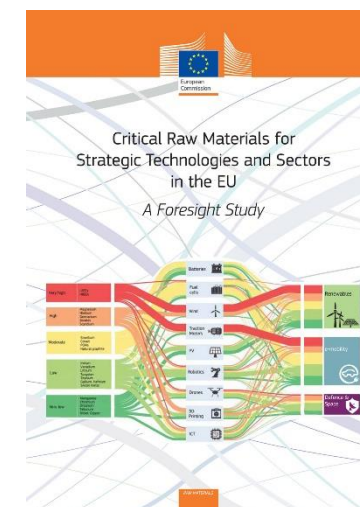


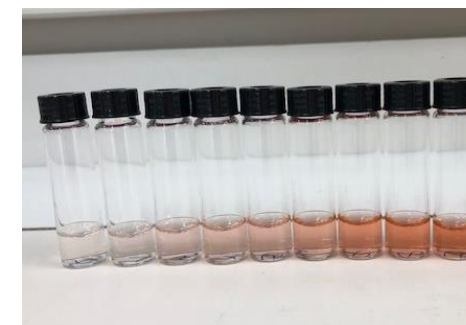


RECYCLAGE DES MÉTAUX DES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT EN BOUCLE COURTE

.....
ELODIE DEVERS, PIERRE-LOUIS CARRETTE, SYLVIE LOPEZ, SARAH DI RIENZO



23 mai 2024



AGENDA

- Catalyseurs de raffinage et leurs métaux
- Cycle de vie des catalyseurs d'hydrotraitement
- Recyclage des métaux

CATALYSEURS DE RAFFINAGE ET LEURS MÉTAUX



● Raffinage

- Plus de 600 raffineries dans le monde
- Capacité mondiale installée de 90 MBD
- Un enchainement optimisé de procédés
 - Séparation / conversion / transformation / purification
 - La plupart de ces procédés sont (thermo)catalytique



Inside reactor



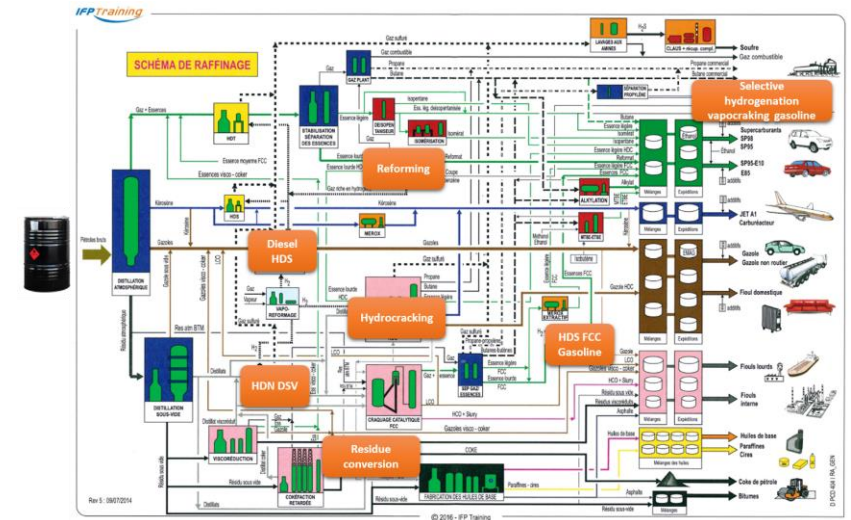
● Les catalyseurs de raffinage

- Un volume de 800-900 kt/an (chargés par an) / un marché de 6000-7000 M\$/an
- Différents types de catalyseurs
 - Forme : extrudés, billes...
 - Support poreux: alumine (dopée), zéolite, silice-alumine
 - Phase active dispersées sur un support : PGM groups (Pd, Pt, ...), autres métaux (Mo, Ni, Co, ...), ... phase métallique, phase sulfure, phase oxyde, ...

