

Les grandes installations chimiques

Évolution progressive ou sauts technologiques ?

Jean-Paul Euzen* directeur adjoint de la division génie des procédés, Pierre Trambouze* conseiller scientifique

Large chemical plants : improvements in small steps or large jumps ?

The largest existing chemical plants are found in refineries. The main processes concerned are hydrotreating, catalytic cracking, catalytic reforming, steam cracking.

Due to the high expenditures required for the development of such processes and the large investments for implementing the corresponding huge plants, it is generally considered that progressive and stepwise improvements are more easily performed than profound changes in the technology. However, through this pragmatic way of proceeding, very important improvements have been made in the processes during the last thirty years, and this fact will be illustrated by the presentation of examples concerning the most important refining processes.

Industrie chimique, vapocraquage, craquage catalytique, reformage catalytique.
Chemical industry, steam cracking, catalytic cracking, catalytic reforming.

Si on considère le développement du raffinage durant les cinquante dernières années, on peut constater des évolutions très importantes à la fois sur le plan quantitatif et qualitatif. Le nombre et la capacité des raffineries ont considérablement augmenté, tandis que la structure de chaque raffinerie s'est notablement complexifiée.

Néanmoins, si on se réfère à certains procédés de base présents dans presque toutes les raffineries ou complexes pétrochimiques, on pourrait avoir tendance à conclure qu'il n'y a pas eu de progrès, vu que l'on retrouve les mêmes procédés en 1995 qu'en 1945. C'est le cas de procédés, construits à des capacités croissantes, tels que le vapocraquage, le craquage catalytique et le reformage catalytique [1]. Ces procédés ont été inventés dans les années quarante et sont encore construits actuellement ; si les principes de base sont restés les mêmes, par contre la technologie a profondément évolué entraînant des gains de performances considérables. Ces évolutions ont été progressives ou bien sont le résultat de discontinuités. La figure 1 représente l'évolution des capacités totales installées au niveau mondial pour ces trois procédés.

C'est ce que nous allons voir en les considérant successivement et en retraçant les grandes lignes des évolutions qui, au fil des années, leur ont permis de s'adapter à la demande du marché et d'améliorer leur rentabilité économique.

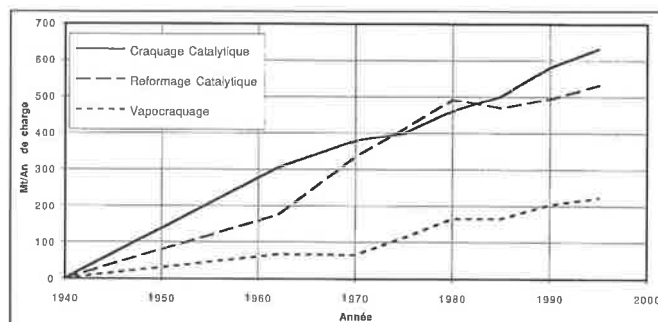


Figure 1 - Évolution des capacités installées en vapocraquage, craquage catalytique et reformage catalytique.

Le procédé de vapocraquage

Le vapocraquage produit en premier lieu l'éthylène, mais aussi le propylène et secondairement, selon la charge utilisée, une coupe C_4 riche en oléfines et butadiène et une coupe C_{5+} à forte teneur en aromatiques. C'est donc un procédé de base pour la pétrochimie. Comme son nom l'indique, on réalise une pyrolyse en présence de vapeur d'eau pour tirer profit de l'instabilité à haute température des paraffines et des naphthènes relativement à celle des oléfines et des aromatiques.

Les deux principales réactions sont la coupure de la liaison carbone-carbone et la déshydrogénation. Ces réactions sont endothermiques et équilibrées, donc favorisées à haute température.

A ces deux réactions principales se superposent des réactions secondaires de condensation d'oléfines en produits plus lourds, aboutissant à la formation de coke. Si les réactions principales sont favorisées par un abaissement de la pression, les réactions secondaires deviennent d'autant plus importantes que la pression partielle en hydrocarbures augmente [2].

* Institut Français du Pétrole, CEDI, BP n° 3, 69390 Vernaison.
 Tél. : 78.02.20.20. Fax : 78.02.10.51.

Conférence présentée au congrès Large Chemical Plants (Anvers, Belgique), 4-6 octobre 1995.

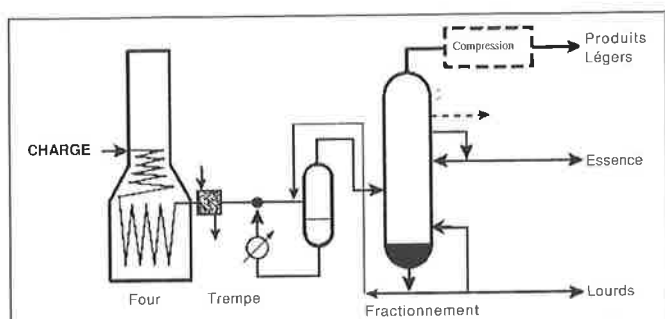


Figure 2 - Schéma d'une unité de vapocraquage [3].

On peut donc résumer comme suit les recommandations qui peuvent être tirées de la thermodynamique et de la cinétique :

- apport de chaleur important à température élevée (supérieure à 800 °C),
- pression partielle des hydrocarbures aussi faible que possible,
- temps de séjour à haute température très court, de manière à éviter les réactions secondaires,
- trempe vigoureuse à la sortie du réacteur pour stopper l'ensemble des réactions.

La technique retenue pour répondre à ces différents impératifs consiste à faire passer, dans des tubes chauffés dans un four, un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau. Portés à haute température, les hydrocarbures sont pyrolysés et les produits résultants sont séparés après une trempe brutale (figure 2)[3, 4]. Le réacteur tubulaire est, en effet, le mieux à même de satisfaire toutes les exigences énoncées ci-dessus. Compte tenu des températures requises, le transfert de chaleur est difficilement envisageable autrement que par radiation. Pour ce qui est de la faible pression partielle des hydrocarbures, on est amené à introduire de la vapeur d'eau de dilution, tout en gardant une pression totale légèrement supérieure à la pression atmosphérique à la sortie du tube.

En ce qui concerne les charges utilisables en vapocraquage, il en existe une très grande variété, puisque cela va de l'éthane à un gasoil sous vide. Les rendements en produits obtenus dépendent évidemment de la charge craquée et c'est là un des premiers éléments économiques à prendre en compte. Suivant

la charge, les conditions opératoires optimales ne seront pas les mêmes, mais on peut cependant utiliser le même four pour traiter diverses matières premières. Une flexibilité vis-à-vis des charges et donc des conditions opératoires est par conséquent primordiale [5].

Nous l'avons signalé, les réactions secondaires engendrent des produits lourds qui, de manière ultime, conduisent à la formation de coke, qui se dépose sur les parois internes du tube, obligeant ainsi à procéder à des décockages réguliers par combustion du coke déposé. La vitesse de dépôt de coke augmente avec le poids moléculaire de la charge traitée. Ainsi, pour un gasoil sous vide, le cycle opératoire peut devenir inférieur à 10 jours, ce qui n'est guère acceptable en pratique.

