

Régénération des catalyseurs pétroliers Récupération de métaux valorisables

Georges Berrebi ¹

Les catalyseurs d'hydrotraitement, hydrodésulfuration, hydrodénitrification, démétaillisation, hydrogénation des dioléfines pour la fabrication de coupes aromatiques, hydrocracking, de plus en plus largement utilisés dans l'industrie pétrolière sont constitués, le plus souvent, d'un métal du groupe VI b tel que le molybdène ou le tungstène associé à un métal du groupe VIII tel que le cobalt ou le nickel, déposés sur des supports alumineux ou silico-alumineux.

1. La régénération hors site

Ces catalyseurs utilisés dans les raffineries ou dans certaines unités pétrochimiques doivent être périodiquement régénérés; pour des raisons évidentes d'environnement, de durée, de coût et de qualité, cette opération est maintenant réalisée de manière quasi systématique en hors-site.

Le procédé utilisé par EURECAT à La Voulte est un procédé à deux étapes successives. Il met en œuvre, dans sa première étape, un four tournant fonctionnant en continu, dont l'enveloppe intérieure conique sur laquelle repose le catalyseur à régénérer est formée d'un grand nombre de profilés permettant le passage des gaz chauds; ces derniers sont obtenus par combustion de propane dans une chambre de combustion indépendante et extérieure. Compte tenu de la nature et du grand volume de gaz chaud mis en œuvre dans cette première étape ainsi que de la rotation permanente de la zone de régénération, le catalyseur maintenu en mouvement est protégé contre l'apparition de points chauds. Il en résulte un excellent contact gaz/solide qui permet un contrôle uniforme de la tempéra-

re de travail, la régulation automatique et l'asservissement de l'ensemble du procédé. Cette première étape est effectuée à basse température (de 230 °C à 260 °C) pour éliminer complètement le soufre en évitant la sulfatation du catalyseur.

La deuxième étape du procédé a pour but d'éliminer, à un niveau de température supérieur et de l'ordre de 450 °C à 490 °C, les dépôts de carbone encore contenus sur les catalyseurs.

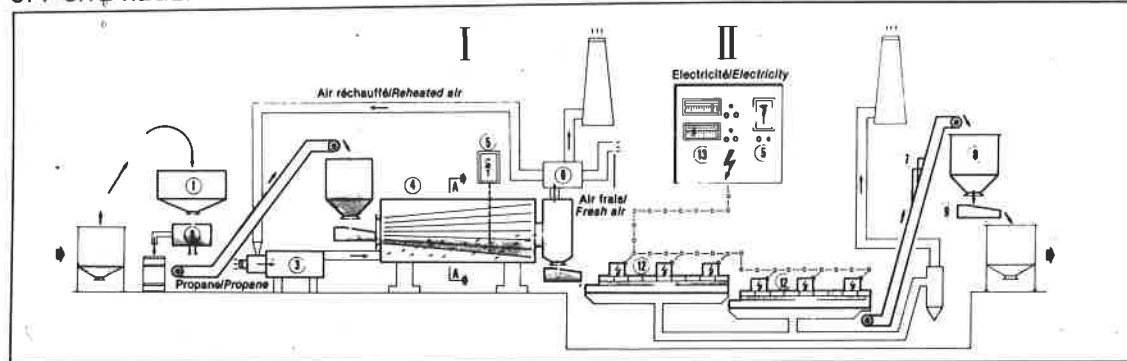
Ce type de procédé, à deux étapes successives et parfaitement contrôlées, permet d'éviter tout risque de surchauffe ou points chauds.

Jusqu'à la fin de l'année 1982, ces deux étapes étaient conduites dans le même four, avec un stockage intermédiaire du catalyseur (entre ces deux passages).

Le nouvel équipement démarré à La Voulte, pour réaliser spécifiquement cette deuxième étape de décockage, fonctionne maintenant dans des conditions plus économiques; en effet, dans ce cas l'énergie est fournie au catalyseur sous forme de rayonnement électromagnétique. Les résultats obtenus sont extrêmement intéressants et permettent d'atteindre une capacité de pointe de 25 t/jour de catalyseur régénéré (soit 6 000 t/an environ).