OBJECTIFS DES CATALYSEURS DE RAFFINAGE

Promouvoir les réactions de craquage, hydrotraitement, reformage, isomérisation ... afin de respecter les spécifications commerciales & environnementales (S content, RON / indice de cétane, ...)

- Hydrotraitement : HYD/HDA, HDS, HDN, HDO, HDM
 - Respect des spécifications des coupes pétrolières
 - Teneurs en soufre, en aromatiques, point de fumée, etc.
 - Pré-traitement pour les procédés de conversion
 - Elimination des inhibiteurs : S, N, O
- Hydroconversion des produits lourds (RA & RSV résidus, DSV)
 - Elimination des métaux (Ni, V) des coupes lourdes
 - Et/ou conversion vers des coupes plus légères
 - Spécifications pour un point de coupe donné (e.g. fuel oil 3000 ppm S, bunker fuel)
 - Hydrocraquage : Maximum essence (US), maximum diesel (EU)



3 MAIN CLASSES OF CATALYSTS (1/2)

● Catalyseurs avec métaux nobles (Pt, Pd,...)

- Principalement pour les unités de reforming et hydrogénation

- Faible teneur mais catalyseurs très chers > 100 \$/kg

- Les métaux précieux appartiennent aux raffineurs

- En fin de vie, les métaux précieux sont séparés du support (procédés de pyro- ou hydrométallurgie), purifiés et réutilisés comme matières premières chimiques recyclées

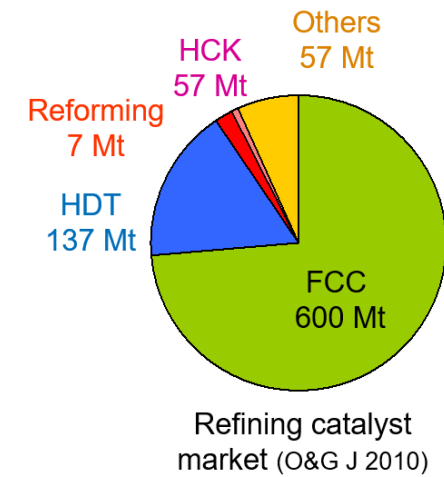
● Métaux des groupes VI & VIII: Ni, Co, Mo, W

- Principalement catalyseurs d'hydrotraitement (HDT) et hydrocraquage (HCK)

- Plus fortes teneurs et prix intermédiaires : 10-30 \$/kg

- Procédés de régénération / réjuvenation pour faire plusieurs cycles catalytiques

