

Le raffinage du pétrole brut

Produire de l'essence grâce au reformage catalytique

Christine Travers et Olivier Clause

Summary

Petroleum Refining. Catalytic reforming to produce high octane gasoline

Most refineries are equipped with catalytic reforming units. This process serves to produce high octane gasoline from naphtha cuts consisting mainly of straight-run gasolines. In addition it provides the hydrogen required by the refinery for hydrotreatment reactions. The integration of this unit in the global refining scheme is first presented and then the mechanism of the different reactions, the different existing catalysts and their use in different processes are considered.

Mots-clés

Raffinage, essence, indice d'octane, catalyseur, procédé.

Key-words

Refining, gasoline, octane number, catalyst, process.

Schéma de raffinage

Le raffinage est l'ensemble des opérations qui permettent de transformer le pétrole brut en carburants (GPL, essence, gasoil), combustibles (fiouls) et produits spéciaux tels que les cires et les paraffines. Chacun de ces produits répond à des spécifications précises et révisées périodiquement.

Spécifications : valeurs limites fixées pour un certain nombre de grandeurs qui vont déterminer la mise en œuvre optimale du produit pétrolier dans ses conditions d'utilisation. Ce sont par exemple l'indice d'octane et la teneur en soufre pour les essences.

La première opération incontournable du raffinage est la distillation qui va permettre de fractionner ce brut en coupes pétrolières mieux adaptées à des traitements ultérieurs. En effet, chaque coupe pétrolière est caractérisée par son intervalle de distillation. L'opération de distillation met généralement en œuvre une étape de distillation atmosphérique et une étape de distillation sous vide qui permet de fractionner des hydrocarbures lourds dont les températures d'ébullition sont supérieures au seuil de craquage. La quantité et la qualité des différentes coupes dépendent de la nature du brut et en particulier de sa densité, mais ne correspondent généralement pas à la demande du marché. Le raffinage va donc permettre d'une part de convertir les coupes excédentaires en produits initialement déficitaires et, d'autre part, de satisfaire les spécifications grâce à la mise en œuvre de traitements chimiques appropriés dont chaque étape constitue un procédé.

A l'issue de la distillation (*tableau I*), on obtient :

- des gaz combustibles C₁-C₂ qui serviront à alimenter les fours de la raffinerie,
- du propane commercial C₃ et du butane commercial C₄,
- des essences légères C₅-C₆ et lourdes C₇-C₁₀ qui seront transformées en bases carburant respectivement par les procédés d'isomérisation et de reformage catalytique,
- du kérosène C₁₀-C₁₃ qui après élimination des composés corrosifs constituera le carburant d'aviation,
- des gazoles C₁₃-C₂₅ qu'il faudra désulfurer dans des unités adaptées pour qu'ils puissent être utilisés comme carburant dans les véhicules diesel,
- des distillats C₂₀-C₅₀ et un résidu sous vide, difficiles à utiliser directement, qui seront craqués respectivement dans

des unités de craquage catalytique et de viscoréduction afin de les valoriser en produits plus légers.

Production d'essence dans la raffinerie

Comme tous les produits pétroliers, les essences doivent satisfaire à des spécifications qui sont en évolution quasi permanente. Ces dernières années, on a effectivement assisté à la suppression progressive du plomb, à l'introduction de composés oxygénés tels que les éthers, à la diminution de la teneur en soufre et à un durcissement des spécifications sur la teneur en aromatiques et plus particulièrement sur la teneur en benzène. Les spécifications actuelles et leur évolution probable sont résumées dans le *tableau II*. Malgré la diminution de la teneur en aromatiques, composés présentant un indice d'octane élevé, la demande du marché français sur l'indice d'octane recherche (IOR) du supercarburant reste élevée (Eurosuper à IOR 95 et Super sans plomb à IOR 98). Le principal procédé permettant d'obtenir des essences à haut indice d'octane (IOR voisin de 100) est le procédé de reformage catalytique qui conduit à une essence très aromatique. La diminution de la teneur en aromatiques a donc conduit le raffineur à développer des procédés permettant d'obtenir des bases essences exemptes d'aromatiques telles que l'isomérisation et l'alkylation, mais présentant pour ce qui concerne l'isomérisation des IOR plus modestes. Ces bases seront utilisées en mélange avec

L'indice d'octane mesure la qualité de la combustion d'un carburant automobile dans un moteur à allumage commandé et en particulier sa résistance au cliquetis.