Compte tenu de toutes les contraintes que nous venons d'évoquer, la conception des fours de vapocraquage n'a cessé d'évoluer, en particulier depuis 1950, date depuis laquelle la demande en éthylène a eu une forte croissance. Beaucoup d'efforts ont été déployés par les constructeurs de fours de pyrolyse pour en améliorer les performances.

Les premiers fours construits durant la seconde guerre mondiale, et ce jusque vers 1960, étaient conçus pour opérer à temps de séjour relativement élevés et avec des sévérités faibles. Les tubes de diamètre intérieur compris entre 90 et 140 mm étaient disposés horizontalement et atteignaient une longueur totale de l'ordre de 100 m (figure 3a). La seconde génération de fours est apparue vers 1960, avec l'emploi de tubes verticaux dans la zone de radiation, ce qui permettait d'atteindre des températures plus élevées.

L'évolution de la conception des tubes de craquage a alors répondu aux objectifs suivants (figure 3) :

- réduire le temps de séjour,
- augmenter la température de sortie,
- réduire la perte de charge.

La première démarche logique est donc de réduire la longueur des tubes, avec pour corollaire l'augmentation des flux thermiques. Comme ce dernier paramètre ne peut pas être augmenté à volonté (maximum 100 kW/m²), on doit donc rapidement réduire le diamètre des tubes et placer des tubes en parallèle. Ceci a été une tendance générale des constructeurs comme on peut le voir sur le tableau I.

Tableau I - Caractéristiques des principaux tubes de fours de vapocraquage.

Désignation	Diamètre intérieur (mm)	Longueur (m)	Temps de séjour (s)	Capacité éthylène(t/an)	Type (cf. fig 3)	Constructeur	Référence
	90-140	100	>1		Horizontal, diamètre uniforme (a)		
SRT-1			0,6-0,7	30 000	Vertical, diamètre uniforme (b)		
SRT-2 HS			0,3-0,35	25 000	Tubes à entrées multiples (c)	Lummus	Kniel [6]
SRT-2 HC			0,5-0,6	45 000	Tubes à entrées multiples (c)		
SRT-3			0,27-0,45	50 000	Tubes à entrées multiples (c)		
LSUC	50-125	60-70	0,3-0,4	50 000	D constant		Kniel [6]
LSSC	50-150	70-80	0,3-0,4	70 000	D variable. Entrées multiples (c)	Linde et Selas	Lohr [7]
LSCC	60-150	45-60	0,2-0,4	70 000	D variable		
USC-U	50-75		0,35		D variable type U (d)	Stone & Webster	Bohlin [8]
USC-W	50-95		0,35		D variable type W (e)		
MK			0,5-0,6	35 000	Vertical, diamètre uniforme (b)		
GK-I			0,3-0,4	50 000	Tubes à entrées multiples (c)	KTI	Kaiser [4]
GK-II			0,3-0,4	90 000	Tubes à entrées multiples (c)		
Millisecond	50-75	10-12	0,08-0,10		Simple tube vertical (f)	Pullman-Kellogg	Ennis [9]
HMC	50-75		0,3-0,35		Tubes à entrées multiples	Selas-Hitachi	Yonezawa [10]
M-TCF			0,3-0,6	50 000	Vertical, section elliptique	Mitsubishi	Kniel [6]

On peut, en particulier, remarquer les tubes à entrées multiples et diamètre variable, qui permettent de réaliser de fortes variations de la section de passage au fur et à mesure que la réaction se déroule. Ce genre d'arrangement présente effectivement un certain nombre d'avantages :

- 1) dans la première partie du réacteur, plusieurs tubes de faible diamètre en parallèle permettent de transférer rapidement la chaleur pour atteindre la température de la réaction. Dans cette zone du réacteur, les réactions secondaires ne peuvent se dérouler que lentement et la perte de charge a peu d'importance ;
- 2) dans la dernière partie du réacteur, on a un seul tube de fort diamètre. On réduit ainsi la perte de charge, ce qui est important puisque c'est là que les réactions secondaires sont les plus rapides. Par ailleurs, le dépôt de coke, lié aux réactions secondaires, se fera sans trop réduire la section du tube [11, 12].

Certains constructeurs, comme Kellogg [9], ont d'ailleurs poussé cette évolution jusqu'à l'extrême pour aboutir à des tubes très courts (10-12 m) et de faible diamètre, pour obtenir des temps de séjour très faibles de l'ordre du centième de seconde (figure 3-f).

Des recherches ont également été faites pour réduire encore le temps de séjour tout en augmentant la température, jusque là limitée par la tenue des tubes ; ceci n'est possible que par la mise en œuvre de nouveaux matériaux céramiques et, éventuellement, en adoptant un chauffage électrique [13]. D'autres tentatives ont été faites pour augmenter la surface disponible pour le transfert thermique, en munissant les tubes d'ailettes internes ou en donnant à la section des tubes des formes non circulaires, plus ou moins complexes.

Néanmoins, cet aboutissement n'est pas forcément la réponse unique au problème face à toutes les contraintes du système. En effet, si l'optimisation du réacteur est un facteur important, la rentabilité du procédé dans son ensemble dépend également de facteurs liés à l'exploitation, comme la fréquence des décockages.

Le problème du cokage des fours et des échangeurs de trempage a été plus particulièrement l'objet d'attention durant les dix dernières années. Pour les tubes de four, de nouveaux matériaux réduisant la vitesse de dépôt du coke ou des systèmes permettant de décocker en continu ont ainsi vu le jour [13, 14]. Par ailleurs, de nouvelles conceptions des systèmes de trempage à la sortie des fours ont permis de résoudre les problèmes liés à l'utilisation de charges comme des gasoils sous vide [8].

A ce sujet, il faut noter que la tendance est de se ménager la possibilité, pour l'avenir, d'utiliser des charges variées, compte tenu de l'incertitude relative aux disponibilités et prix des matières premières.

Pour accompagner toutes ces évolutions et les conforter, des recherches importantes relatives à la cinétique des nombreuses réactions intervenant dans le vapocraquage ont été menées, de manière à simuler l'ensemble du réacteur et, en particulier, à prévoir l'influence des caractéristiques des charges [15]

Nous avons mentionné plus particulièrement les progrès faits dans la conception des fours, mais il est clair que des évolutions analogues ont eu lieu pour les autres parties des unités, en particulier les échangeurs de trempage et toute la partie séparation de l'effluent, pour lesquels des améliorations extrêmement importantes ont été réalisées.