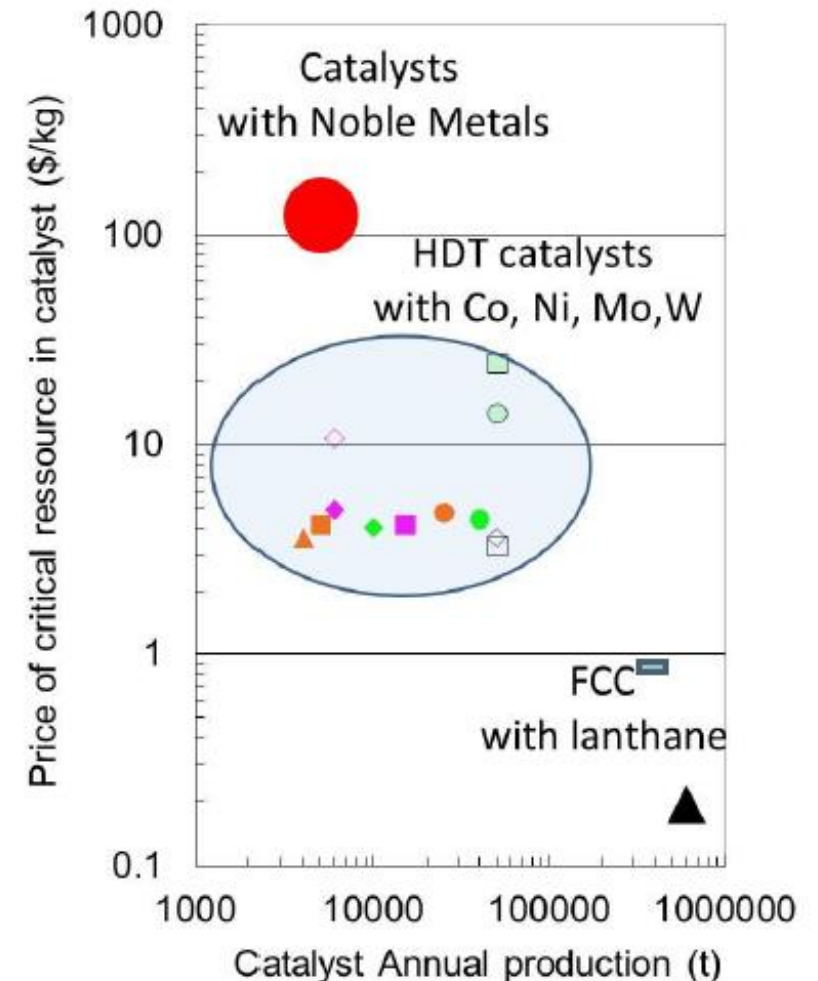
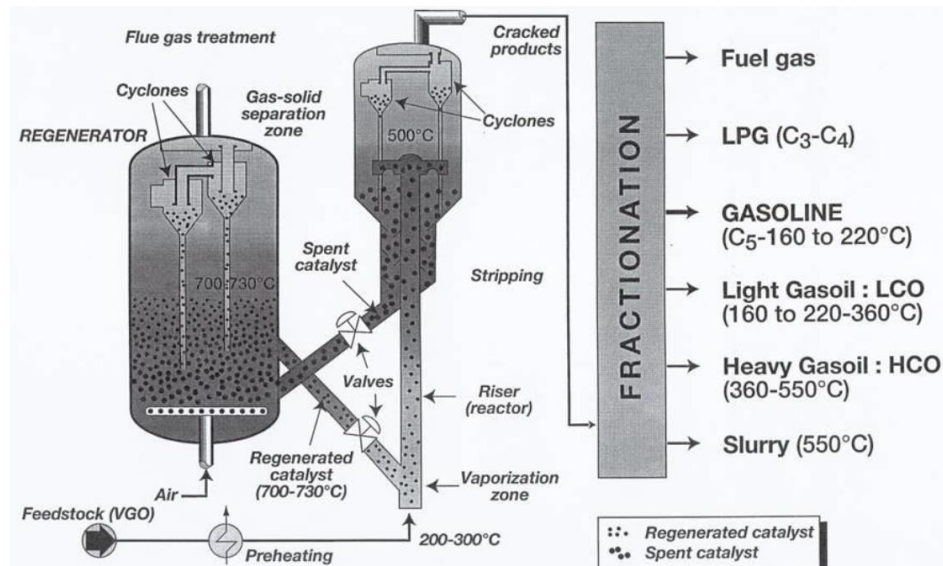
- En fin de vie (empoisonnement des catalyseurs, casse, ...), les métaux et le support sont recyclés



3 MAIN CLASSES OF CATALYSTS (2/2)

● Catalyseurs de FCC

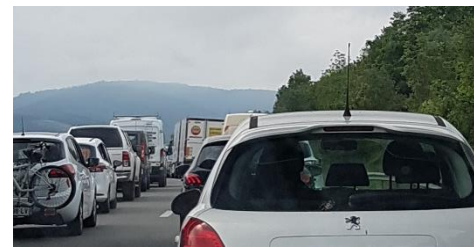
- Très gros volumes mais valeur faible (~1\$/kg)
- A base de zéolite (ZSM-5) et alumine
 - Dopés avec des terres rares (qq wt%)
- FCC = procédé en lit fluidisé avec régénération du catalyseur en continu
- Et apport quotidien de catalyseur
 - Obligatoire pour gérer la désactivation rapide du catalyseur
 - dépôts de coke et metal (Ni, V de la charge)