La mesure s'effectue sur un moteur normalisé – le moteur CFR – par comparaison avec des mélanges étalons constitués d'heptane normal (indice = 0) et d'isooctane (indice = 100).

Exemple : un carburant se comportant dans le moteur CFR comme un mélange à 98 % d'isooctane et 2 % de n-heptane possède un indice d'octane de 98.

Il existe deux méthodes de mesure : le IOR (**indice d'octane recherche**) qui caractérise la résistance du carburant au phénomène de cliquetis à bas régime rencontré sur les moteurs automobile et le IOM (**indice d'octane moteur**) qui est représentatif de la résistance du carburant à haut régime et forte charge.

Tableau I - Schéma de principe du raffinage. © 2001 ENSPM Formation Industrie.

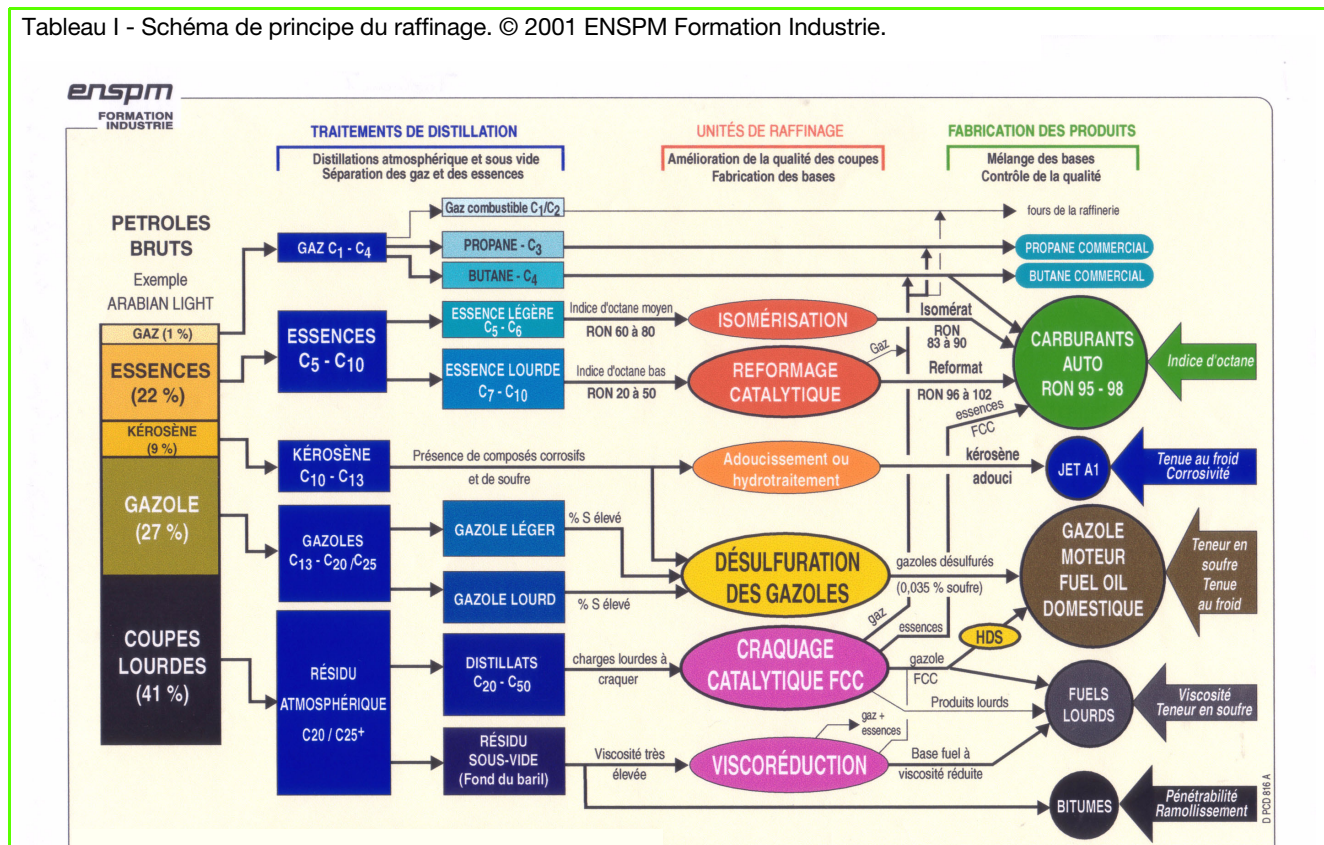


Tableau II - Les nouvelles contraintes de qualité du supercarburant sans plomb.

	Situation présente	Évolution future possible 2005-2020		
		Europe	États-Unis (hors Californie)	Californie
Benzène (% vol)	≤ 1	≤ 1	0,95	≤ 1
Aromatiques (% vol)	≤ 42	20-40	24	≤ 25
Oléfines (% vol)	≤ 18	5-10	9,2	≤ 6
Soufre (ppm)	≤ 150	50	50	≤ 40

le reformat et l'essence de craquage catalytique pour constituer le pool essence (tableau III).

Le reformage catalytique

Aujourd'hui, la plupart des raffineries sont équipées d'une, voire de plusieurs unités de reformage catalytique. En effet, cette unité permet d'une part de produire une base essence