Nous l'avons dit, l'incertitude pour l'avenir concerne essentiellement les matières premières qui seront disponibles et leurs

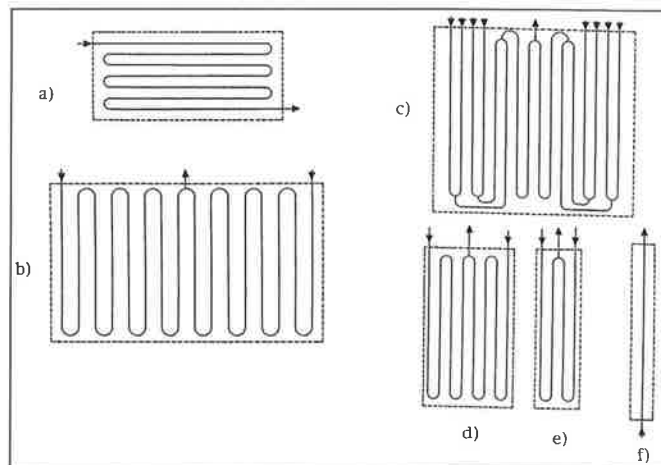


Figure 3 - Différents types de tubes de craquage : a) Tube horizontal, b) Tube vertical, diamètre uniforme, c) Tube à entrées multiples, d) Tube avec diamètre variable, type W, e) Tube avec diamètre variable, type U, f) Tube vertical de faible diamètre.

prix. D'ores et déjà, de nouvelles technologies sont étudiées de manière à pouvoir, si nécessaire, utiliser des charges qui seraient disponibles à moindre coût, telles que les résidus pétroliers [16].

Le procédé de craquage catalytique

Il s'agit là encore d'un procédé, dont le principe remonte juste avant la seconde guerre mondiale, au cours des années 30, proposé par un ingénieur français Houdry. Il consiste à utiliser un catalyseur solide, de type silice-alumine, pour craquer les hydrocarbures lourds en fractions plus légères (GPL (gaz de pétrole liquéfiés) essence et gasoil). Les trois techniques envisageables pour une telle réaction, à savoir lit fixe, lit mobile et lit fluide, ont été successivement utilisées. Parallèlement à ces progrès de la technologie, des améliorations considérables ont été obtenues par le développement de nouveaux catalyseurs, en particulier avec l'apparition des zéolithes [17-19].

Les grandes étapes de l'histoire du procédé de craquage catalytique sont indiquées dans le tableau II. La capacité totale installée des unités de craquage catalytique de par le monde n'a cessé d'augmenter depuis 1940, comme indiqué sur la figure 1.

La première technologie était basée sur le lit fixe, dans lequel alternaient des phases de craquage puis de régénération par combustion du coke déposé au cours du craquage (figure

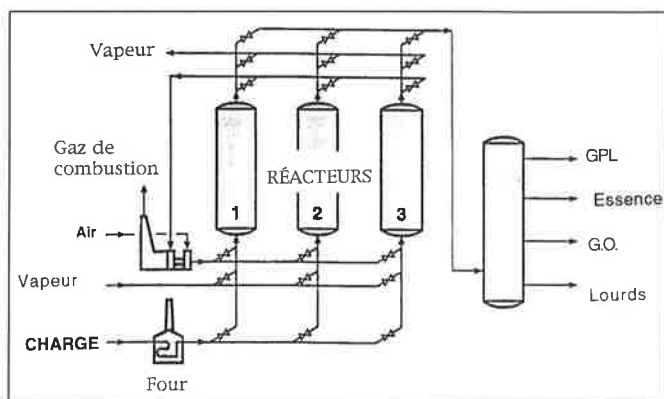


Figure 4 - Schéma d'une unité de craquage catalytique en lit fixe suivant le procédé Houdry [17].

Tableau II - Principales étapes du développement du procédé de craquage catalytique.

Dates	Évolutions du procédé	Évolution des catalyseurs
1935	E. Houdry montre que le craquage peut être catalysé par des argiles et que l'activité peut être retrouvée par brûlage du coke déposé	Argile naturelle activée par un acide
1936 1941	Procédé en lit fixe. Première unité démarrée à Paulsboro Procédé en lit mobile. Première unité semi-industrielle à Paulsboro (TCC : Thermofor Catalytic Craquage)	
1942	Première unité de craquage catalytique en lit fluide démarré à Baton Rouge (modèle I)	Catalyseur synthétique à basse teneur en alumine
1947	Première unité FCC de type «stacked» construite par UOP. Kellogg introduit le FCC modèle III	
1948		Davison développe le catalyseur sphéroïdal pour FCC
1950	Première unité TCC utilisant le transport pneumatique démarré à Beaumont (Texas)	
1952		Catalyseur synthétique à haute teneur en alumine
1956	Shelle invente le craquage catalytique réalisé en lit entraîné	
1961		Mobil incorpore des zéolithes dans les catalyseurs de craquage
1964		Catalyseur à base de zéolithe produit par spray-drying
1967		Catalyseur ultrastable
1970-80	Évolution de la technologie vers un craquage opéré uniquement dans le «riser»	
1974 1975		Apparition des promoteurs de combustion de CO Additif de passivation vis-à-vis des métaux
1980	Le FCC est appliqué aux résidus	Catalyseurs Re-H-Y et USY produisant moins de coke
1982	Apparition de la régénération en deux étages (Total)	
1983 1985 1985-88 1990-95	Divers développements pour améliorer la sélectivité du craquage en réduisant le temps de contact	Additif d'octane à base de ZSM-5 Additifs de transferts de SO _x Améliorations liées à la zéolithe Y

4). L'idée de faire circuler le catalyseur entre des zones de réaction et de régénération fut la première innovation importante [21]. Elle fut mise en œuvre en utilisant d'abord un élévateur à godets pour transférer le catalyseur du bas des régénérateurs au sommet de l'unité avant d'être réintroduit dans la zone réactionnelle. L'élévateur à godets fut ensuite remplacé par un transport pneumatique (figure 5).

Le passage du lit mobile au lit fluide pourrait apparaître comme une démarche normale et logique, en vue d'utiliser des particules de catalyseur plus petites et donc plus actives. En fait, les recherches relatives au craquage avec catalyseur en poudre furent menées en compétition avec celles relatives au procédé Houdry et aboutirent, en 1942, avec le démarrage de la première unité de FCC (fluid catalytic cracking). Dans une telle unité, la circulation du catalyseur, en courant ascendant dans la partie réactionnelle, préfigurait déjà le "riser". Néanmoins, dans les versions suivantes (modèles II à IV d'Esso et autres versions de divers sociétés), la mise en contact de la charge avec le catalyseur chaud a subi des changements divers (figure 6).

Une innovation importante a été amenée par Shell : le réacteur-élévateur (riser) à court temps de séjour, initialement suivi d'un lit fluide conventionnel (figure 6). Néanmoins, peu à peu, la technologie évoluait, chaque opérateur ou licenceur de procédé progressant suivant sa propre logique pour améliorer le procédé aussi bien du côté de la partie réactionnelle que de celui de la section de la régénération [22-27]. Deux types de disposition dans l'espace étaient adoptés suivant les compagnies ou au fil des ans : "côte-à-côte" (side-by-side) ou "empilée" (stacked, figure 7).