Les catalyseurs, à la sortie de la première étape, sont transportés avec soin par un convoyeur poreux à inertie de 22 m de longueur sous une exposition d'ondes électromagnétiques de longueur d'onde judicieusement choisie.

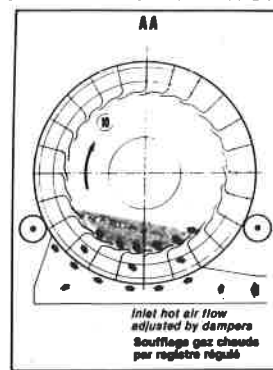
OFF-SITE REGENERATION PLANT



• 1 - Storage of unregenerated catalyst • 2 - Screening • 3 - Combustion chamber • 4 - Regenerator • 5 - Automatic temperature control • 8 - Air-air exchanger

• 7 - Automatic sampling • 8 - Storage of regenerated catalyst • 12 - Inertial porous conveyor oven for carbon removal • 13 - High-power current generator and automatic temperature control

CROSS-SECTION OF THE REGENERATOR



• 11 - Operating conditions are a function of catalyst type (nature and shape), sulfur and carbon contents and maximum regeneration temperature required

1. Président Directeur général d'EURECAT, B.P. 45, 07800 La Voulte-sur-Rhône.

La puissance électrique développée par les générateurs est régulée afin d'assurer un profil de température tout au long du lit de catalyseur en mouvement, en couche fine et traversé par un important courant d'air.

L'avantage de la fourniture d'énergie par rayonnement électromagnétique est évident puisque l'air n'est pas réchauffé. Ainsi, dès que l'énergie d'activation est fournie au grain de catalyseur en cours de régénération, l'air froid qui traverse le lit de catalyseur est utilisé pour évacuer toutes les calories produites par la combustion du carbone résiduel.

Comme le soufre avait déjà été éliminé dans la première étape, on ne risque plus la sulfatation de l'alumine qui est le support du catalyseur.

Cette combinaison de deux fours spécifiques permet une très grande souplesse et une très grande sécurité à notre procédé, notamment dans le cas des régénérations de catalyseurs de reforming à base de platine.

Les nombreux résultats industriels obtenus confirment la grande qualité de la prestation d'EURECAT à travers les nombreuses analyses effectuées sur les catalyseurs avant et après régénération.

2. Utilisation des containers métalliques

L'utilisation des containers métalliques, pour la vidange des réacteurs et le transport des catalyseurs non régénérés de la raffinerie à La Voulte, offre toutes les garanties de sécurité et permet des gains de temps considérables. En effet, rappelés que les catalyseurs non régénérés sont extrêmement pyrophoriques et qu'ils doivent être constamment maintenus sous azote pour éviter tout risque d'inflammation spontanée au contact de l'air.

3. Sulfuration hors site des catalyseurs

Une nouvelle méthode commence à être industrialisée par EURECAT, l'objectif étant de rendre au raffineur un catalyseur « prêt à l'emploi » et contenant tout le soufre nécessaire.

En effet, du fait des techniques de fabrication des catalyseurs d'hydrorafinage (CoMo, NiMo, NiW, NiCoMo sur alumine) et aussi parce que les sulfures sont susceptibles de combustion spontanée à l'air, les catalyseurs commerciaux sont livrés sous forme d'oxydes.

Il est donc nécessaire de réaliser, au cours de la mise en fonction du réacteur et dans le réacteur lui-même, toute une série d'opérations ayant pour but d'accélérer la transformation des oxydes en sulfures, qui sont les formes catalytiques stables, tout en évitant de perdre l'activité potentielle du catalyseur au cours de cette opération. L'ensemble de ces opérations reste d'une importance capitale car il détermine l'activité future du catalyseur. Le but de l'invention d'EURECAT est de réaliser, à l'extérieur du réacteur, cette opération de sulfuration.