Tableau III - Composition moyenne du pool essence (% poids) en Europe occidentale.

*essence FCC : essence issue de l'unité de craquage catalytique (fluidized catalytic cracking).
 **MTBE : méthyl-tertio-butyléther.

	1980	1988	1995	2000+
Butane	6	6	6	4
Essence légère	15	8	3	1
Isomérat	1	3	5	6
Essence FCC*	17	25	28	29
Reformat	60	52	49	49
MTBE**	-	2	3	5
Alkylat	1	4	6	6

à haut indice d'octane et, d'autre part, de produire l'hydrogène pour toute la raffinerie. Par ailleurs, elle permet suivant ses conditions d'opération de produire la coupe aromatique, benzène, toluène, xylène (BTX) pour la pétrochimie et/ou des gaz de pétrole liquéfiés (GPL).

Les charges

Les charges du reformage catalytique sont issues de la distillation atmosphérique du brut. Elles contiennent essentiellement des paraffines et des cycloalcanes ayant de 6 à 10 atomes de carbone. Leur indice d'octane est compris entre 30 et 65 suivant la teneur en cycloalcanes, paraffines et composés aromatiques. Elles contiennent entre 350 et 500 ppm de soufre suivant la nature du brut, et distillent entre 90 °C et 200 °C.

Les réactions à mettre en jeu

Seuls les aromatiques et les isoparaffines présentent des indices d'octane compatibles avec les spécifications. La transformation dans l'unité de reformage consistera donc à convertir les hydrocarbures de la charge en un mélange d'aromatiques et d'isoparaffines le plus sélectivement possible.