Ainsi étaient progressivement introduites les caractéristiques qui se retrouvent à des degrés divers sur les unités modernes de FCC (figure 7). En ce qui concerne la réaction : court temps de séjour dans le riser, atomisation de la charge en différents points avec assistance par de la vapeur, séparation rapide des effluents, stripping amélioré du catalyseur avant passage vers le régénérateur.

La régénération a aussi été largement améliorée en maîtrisant la circulation du catalyseur à l'intérieur du régénérateur, en améliorant la répartition de l'air et en mettant deux étages de régénération en série (figure 8) [28].

Les aspects relatifs aux rejets, à l'efficacité énergétique, ainsi que l'adaptation à des charges de plus en plus lourdes (résidus) ont aussi fait l'objet de recherches et d'améliorations importantes. En particulier, pour traiter des résidus, il est nécessaire d'extraire de la chaleur produite en surabondance dans le régénérateur, compte tenu de la production de coke plus grande que lors du craquage des charges traditionnelles. La mise en place de refroidisseurs de catalyseur (cat-coolers) est alors indispensable (figure 7).

Toutes ces modifications, dictées par l'économie globale du procédé, permettent d'atteindre des capacités unitaires allant jusqu'à 6 Mt/an, tout en réduisant globalement la taille de ces unités en particulier la hauteur. Ces évolutions de la technologie se sont faites, nous l'avons déjà dit, parallèlement et en synergie avec l'évolution des catalyseurs (tableau II). Peut-être un des atouts de ce procédé est d'avoir profité de la concurrence internationale, aussi bien en ce qui concerne la technologie que pour la fourniture des catalyseurs. Actuellement, un catalyseur

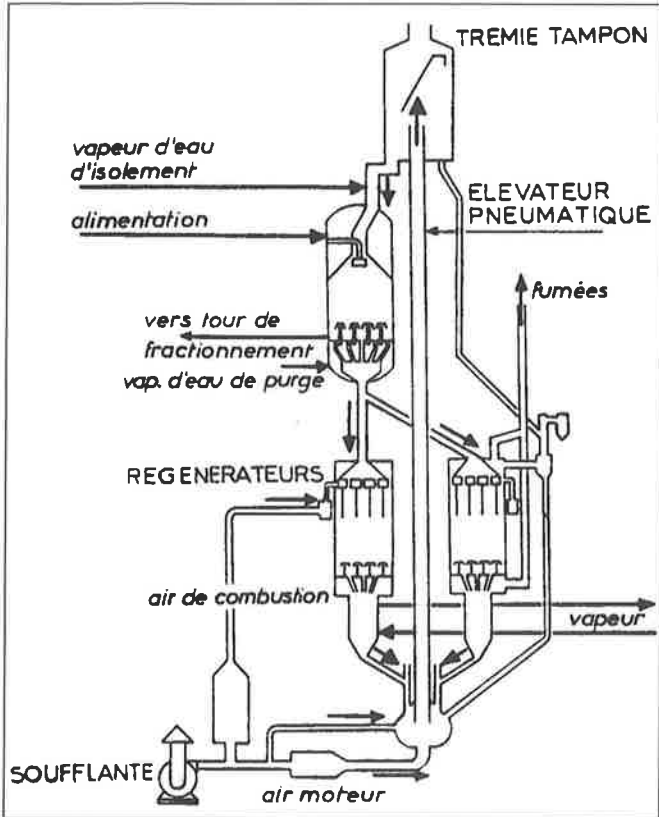


Figure 5 - Schéma d'une unité de craquage catalytique en lit mobile avec transport pneumatique du catalyseur [20].

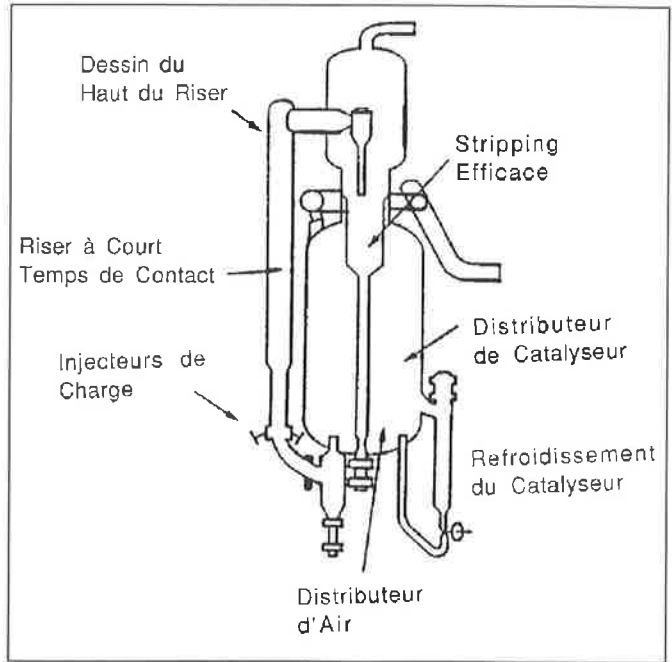


Figure 7 - Schéma d'un unité moderne de FCC montrant certains aspects technologiques importants [17].

de FCC est un produit sophistiqué contenant des zéolites qui apportent l'activité craquante, mais aussi des additifs pour la combustion de CO, des additifs d'oxydation de SO₂ en SO₃ et adsorption de SO₃, des additifs à base de ZSM-5 pour augmenter le nombre d'octane des essences et favoriser la production d'oléfines légères, le tout dans une matrice de silice-alumine dont la résistance à l'attrition a été multipliée par un facteur 20.

Les améliorations couplées de la technologie et des catalyseurs ont entraîné l'augmentation des conversions et des rendements en essence et la diminution de la formation de coke au fil des années (figure 9).

Pour l'avenir, certaines études visent à réduire encore le temps de contact entre le catalyseur et les hydrocarbures et à travailler à plus haute température, de manière à encore augmenter la sélectivité. Par ailleurs, une modification importante de la technologie serait de travailler en courant descendant pour améliorer l'efficacité des contacts entre charge et catalyseur ainsi que la

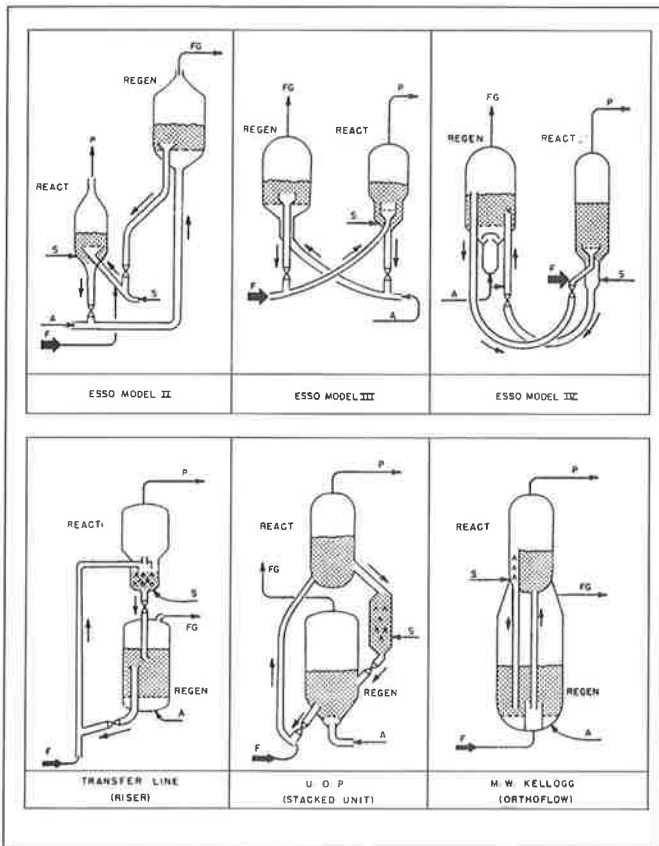


Figure 6 - Schémas de configurations d'unités de FCC proposées par diverses sociétés [21].