Les premiers essais déjà effectués au laboratoire et en semi-industriel ont permis de confirmer que les catalyseurs traités par notre méthode sont sulfurés de manière très homogène et qu'ils présentent une meilleure activité catalytique que s'ils avaient été sulfurés par les méthodes classiques (sulfuration par la charge ou au moyen d'additifs comme l' H_2S , le CS_2 , le DMS voire le DMDS).

Aucune perte de temps n'est alors plus à craindre, puisque le réacteur catalytique peut être directement alimenté par la charge à désulfurer à peine quelques heures après son chargement.

A noter, par ailleurs, que les catalyseurs présulfurés par cette méthode ne présentent aucun caractère toxique et peuvent être manipulés sans aucune précaution particulière dans les raffineries.

4. Récupération et recyclage des métaux valorisables

Depuis sa création, en 1979, EURECAT a mis au point un ensemble de techniques lui assurant la maîtrise de la récupération de métaux comme le molybdène, tungstène, vanadium, à partir de catalyseurs usés ne présentant plus aucune activité catalytique. Compte tenu du très mauvais prix du molybdène et de la difficulté à vendre les sels métalliques obtenus, cette activité de reprise des vieux catalyseurs doit être considérée, à l'heure actuelle, comme un vrai service auprès des sociétés de raffinage.

Dans un pays comme la France (et ceci est valable pour tous les pays européens voisins) les quantités de catalyseurs d'hydrotraitement (HDT) en place dans les réacteurs ont été en constante progression : catalyseurs HDT en place en 1970 : environ 800 t ; en 1975 : environ 1 200 t ; en 1980 : environ 2 500 t.

Cette forte augmentation est due notamment à l'installation et au démarrage, dans presque toutes les raffineries, de nouvelles unités d'hydrotraitement rendues nécessaires en raison :

- de la moins bonne qualité des bruts à raffiner ;
- des nouvelles spécifications de la teneur en soufre, en particulier dans les gazoles.

Ces catalyseurs, après avoir été régénérés une, deux, trois, voire quatre fois, perdent de leur activité et doivent être remplacés, ce qui, en équivalent métaux, correspond, au niveau européen, à une consommation annuelle de 400 à 450 t de molybdène et 100 à 150 t de cobalt.

Jusqu'en 1975, le prix de ces métaux étant trop bas pour justifier leur récupération, les catalyseurs usés, mais renfermant encore la quasi-totalité de leurs oxydes métalliques, étaient évacués en décharge.

Sous l'influence du renchérissement sporadique de certains de ces métaux, en particulier en période de pénurie, entraînant des mouvements spéculatifs, ou de troubles politiques dans certains pays producteurs (le Zaïre produisait, en 1979, environ 90 % du cobalt utilisé dans le monde) ainsi que du souci des Pouvoirs Publics de préserver l'environnement et d'économiser des matières premières importées, une industrie nouvelle s'est développée.

Cette dernière vise à récupérer des métaux qui, jusqu'à une date récente, étaient, après usage, expulsés du circuit économique sous forme de déchets.

Un grand nombre de métaux nobles sont utilisés dans la fabrication des catalyseurs et le tableau ci-après présente quelques exemples :

Utilisation des métaux nobles dans les catalyseurs

| Métal principal | Procédé (métal associé) | Fonction réactifs-produits |
|-----------------|-----------------------------|--|
| Molybdène | Hydrotraitement (Ni, Co) | Hydrodésulfuration, hydrodénitrification, hydrogénation des diofines |
| | Hydrocracking | Cracking catalytique + hydrogénation |
| | Oxydation (Fe) | Oxydation du méthanol en formol |
| | Ammonoxydation (Ni, Co, Bi) | Acrylonitrile ex propylène + ammoniac |