Les réactions recherchées sont (figure 1) :

- les réactions de déshydrogénation des paraffines ou des cycloalcanes qui produisent respectivement une mole d'oléfine et une mole d'hydrogène, ou une mole d'aromatique et 3 moles d'H₂,
- les réactions d'isomérisation des alkylcyclopentanes en alkylcyclohexanes qui vont conduire par déshydrogénation à l'aromatique correspondant avec production de 3 moles d'H₂,

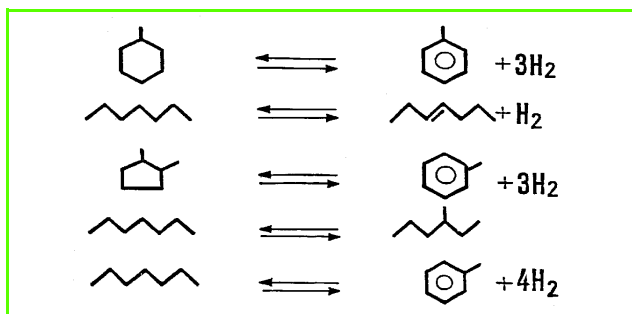


Figure 1 - Réactions à promouvoir.

- les réactions d'isomérisation des paraffines en isoparaffines,

- les réactions de déshydrocyclisation des paraffines en aromatiques avec production de 4 moles d'H₂.

Les réactions de déhydrogénation des cycloalcanes et de déshydrocyclisation des paraffines qui produisent des aromatiques sont des réactions très fortement endothermiques ($\Delta H = + 209$ et 260 kJ/mol respectivement), qui se font avec augmentation du nombre de moles. Elles seront donc thermodynamiquement favorisées à haute température et basse pression.

Par contre, les réactions d'isomérisation des paraffines, des cycloalcanes ou des aromatiques, sont faiblement exothermiques ($\Delta H = - 10$ kJ/mol) et se produisent sans variation du nombre de moles. Elles sont donc indépendantes de la pression et favorisées à basses températures.

Les conditions opératoires optimales déterminées par la thermodynamique des réactions recherchées sont donc une température élevée de l'ordre de 500 °C et une pression d'hydrogène la plus faible possible.

Malheureusement, des réactions parasites telles que la dismutation des aromatiques, l'alkylation des aromatiques par les oléfines, le craquage, l'hydrodéalkylation et le cokage, apparaissent dans les conditions de mise en œuvre habituelle du reformage (figure 2). Il est important de noter que la plupart de ces réactions consomment de l'hydrogène.

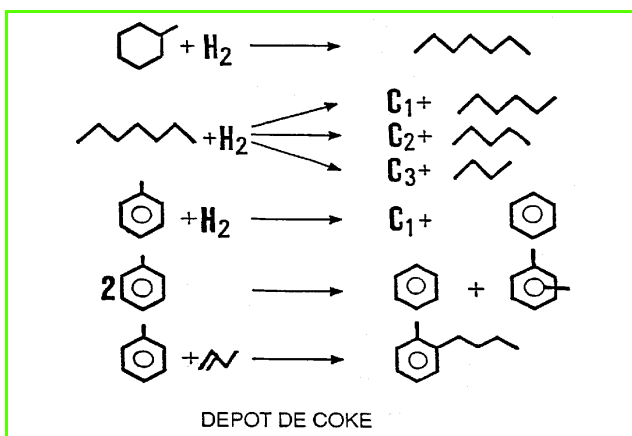


Figure 2 - Réactions parasites.

Mécanismes réactionnels

Les mécanismes des principales réactions qui interviennent lors du reformage catalytique sont maintenant bien connus : la déhydrogénation procède par mécanisme métallique, l'isomérisation par mécanisme bifonctionnel métal/acide, et il apparaît que si pour la déshydrocyclisation le métal seul peut promouvoir la réaction, les sites acides interviennent