F = charge FG = gaz de combustion P = produits S = vapeur d'eau
A = air REACT = réacteur REGEN = régénérateur

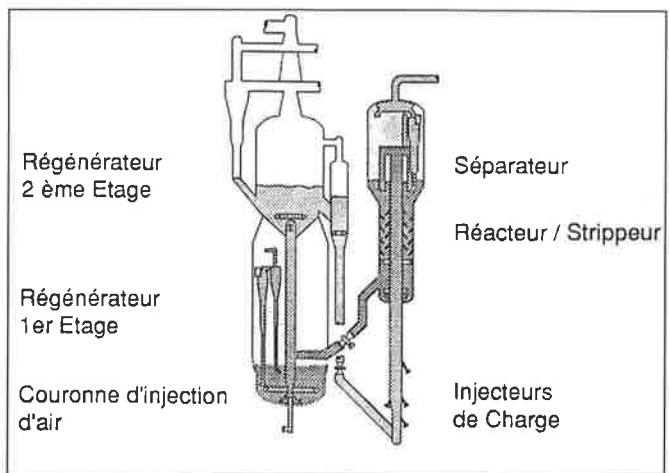


Figure 8 - Schéma d'une unité de FCC proposée par IFP/SWEC, avec deux étages de régénération.

distribution de temps de séjour du gaz et du catalyseur (figure 10). Une adaptation des catalyseurs sera sans doute alors nécessaire, surtout si les produits désirés changent, comme c'est déjà le cas, avec une demande accrue en oléfines légères.

Une conséquence de tous ces progrès très importants réalisés au fil des années sur le procédé de craquage catalytique est qu'il est actuellement très difficile de tester à petite échelle les catalyseurs destinés à ce procédé [29]. En effet la charge est mise en contact avec le catalyseur tellement rapidement et avec une telle intensité énergétique qu'il est pratiquement impossible de reproduire ces conditions à petite échelle. De nombreux travaux visent donc en parallèle à développer des techniques de laboratoire aptes à évaluer, même de façon comparative, des catalyseurs nouveaux.

Le procédé de reformage catalytique

Le procédé de reformage catalytique a pour objectif principal de modifier la composition de coupes pétrolières légères afin d'augmenter leur indice d'octane (40 à 60 selon les hydrocarbures). Les reformats obtenus, utilisés comme bases pour carburant, doivent en effet atteindre des valeurs d'indice d'octane de l'ordre de 90 à 105. Par ailleurs, les quantités importantes d'hydrogène produites à cette occasion sont aussi très utiles à plusieurs autres procédés du raffinage [30]. Les caractéristiques précises des reformats évoluent, bien entendu, en fonction de nombreuses données économiques ou de contraintes liées à l'environnement. C'est ainsi que l'intérêt pour les produits aromatiques (leur indice d'octane est particulièrement intéressant) diminue sensiblement depuis les normes restrictives sur le benzène découlant du «Clean Air Act». De même, l'importance économique croissante de l'hydrogène a récemment conduit à en produire encore davantage. Au fil du temps, la nature et la teneur des produits recherchés évoluent donc régulièrement forçant les procédés à s'adapter.

Les réactions chimiques mises en œuvre dans le reformage catalytique sont nombreuses et variées, mais elles ont toujours lieu, vers 500 °C, entre des réactifs gazeux et en présence de catalyseurs à base de platine sur alumine, sous forme d'extrudés ou de billes. Les principales réactions sont les déshydrogénations, les déshydrocyclisations et les isomérisations, réactions équilibrées et fortement endothermiques en ce qui concerne les deux premières. Mais à côté de ces réactions favorables à l'augmentation de l'indice d'octane de la charge, se déroulent des réactions parasites de craquage et de cokage. Les vitesses de ces différentes réactions dépendent en particulier du niveau de pression et de température, de la nature du catalyseur et de celle de la charge [31-34].

Ainsi, une diminution de la pression augmente la production d'hydrogène et améliore la qualité et la quantité du reformat. En revanche, elle entraîne une augmentation du cokage. Le coke déposé alors sur les particules de catalyseur entraîne des pertes d'activité et de sélectivité qui nécessitent, à terme, une régénération du catalyseur par combustion.

L'influence de la température est plus complexe. Favorable du point de vue des équilibres thermodynamiques et de la cinétique des réactions principales (déshydrogénation des naph-

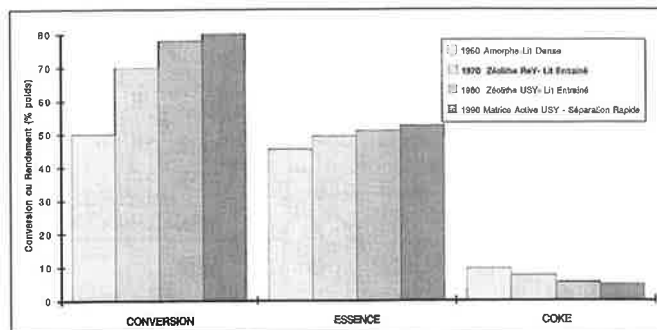


Figure 9 - Évolutions de la conversion et des rendements en essence et coke au fil des ans.

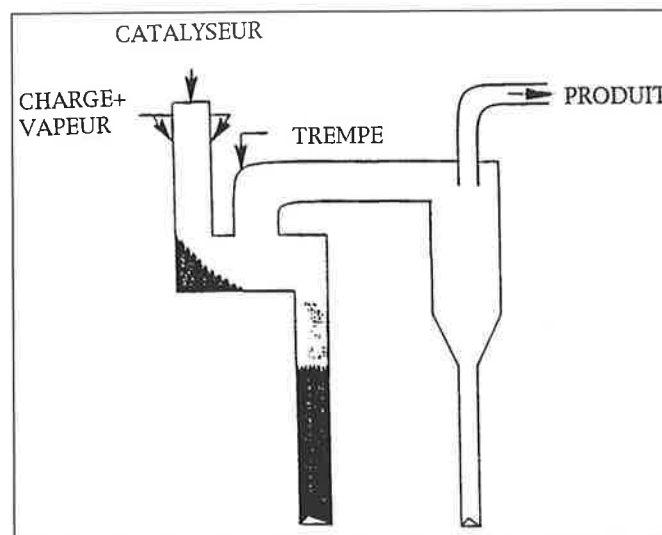


Figure 10 - Schéma d'une nouvelle technologie à très court temps de contact [23].

tènes et déshydrocyclisation des paraffines), une augmentation de température présente l'inconvénient d'accélérer en même temps les réactions parasites (hydrocraquage, hydrogénolyse et, surtout, désactivation du catalyseur).

