurs de réformage était constituée d'oxydes de chrome et de molybdène (10 % poids) déposés sur un support d'alumine. Au début des années 1950 est apparue une nouvelle génération de catalyseurs constitués de platine (0,2 à 0,7 % poids) déposé sur une alumine de grande surface spécifique (200 m<sup>2</sup>/g) et promue par addition de chlore. Actuellement, un deuxième métal (le plus souvent Ge, In, Ir, Re, Sn) est ajouté au platine.

Ces catalyseurs bifonctionnels contiennent :

- une fonction hydrodéshydrogénante apportée par le métal noble finement dispersé sur le support, et
- une fonction acide apportée par l'alumine chlorée et qui permet les réarrangements du squelette hydrocarboné.

Par son intervention dans la formation des intermédiaires déshydrogénés susceptibles de se cycliser et dans la déshydrogénation des naphènes après cyclisation, la fonction déshydrogénante est une fonction clé du catalyseur. La dispersion quasi atomique du métal sous forme de particules, dont le diamètre est inférieur à environ 7Å, garantit une activité optimale à cette fonction.

En outre, le maintien d'un équilibre entre les deux fonctions du catalyseur est essentiel à l'obtention d'une activité et de sélectivités correctes. Une fonction acide trop forte entraîne un craquage excessif des hydrocarbures, une fonction trop faible pénalise l'activité. Durant l'utilisation industrielle l'ajustement permanent de la teneur en chlore sur le catalyseur assure en grande partie cet équilibre.

Le dépôt de coke à la surface du catalyseur est éliminé durant la régénération par combustion contrôlée. Toute élévation excessive de la température risque de dégrader irréversiblement le catalyseur.

Les catalyseurs de réformage les plus récents sont bimétalliques. Le rôle du second métal est multiple : effet stabilisant de l'état de dispersion du platine, diminution de la vitesse de formation de coke et modification des sélectivités permettant un fonctionnement à basse pression où la formation des aromatiques est favorisée.

## Les procédés industriels

La forte endothermicité et les différences de vitesse de réaction ont conduit à l'utilisation de plusieurs réacteurs successifs entre lesquels sont intercalés des fours. La pression opératoire est maintenue par recyclage d'une partie de l'hydrogène formé.

Dans les procédés semi-régénératifs à lit fixe (*tableau*), seule la charge est transférée d'un réacteur à l'autre et, lorsque l'accroissement progressif de la température compensant la désactivation du catalyseur atteint son maximum, l'unité est arrêtée pour régénération. Ces procédés utilisent le plus souvent des catalyseurs relativement stables de type PtRe.

Les procédés à régénération continue (*tableau*) assurent la circulation permanente du catalyseur entre les différents réacteurs et le régénérateur. Ces procédés utilisent des catalyseurs bimétalliques Pt-Sn dont la sélectivité permet de fonctionner à basse pression.

TABLEAU.

Procédés	Semi-régénératif	Régénération continue
Pression (bar)	12 à 25	4 à 10
Température (°C)	480 à 530	480 à 530
H <sub>2</sub> /hydrocarbure (mole)	3 à 6	2 à 5
Durée cycle (mois)	6 à 12	0,1 à 0,3
Indice d'octane	96 à 102	98 à 105

## Conclusion

L'application des nouvelles normes anti-pollution, en particulier l'utilisation de pots catalytiques nécessitant l'emploi de carburants sans plomb, impose aujourd'hui une augmentation accrue de l'indice d'octane de la base hydrocarbonée. L'usage de ces carburants sans plomb intensifie donc le rôle tenu par le procédé de réformage dans la raffinerie.

Les progrès permanents réalisés sur les catalyseurs permettent d'opérer aujourd'hui à des pressions basses (entre 5 et 10 bar). Abaisser encore la pression laisse apparaître les limites technologiques des procédés actuels. Les développements futurs nécessiteront de mettre au point des catalyseurs et des procédés qui permettent de s'affranchir des contraintes présentes.

## Pour en savoir plus

• J.F. Lepage et coll., *Catalyse de contact*, édition Technip, 1976.

• D.M. Little, *Catalytic Reforming*, PennWell Books, 1985.

Cette fiche a été préparée avec le concours de J.M. Deves.