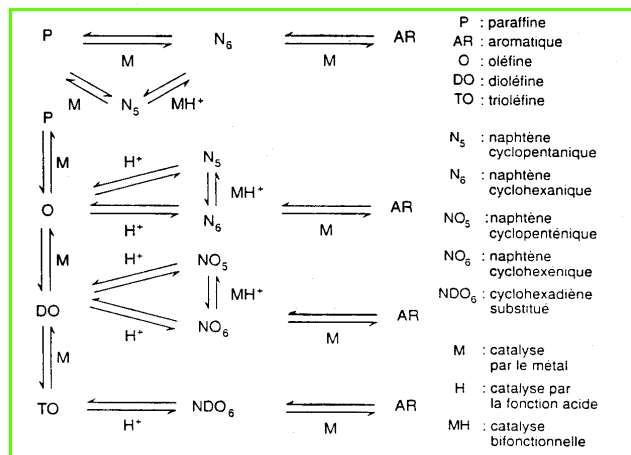


Figure 3 - Voies réactionnelles invoquées pour l'aromatization.

également dès lors que les espèces déhydrogénées ont été générées sur ce métal (figure 3).

Parmi les réactions parasites, la dismutation et l'alkylation procèdent par mécanisme acide et le cokage se produit très rapidement sur la fonction acide en présence d'hydrocarbures à haute température. La présence de métal limite le cokage de la fonction acide.

En conclusion, pour promouvoir les réactions recherchées pour le reformage catalytique, il faudra se placer dans un domaine de conditions opératoires où ces réactions sont thermodynamiquement favorisées, et mettre au point des catalyseurs bifonctionnels, c'est-à-dire renfermant une fonction acide et une fonction métallique, suffisamment actifs et sélectifs vis-à-vis de ces transformations.

Les catalyseurs

Le premier catalyseur de reformage catalytique fut un catalyseur Pt sur alumine chlorée, mis au point en 1949 par UOP (premier bailleur mondial de licence dans le domaine du raffinage). Le platine apporte la fonction métallique et l'alumine chlorée à 1 % poids en chlore environ, la fonction acide. Les premiers catalyseurs bimétalliques ont été introduits à la fin des années 60. Dans ces catalyseurs, le platine est associé à un autre métal, la fonction acide étant toujours constituée d'alumine chlorée :

- l'iridium pour augmenter l'activité à conditions opératoires identiques,
- le rhénium pour permettre de baisser la pression opératoire à même durée de cycle,
- le germanium et surtout l'étain pour améliorer les rendements essence et hydrogène à basse pression.

La teneur en platine varie entre 0,2 et 0,6 % poids et celle du deuxième métal entre 0,02 et 0,6 % poids suivant le métal. Vu les faibles quantités de platine mises en jeu, il est essentiel d'en tirer le meilleur parti. Pour cela, il convient que chaque atome de Pt soit accessible aux réactifs, c'est-à-dire que la dispersion du platine soit maximale. Cette dispersion maximale est obtenue par optimisation des techniques de préparation du catalyseur.

Dispersion (%) :

$$\frac{\text{nombre d'atomes de métal accessibles aux réactifs}}{\text{nombre total d'atomes de métal engagés dans le catalyseur}} * 100$$

La dispersion est mesurée par chimisorption de molécules-sonde : H₂, O₂, CO.

Les catalyseurs se présentent sous forme d'extrudés ou de billes de 1,2 à 2,2 mm de diamètre.

L'utilisation de l'un ou l'autre de ces catalyseurs bimétalliques dépend du procédé dans lequel il sera mis en œuvre (voir paragraphe « Le procédé » ci-après).

Inhibiteurs et poisons

L'activité des catalyseurs de reformage peut être altérée par l'adsorption d'inhibiteurs (poisons réversibles) ou de poisons permanents sur la fonction acide ou sur la fonction métallique. Les poisons de la fonction métallique sont le soufre organique, réversible, les métaux As, Pb, Hg présents dans la charge, irréversibles, et le coke qui se forme en cours de réaction. Les poisons de la fonction acide sont l'azote organique qui neutralise les sites acides et l'eau qui élue le chlore. Les spécifications pour ces différents poisons ou inhibiteurs sont : S < 1 ppm, N < 1 ppm, H₂O < 4 ppm et Pb + As + Cu < 15 ppb.