| Métal principal | Procédé (métal associé) | Fonction réactifs-produits |
|-----------------|---|--|
| Tungstène | Hydrotraitement (Ni) | Hydrogénation des coupes aromatiques Hydrodésulfuration et hydrodénitrification |
| | Hydrocracking | Cracking catalytique + hydrogénation |
| | Mercaptans | Mercaptans alkylés |
| Vanadium | Oxydation (K, SiO ₂) | Oxydation SO ₂ en SO ₃ pour acide sulfurique |
| | Anhydrides | Phtalique, maléique Sous-produit de la démé-tallisation des coupes pétrolières lourdes (empoisonnement) |
| Cobalt | Hydrodésulfuration (Mo) Hydroformilation (oxo) | Aldéhydes + alcools ex oléfines + CO |
| | Hydrogénation Oxydation (Mn) | Nitriles en amines Acide téréphtalique ex paraxylène |
| Nickel | Hydrogénation | Stabilisation des huiles alimentaires |
| | Méthanisation Steam-reforming Hydrotraitement | CO/CO ₂ + H ₂ en méthane Fabrication d'hydrogène Hydrodésulfuration, hydrodénitrification ou hydrocracking |

5. Aperçu des techniques mises en œuvre pour la récupération des métaux

Comme on a pu le constater, il existe un très grand nombre de catalyseurs pouvant contenir des métaux valorisables et qui sont utilisés dans les diverses branches de la chimie, du raffinage et de la pétrochimie.

Ces produits, bien que souvent mis en œuvre dans des procédés du même type, sont déjà relativement différents entre eux selon leur origine de fabrication, les produits associés qu'ils contiennent (dopes, promoteurs), voire leur forme physique.

De surcroît, la différence s'accroît quand ces produits sont déchargés des réacteurs au bout de leur vie; ils peuvent être :

- secs ou humides (présence d'eau);
- régénérés ou non (présence de soufre, carbone, huile);
- sous forme oxydée, réduite ou autre (sulfurés, par exemple);
- dilués ou non (présence de corps étrangers comme des inertes ou diluants);
- très hétérogènes : sur un même lot, la composition varie dans des proportions non négligeables;

- empoisonnés par la présence de constituants chimiques apportés par les charges traitées. Par exemple, on retrouve de manière très fréquente dans les catalyseurs d'HDS Co Mo ou Ni Mo/alumine usés du V, Ni, Pb, As et P (celui-ci existe déjà dans certaines formules catalytiques du marché).

Eu égard à cette grande variété de structures, de textures, de natures chimiques et de formes, il est clair que le « récupérateur » devra disposer d'un ensemble de « techniques à la carte »; ces techniques sont rarement utilisées de manière isolée, mais toujours combinées entre elles dans la mesure où l'objectif reste celui d'obtenir des sels métalliques récupérés pouvant être réutilisés, c'est-à-dire répondant à des spécifications précises.

La grande hétérogénéité des produits à traiter (catalyseurs usés, déchets industriels) et qui ne répondent, eux, à aucune spécification, constitue une des difficultés majeures de ce métier de la récupération chimique et a une conséquence directe sur les rendements de récupération que l'on peut atteindre.

Chaque récupération de métal doit être conçue de manière exclusive et entraîne la mise en œuvre d'enchaînements précis d'opérations unitaires.

Traitements thermiques

Si le déchet se présente sous forme de boue ou de pâte, il faut pouvoir l'incinérer afin d'éliminer l'eau et/ou les matières organiques contenues et récupérer de manière totale et en continu les cendres formées; ces cendres sont généralement constituées d'un mélange d'oxydes métalliques, cendres sur lesquelles les traitements chimiques ultérieurs peuvent être effectués.

Le four d'incinération, installé à La Voulte et démarré fin 1979 pour incinérer des boues contenant des sels métalliques, se caractérise par :

- fonctionnement à haute température (supérieur à 1 000 °C);
- adjonction au four d'un système de post-combustion et d'une chaudière de récupération de chaleur;
- étanchéité, d'où possibilité de récupération totale des cendres minérales initialement contenues;
- alimentation en continu par des brûleurs de conception originale;
- combustion dans de l'air suroxygéné, voire dans de l'oxygène pur.

La régénération des catalyseurs d'hydrodésulfuration usés est rendue souvent indispensable afin d'éliminer le soufre et le carbone qu'ils contiennent avant de procéder à la récupération des métaux par voie chimique.