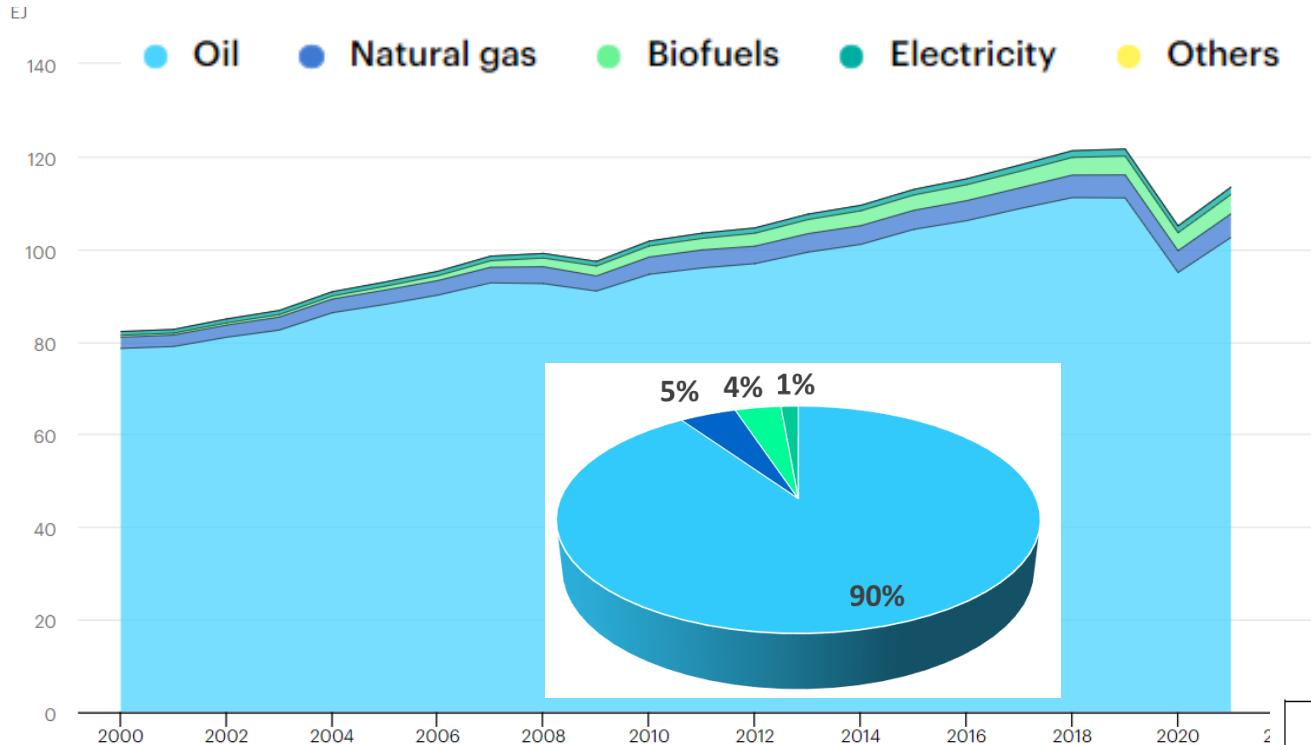
CYCLE DE VIE DES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT



CONTEXTE ÉNERGÉTIQUE : CARBURANTS



Consommation mondiale d'énergie dans les transports par type de carburant



- Part croissante des sources renouvelables dans le mix carburant mondial
- Emergence des biocarburants et de l'électrification
- Mêmes tendances en Europe
- Les carburants d'origine fossile restent de loin les plus consommés