Régénération

Les catalyseurs de reformage se désactivent naturellement par dépôt de coke. Par ailleurs, au cours du temps, la dispersion du platine diminue très lentement (les petits cristallites se regroupent pour former des amas). Ces phénomènes peuvent être accentués par divers incidents lors de l'opération tels que la perte de chlore due à la présence ponctuelle d'eau dans la charge ou des températures trop élevées dans le lit catalytique. La régénération de ces catalyseurs consiste d'une part à brûler le coke présent sur le catalyseur et, d'autre part, à redisperser le platine par un traitement oxydant permettant de former des espèces volatiles du platine qui, en réagissant avec les hydroxyles du support, reconstituent les complexes de surface du catalyseur neuf. A l'issue de la régénération, le catalyseur retrouve pratiquement l'activité du catalyseur neuf.

Le procédé

Les différents catalyseurs peuvent être mis en œuvre soit en lit fixe, soit en lit mobile. Le lit fixe est la technologie la plus ancienne dans laquelle la charge totale de catalyseur est répartie de manière inégale dans trois réacteurs de taille

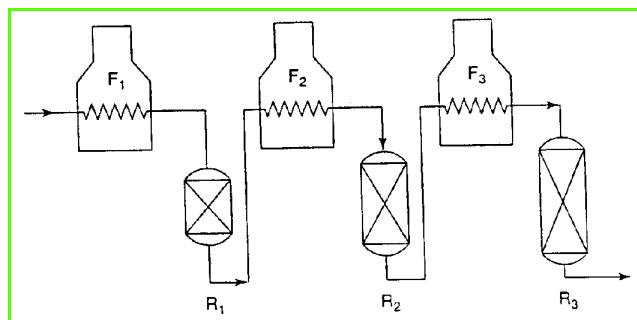


Figure 4 - Technologie lit fixe.

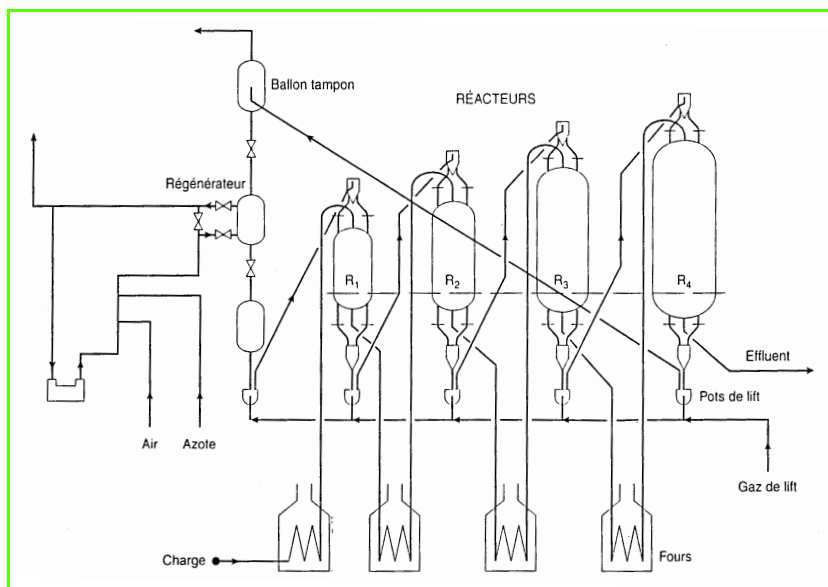


Figure 5 - Reformeur à régénération continue (IFP : octanizing). Circulation et régénérateur du catalyseur.