Le choix judicieux des conditions opératoires (temps de séjour, hauteur de la couche de catalyseurs, températures de travail et nombre de passes) nous permet de réaliser dans un tel système, soit de la régénération de catalyseur propre à être réutilisé en raffinerie (régénération *ex situ*), soit du brûlage de catalyseurs usés non régénérés en vue de la récupération des métaux contenus.

Traitements chimiques

Bien qu'ils fassent appel à des appareillages de nature complètement différente (acier inox, acier vitrifié ou plastique), on regroupe sous ce vocable toutes les opérations d'attaques acides (sulfurique, nitrique, chlorhydrique, etc.) ou alcalines (ammoniacale, soude, etc.).

Ces attaques sont suivies généralement d'une étape de lixiviation, filtration, précipitation, lavage, séchage ou cristallisation et essorage.

Traitement de séparation et/ou purification

À côté des traitements physiques classiques comme la distillation extractive ou la concentration de solution par évaporation on doit souvent utiliser des techniques plus sophistiquées, comme des :

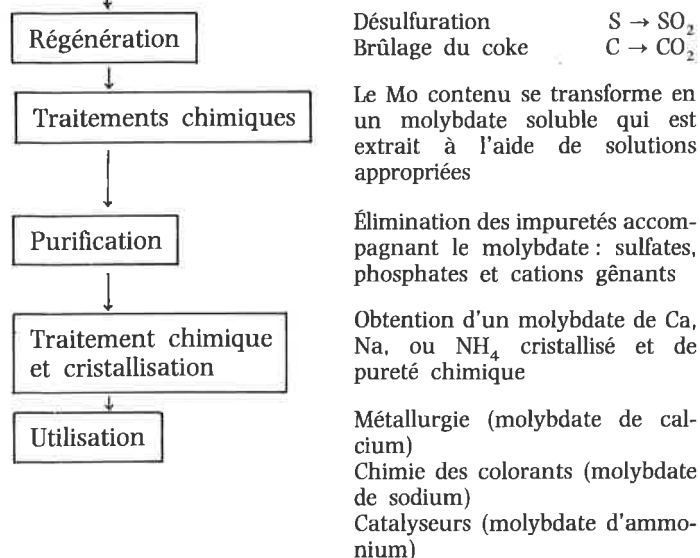
- séparations sur résines échangeuses d'ions : décationisation d'une solution de chromate ou molybdate;
- de purification par extraction liquide-liquide : séparation du nickel et du cobalt par le choix de solvants appropriés.

6. Exemples de schémas industriels pour la récupération

À côté des techniques que nous venons de décrire, il existe évidemment encore tout un ensemble de moyens qui peuvent être mis en œuvre. Cependant, pour illustrer notre propos, nous pouvons montrer comment, au sein d'EURECAT, à La Voulte, sont combinées ces opérations unitaires dans deux cas de récupération spécifiques.

Exemple 1 : récupération du molybdène

Catalyseur usé non régénéré et non réutilisable



Le choix de la récupération du molybdène contenu dans les catalyseurs d'hydrotraitement usés comme base de démarrage et activité principale d'EURECAT en 1979, pendant sa première année d'existence, a trouvé sa justification dans les données suivantes :

- un pourcentage de molybdène contenu relativement important 5,5-8,5 %;
- un marché de ce type de catalyseurs en constant développement avec un taux de renouvellement annuel de l'ordre du tiers, ce qui assure une source fiable et abondante de matières premières;
- la présence sur le marché du molybdène d'une société leader (Climax Molybdenum) qui assure la régulation des cours;
- une pénurie chronique de ce métal qui entraîne, en période de tension, une véritable politique de contingentement de la part des fournisseurs traditionnels;
- l'absence sur le marché français d'une société spécialisée dans ce type de récupération et qui ait la volonté de traiter le problème sur un plan industriel aux dimensions européennes;
- l'existence d'un procédé de récupération fiable conduisant à un produit final de qualité marchande.