Pour le reformage catalytique, conditions opératoires, catalyseur et technologie sont les trois moteurs complémentaires et interactifs des progrès.

Initialement, le reformage catalytique a été mis en œuvre dans des réacteurs adiabatiques, simples, cylindriques (ou même sphériques), dans lesquels les réactifs gazeux traversent axialement un lit fixe de catalyseur. Le caractère nettement endothermique des réactions conduit à utiliser 3 puis 4, voire 5 lits catalytiques successifs séparés par des fours de réchauffage. Selon les procédés, ces lits sont superposés ou placés côte à côte.

Les contraintes économiques ont rapidement rendu indispensable l'amélioration des rendements et de la qualité du reformat, mais parfois aussi de l'hydrogène produit. Ces objectifs peuvent être atteints grâce à une augmentation modérée de la température mais surtout une baisse de la pression, comme l'a montré l'examen rapide des réactions chimiques mises en œuvre. La baisse de la pression partielle d'hydrogène, directement liée à la pression totale et aux pertes de charge à travers l'unité, résulte d'améliorations technologiques plus ou moins brutales. C'est ainsi que l'écoulement radial du gaz dans des lits catalytiques d'épaisseur réduite a, le plus souvent, remplacé l'écoulement axial à travers les lits fixes. De manière plus

Tableau III - Grandes étapes de l'évolution du procédé de reformage catalytique.

Année	Évolution	Procédé
1940	Premier procédé en lit fixe Régénération cyclique Catalyseur au molybdène	Hydroforming de Standard Oil
A partir de 1949	Catalyseur au platine Procédés semi-régénératifs en lit fixe	Platforming de UOP, Catforming d' Atlantic refining Houdriforming de Houdry, Ultraforming de Standard Oil Sovaforming de Socony Powerforming d'Esso Magnaforming d'Engelhard Catalytic Reforming de IFP Fluid hydroforming de Standard Oil Orthoforming de Kellogg Thermoform de Socony, Hyperforming d' Union Oil UOP Rheniforming de Chevron Platforming UOP Reforming, Aromizing IFP Dualforming IFP
1952-1955	Procédés en lit fluide	
1951-1955	Lit mobile	
1968	Catalyseur platine + rhénium	
1971	Régénération en continu	
1989	Procédé combiné	

progressive, des améliorations de conception ont permis d'abaisser la perte de charge à travers les fours ou les échangeurs. Globalement, les progrès ont été considérables, puisque actuellement les pressions des unités de reformage sont parfois inférieures à 40 kPa, alors que les premières unités travaillaient à près de 500 kPa.

Ces conditions opératoires toujours plus sévères vont de paire avec une évolution du catalyseur (tableau III). Deux caractéristiques quasi indépendantes ont été modifiées : la composition et la forme.

Au point de vue composition, les évolutions ont eu pour but de favoriser la stabilité et la régénérabilité du catalyseur, mais aussi les rendements et la sélectivité des réactions vers des produits à haut indice d'octane. Les catalyseurs des années 40, simplement constitués de molybdène puis de platine bien dispersé sur des supports d'alumine, ont été dépassés par différentes formules de catalyseurs bi-, puis multimétalliques. Des métaux variés, comme le germanium, l'étain, le rhénium ou l'iridium, ont chaque fois ouvert de nouvelles perspectives d'amélioration. Simultanément une optimisation des concentrations des éléments actifs, mais aussi des méthodes de fabrication, ont permis non seulement d'augmenter régulièrement les propriétés chimiques et mécaniques des catalyseurs, mais aussi d'accompagner les évolutions plus technologiques [34].

Ainsi, l'alternative lit fixe/lit mobile a nécessité le passage de la forme initiale d'extrudé cylindrique, facile à fabriquer, à une forme sphérique. Les billes sont en effet beaucoup mieux adaptées au lit mobile quant à l'écoulement dans les réacteurs et à la résistance à l'attrition.

Malgré l'amélioration régulière du catalyseur, une des conséquences inéluctables du durcissement des conditions opératoires est le cokage accéléré et donc la désactivation du catalyseur. Pour limiter ces inconvénients incontournables, des modifications technologiques significatives ont été proposées (tableau III). Le catalyseur a dû être régénéré, et ce, à une fréquence de plus en plus élevée. Les procédés semi-régénératifs (figure 11) et les procédés cycliques (figure 12)

ont apporté une réponse partielle, de même que quelques procédés éphémères en lit fluidisé, mais la solution radicale appartient aux procédés à régénération continue grâce aux lits mobiles. La circulation systématique du catalyseur à travers les réacteurs et vers une zone de régénération sans arrêt de production est sans doute l'amélioration technologique majeure du procédé de reformage catalytique. Il s'agit, en fait, surtout de gérer harmonieusement la descente gravitaire du catalyseur à l'intérieur des réacteurs, son transfert par entraînement pneumatique entre les réacteurs de l'unité et la section de régénération. Les améliorations ultérieures ont été plus progressives. Elles sont relatives à cette nouvelle section régénérative (réalisation des différentes étapes dans des zones successives contrôlées indépendamment avec écoulement continu du catalyseur, réduction drastique du nombre de vannes mécaniques...). Cette circulation du catalyseur en boucle permet une diminution spectaculaire de la durée de cycle du catalyseur (6 à 12 mois à l'époque de la régénération discontinue en lit fixe, dans les années 50, à quelques jours avec régénération continue en lit mobile dans les années 90) [34].

Sur le plan stratégique, il est intéressant de noter que, pour limiter les risques de sauts technologiques brutaux, certains procédés proposent des additions ou des améliorations succes-

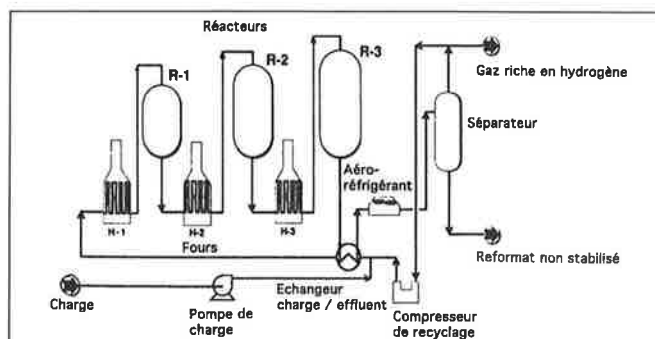


Figure 11 - Schéma d'un procédé de reformage catalytique à lit fixe semi-régénératif.