croissante (figure 4). La quantité de catalyseur dans les réacteurs est d'autant plus faible que la vitesse de la réaction considérée est élevée. Ainsi, les réactions de déshydrogénation se déroulent pour partie dans le premier réacteur et pour partie dans le second avec les réactions d'hydroisomérisation, les réactions de déshydrocyclisation des paraffines ayant lieu dans le dernier réacteur avec les réactions parasites de craquage. Des fours placés devant chaque réacteur permettent de compenser l'endothermicité des réactions. A la fin du cycle, l'unité est arrêtée pour que le catalyseur soit régénéré, soit directement dans l'unité, soit hors site. Ce procédé est appelé procédé semi-régénératif. Pour éviter les arrêts d'opération et pour pouvoir travailler à des pressions plus faibles de façon à augmenter à la fois le rendement en essence et la production d'hydrogène, une technologie régénérative continue en lit mobile a été développée. Le procédé IFP utilise pour les réacteurs le dispositif classique des reformeurs lit fixe. Le catalyseur au bas de chaque réacteur est remonté par des « lifts » en tête du réacteur suivant. Du dernier réacteur, il va au régénérateur, puis retourne en tête du premier réacteur (figure 5).

La durée de cycle dans les reformages semi-régénératifs est de l'ordre de 1 an. Dans le meilleur des cas, le catalyseur peut subir une vingtaine de régénérations avant d'être remplacé. Dans les procédés régénératifs, les catalyseurs peuvent subir une centaine de régénérations par an, leur durée de vie est alors de 2 à 4 ans suivant les conditions d'utilisation.

Durée de cycle : temps écoulé entre le démarrage et l'arrêt de l'unité pour régénération.

Durée de vie : durée de fonctionnement totale du catalyseur, temps écoulé entre le premier démarrage et le remplacement du catalyseur par une nouvelle charge.

Conditions opératoires et performances industrielles

Le tableau IV présente les conditions opératoires et les performances obtenues avec les deux types de procédés.

Tableau IV - Comparaison des conditions opératoires et performances industrielles pour les deux types de procédés.

Procédé	P (bar)	H ₂ /HC (mol/mol)	VWH (m ³ /m ³ /h)	IOR
Semi-régénératif	12-25	4-6	2	91-100
Régénératif	3-10	1,5-5	2-3	100-105

Tableau V - Rendements typiques.

Produits	% masse/charge
H ₂	2,5
CH ₄	1,7
C ₂ H ₆	3,1
C ₃ H ₈	4,2
(i+n)C ₄ H ₁₀	6
C ⁵⁺	82,5

Les conditions opératoires dépendent de la charge à traiter et des catalyseurs utilisés. Dans le procédé semi-régénératif, on utilisera des catalyseurs bimétalliques Pt-Re plus résistants au coke, alors que dans le procédé régénératif, on utilisera des catalyseurs Pt-Sn, plus actifs et plus sélectifs à basse pression. Le *tableau V* donne les rendements typiques obtenus à partir d'une charge paraffinique sur un catalyseur bimétallique à 15 bar et IOR = 98.

Conclusions

Les évolutions actuelles vont continuer à privilégier le reformage catalytique à régénération continue afin de

maximiser la production d'hydrogène. En effet, ce procédé est très souvent le seul procédé producteur d'hydrogène pour l'ensemble de la raffinerie, ce qui permet d'assurer la marche continue des hydrotraitements, unités de plus en plus nombreuses du fait de la « sévérisation » des spécifications sur la teneur en soufre des carburants.

D'après G. Martino, « Reformage catalytique ». Procédés de transformation, P. Leprince, Éd. Technip, 1998.



C. Travers

Christine Travers

est professeur à l'École du Pétrole et des Moteurs de l'Institut Français du Pétrole*.

Olivier Clause

est directeur Équipements de test de catalyseurs chez Vinci-Technologies**.



O. Clause

* IFP, 1 & 4 avenue de Bois Préau, 92506 Rueil-Malmaison Cedex.

E-mail : christine.travers@ifp.fr

** 14 rue Auguste Neveu, BP 91, 92503 Rueil-Malmaison Cedex.

E-mail : o.clause@vinci-technologies.com