Notons que, dans le cas des catalyseurs d'HDS Co Mo/alumine, la récupération du Co ne se justifie pas, compte tenu de sa très faible teneur (de l'ordre de 2 à 3 %). Par ailleurs, la récupération du Co dans ce type de résidu reste un problème d'une très grande complexité technologique, qui, pour le moment, n'a pas encore trouvé de solution technique simple dans des limites économiques acceptables.

Exemple 2 : récupération du cobalt

Comme pour le molybdène, la récupération du cobalt peut se justifier à la fois économiquement et politiquement. En effet, le cobalt est un métal stratégique de premier ordre dans les industries de pointe.

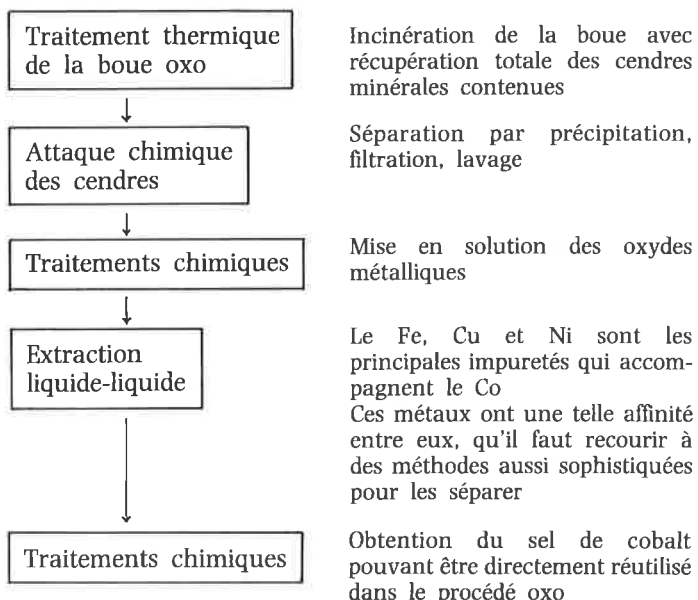
Son incorporation à faible dose dans les aciers décuple les propriétés de ces derniers.

Son emploi en catalyse est particulièrement important dans les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation, d'oxydations organiques, d'hydrodésulfuration des coupes pétrolières ainsi que dans l'hydroformylation des oléfines.

Dans ce dernier cas, le cobalt initialement introduit dans l'unité est intimement mélangé aux réactifs (oxyde de carbone + oléfines). Il se trouve contenu en fin de réaction dans des boues essentiellement constituées d'eau et de résidus organiques lourds.

Le procédé mis au point par EURECAT (voir tableau) pour le retraitement de ces boues cobaltifères permet à la Société Pétrochimique, qui produit cette boue :

- de se débarrasser complètement du problème d'élimination de son déchet particulièrement encombrant;
- d'assurer la plus grande partie de son approvisionnement en catalyseur frais par récupération et recyclage de cobalt sous une forme appropriée.



7. Conclusion

Cette industrie de retraitement de catalyseur : régénération hors site des catalyseurs entre deux cycles, présulfuration hors site, récupération des métaux dans les catalyseurs usés qui fait appel aux techniques les plus évoluées de la thermodynamique, de l'hydrométallurgie et de la chimie, a comme caractéristique principale de pouvoir s'adapter facilement aux cas particuliers que représente chaque type de déchet et, dans ce sens, sa capacité inventive doit être permanente et son niveau technologique élevé.

Sur le plan commercial, elle s'insère naturellement dans les réseaux existants aux côtés des fournisseurs traditionnels qui en constituent la référence.

Associé d'une part aux entreprises qui participent à la défense de l'environnement en tant que consommatrices de déchets et s'inscrivant d'autre part dans le mouvement actuel de révision des habitudes de gaspillage, ce type d'industrie, qui n'est déjà plus de circonstance, devrait bénéficier, dans les années à venir, d'un développement certain grâce à la variété et à la spécificité des services qu'elle peut offrir aux industries de base.