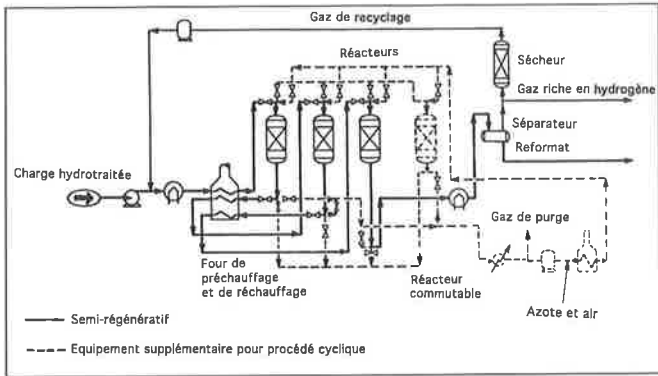


Figure 12 - Schéma du procédé cyclique de reformage catalytique (Powerforming, Exxon [33]).

sives (partiellement réversibles) en ménageant des possibilités d'évolutions ultérieures.

C'est ainsi que le passage d'unités classiques cycliques ou semi-régénératives en lit fixe à des unités avec régénération continue du catalyseur s'est parfois effectué par petites étapes. Dans cet esprit, le procédé Dualforming propose simplement d'ajouter, après la section existante, un nouvel ensemble comprenant un seul réacteur couplé à sa section de régénération (figure 13). Le changement de technologie peut alors être réalisé par simple addition et donc presque sans arrêt de production de l'ancienne unité (n'oublions pas que, souvent, l'unité de reformage alimente en hydrogène plusieurs autres

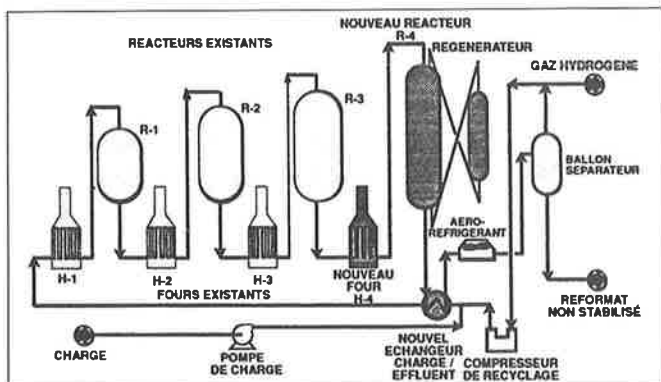


Figure 13 - Schéma d'un procédé mixte de reformage catalytique (Dualforming, IFP).

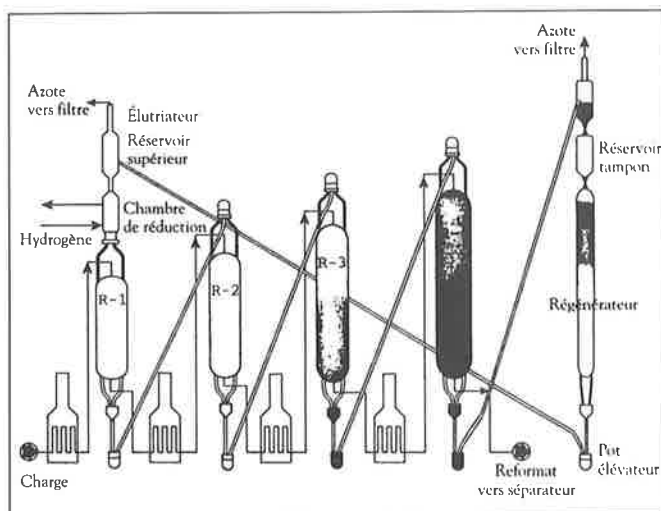


Figure 14 - Schéma d'un procédé de reformage catalytique à lit mobile avec régénération continue (Octanizing, IFP).

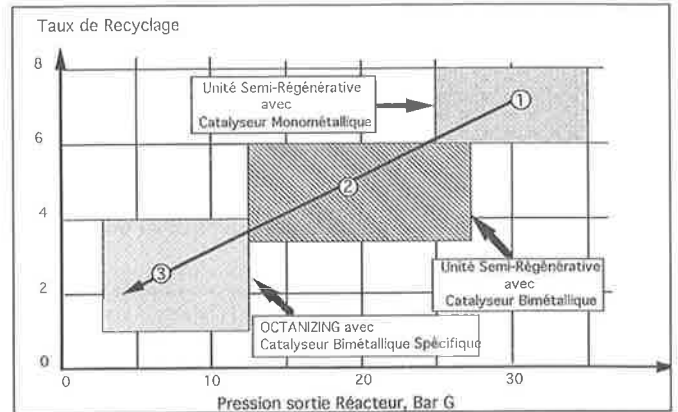


Figure 15 - Évolution du procédé IFP de reformage catalytique.

unités de la raffinerie). D'autres unités, transformables, ont été construites et opérées initialement en lit fixe radial, puis complétées par une boucle de circulation et de régénération du catalyseur.

Le passage direct à des unités complètement régénératives est un pas plus décisif, envisagé dès qu'on peut remodeler complètement une ancienne unité ou en construire une nouvelle (figure 14 et 15).

Indépendamment des demandes de capacités plus élevées, qui dépassent parfois les 2 Mt/an, la course aux rendements et à l'octane, donc à la sélectivité, risque de se prolonger. Dans ce contexte, une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels est bien entendu de nature à guider les options et les optimisations futures. A ce niveau, les catalyseurs doivent permettre encore des améliorations progressives de performances. Si une plus grande maîtrise des modes de préparation actuels ou des innovations déterminantes sont toujours envisageables, de nouvelles formules, peut-être plus complexes, risquent aussi d'apparaître. Par ailleurs, sur le plan technologique, des recherches permanentes conduiront logiquement à de légères diminutions des pertes de charge (malgré tout de plus en plus difficiles à obtenir) et à une circulation plus régulière des particules de catalyseur. Mais certains sauts technologiques sont susceptibles, aussi, de relancer à nouveau une interactivité dynamique entre catalyseur et technologie, comme l'a initiée, en son temps, le passage du lit fixe au lit mobile.

Conclusion

Nous avons considéré trois procédés importants pour l'industrie du raffinage et la pétrochimie et avons montré comment, au fil des ans, ces procédés ont été améliorés à l'échelle industrielle, suivant un processus évolutif. Ces perfectionnements, dont l'impact économique est considérable, ont demandé des recherches importantes au niveau laboratoire, en ce qui concerne la mise au point des catalyseurs et la cinétique chimique, ou au niveau de la modélisation physique ou mathématique, mais aussi des efforts soutenus à l'échelle industrielle pour certains aspects technologiques souvent déterminants.

Il peut être noté, en effet, que certains progrès parmi les plus spectaculaires ont été obtenus en expérimentant directement à l'échelle industrielle. Cette étape décisive étant coûteuse et

risquée n'est entreprise qu'après une préparation détaillée au cours de laquelle maquettes et modèles mathématiques jouent un rôle déterminant. Aussi l'évolution de ces procédés est la résultante à la fois d'améliorations progressives logiques et de véritables sauts technologiques, comme le passage d'un lit mobile à un lit fluide, puis à un réacteur à lit entraîné.

On peut remarquer de plus que ces progrès technologiques, parfois réalisés de manière empirique, ont généré un flot de questions auxquelles la science du génie chimique ne savait pas toujours répondre et ont donc ouvert de vastes domaines d'investigations, sources potentielles de nouvelles améliorations.

Nous avons signalé le problème du test des catalyseurs de craquage catalytique, pour lequel le processus de réduction d'échelle (scaling-down) reste encore à maîtriser, en attendant de modéliser le micro-mélange intense opéré entre le catalyseur et la charge.

Pour conclure, nous voudrions rappeler que, si l'industrie du raffinage et de la pétrochimie a été le principal promoteur du génie chimique à ses débuts, elle reste encore de nos jours pour les chercheurs de ce domaine une source d'inspiration toujours renouvelée, où la science appliquée peut trouver de nombreux problèmes à traiter.

Références

- [1] Rhodes A.K., World crude capacity, conversion capability inch upward, *Oil and Gas J.*, 19 dec. **1994**, p. 45-52.
- [2] Albright L.F., Marek J.C., Coke formation during pyrolysis: roles of residence time, reactor geometry and time of operation, *Industrial & Engineering Chemistry*, May **1988**, 27, 5, p. 743-751.
- [3] Chauvel A., Lefebvre G., Petrochemical processes, Editions Technip, Paris, **1989**.
- [4] Kaiser V., Leroy M., Amouyal R., La production des oléfines. État de la technique et développement dans le domaine des réacteurs chimiques et des procédés, *Revue de l'IFP*, sept.-oct. **1982**, 37, 5, p. 651.
- [5] Zdonik S.B., Meilun E.C., Olefin feedstock and production flexibility, *Chem. Eng. Progr.*, Sept. **1983**, p. 56-63.
- [6] Kniel L., Winter Q., Stork K., Ethylene - Keystone to the petrochemical industry, Marcel Dekker Inc., New York, **1980**.
- [7] Lohr B., Schwab W., New developments in cracking technology and cracker furnace design, *Chem. Economy and Eng. Rev.*, July **1979**, 11, 7, p. 15-22.
- [8] Bohlin R.A., Optimizing pyrolysis furnace and quench exchanger design with consideration of coking phenomena and the resultant effect on yield dynamics, Papier présenté à Amer. Inst. Chem. Engineers meeting, New Orleans, Nov. **1981**.
- [9] Ennis B.P., Boyd H.B., Oris R., Olefin manufacture via millisecond pyrolysis, *Chemtech*, Nov. **1975**, p. 693-699.
- [10] Yonezawa M. et al., New radiant coil technology, *Chem. Eng. Progr.*, dec. **1983**, p. 50-55.
- [11] Mol A., Steam cracking heaters due a new look, *Oil and Gas Jour. Report*, March 12, **1984**.
- [12] Trambouze P., Kaiser V., Bourdonneux G., Optimisation globale des systèmes réactionnels: présentation de quelques exemples, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **1985**, 6, p. 1002-1014.
- [13] Broutin P., Busson C., Weill J., Modeling and simulation of a honeycomb for high severity thermal cracking, Papier présenté à AIChE meeting, Orlando, March **1990**.
- [14] Lenglet E., Procédé de décokage d'une installation de vapocraquage d'hydrocarbures, brevet français 2.645.873, **1990**.
- [15] Froment G.F., Kinetics and reactor design in the thermal cracking for olefins production, *Chem. Eng. Science*, **1992**, 47, 9-11, p. 2163-2177.
- [16] Duncan D.A., Ham V.A., The practicalities of steam-cracking heavy oil, Papier présenté à AIChE meeting, New-Orleans, April **1992**.
- [17] Avidan A.A., *Origin, development and scope of FCC catalysis*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 76, *Fluid catalytic cracking: Science and technology*, **1993**, p.1-39.
- [18] Avidan A.A., R. Shinnar, Development of catalytic cracking technology. A lesson in chemical reactor design, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, 29, p. 931-942.
- [19] Biswas J., Maxwell I.E., Recent process - and catalyst - related developments in fluid catalytic cracking, *Applied Catalysis*, **1990**, 63, p. 197-258.
- [20] Wuithier P., *Raffinage et génie chimique*, Ed. Technip, Paris, **1992**.
- [21] Gary J.H., Handwerk G.E., Petroleum Refining, Technology and Economics, Marcel Dekker, Inc., **1984**.
- [22] Johnson T.E., Niccum P.K., Raterman M.F., Schipper P.H., FCC for the 90's: New hardware developments, AIChE Symposium Series 291, **1992**, 88, p.88-95.
- [23] King D., Fluidized catalytic crackers. An engineering review, Fluidization VII, May **1992** (Brisbane), p. 15-26.
- [24] King D., Engineering of fluidized catalytic crackers, Chemical reactor technology for environmentally safe reactors and products, NATO ASI Series, vol.225, Kluwer Academic Publishers, **1992**.
- [25] Upson L.L., Hemler C.L., Lomas C.L., Unit design and operational control: impact on product yields and product quality, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 76, *Fluid catalytic cracking: Science and technology*, **1993**, p.385-440.
- [26] Whittington E.L., Murphy J.R., Lutz I.H., Striking advances show up in modern FCC design, *Oil and Gas J.*, October 30, **1972**, p.49-54.
- [27] Wrench R.E., Glasgow P.E., FCC hardware for the modern cracker, AIChE Symposium Series 291, **1992**, 88, p.1-8.
- [28] Dean R., Mauleon J.-L., Letzsch W., Total introduces new FCC process, *Oil and Gas Journal*, Oct. 11, **1982**, p. 168-176.
- [29] Young G.W., Realistic assessment of FCC catalyst performance in the laboratory, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 76, *Fluid catalytic cracking: Science and technology*, **1993**, p.257-292.
- [30] Nakamura D.N., Hydrogen, what a gas!, Hydrocarbon processing, nov. **1993**, p. 23.
- [31] Antos G. J., Aitani A.M., Parera J.M., *Catalytic naphtha reforming*, Ed. Marcel Dekker, **1995**.
- [32] Barbier, J.C., Duhaut, P., Eschard F., Guillemat J., Évolution du procédé de reforming catalytique: catalyseurs et technologie, *Revue de l'Assoc. Fr. des Tech. du Pétrole*, juillet-août **1973**, 220, p. 43 - 55.
- [33] Little D.M., *Catalytic reforming*, Ed. PenWell (Tulsa, Oklahoma), **1985**.
- [34] Martino G., chapitre Reformage catalytique, in *Le raffinage du pétrole*, tome 3, P. Leprince editor, à paraître chez Technip Editions.