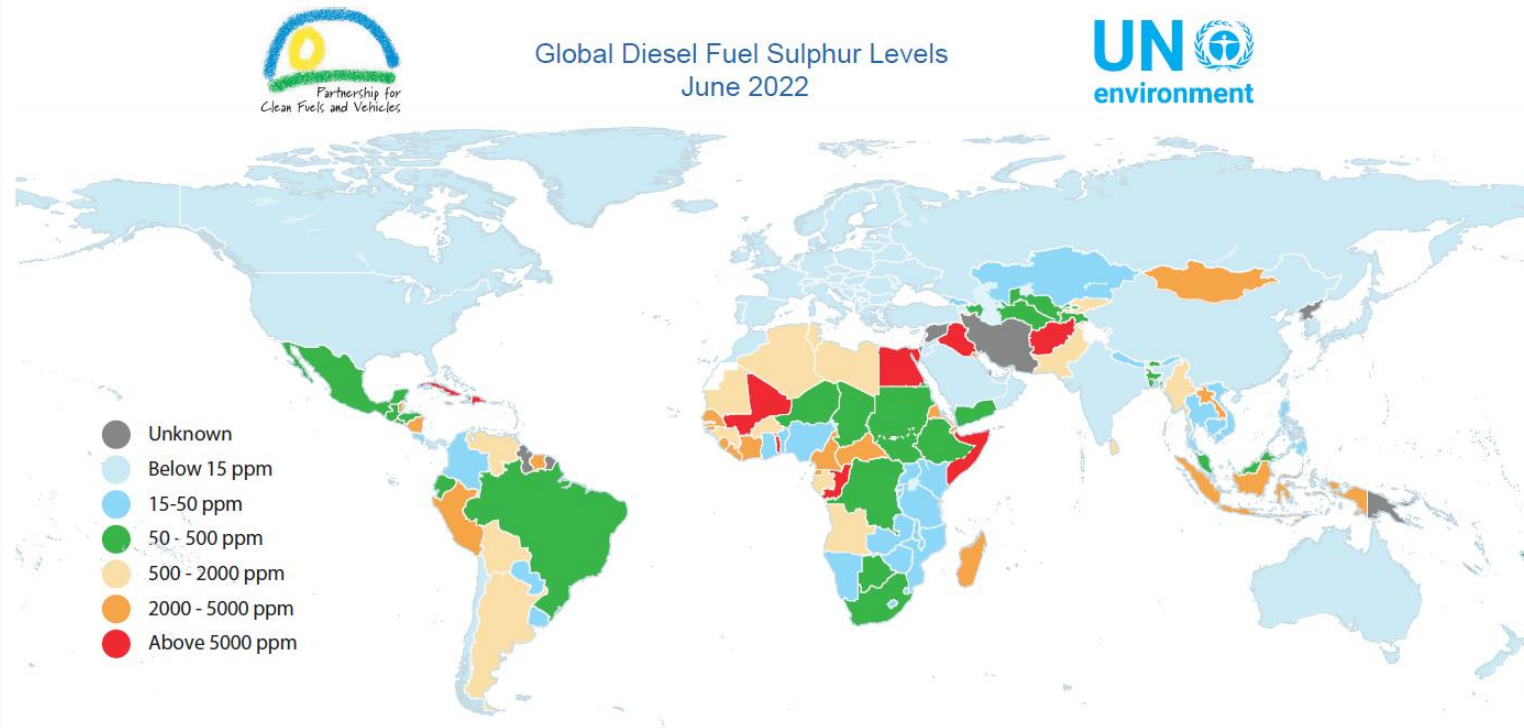
=> Spécifications à respecter : Qualité produits
Et limitation des polluants

Densité	g/cc	0.820 - 0.845
Teneur en soufre	ppm	< 10 ←
Indice de cétane	-	> 51
Viscosité	mm ² /s	2 - 4.5
Teneur en eau	ppm	< 200
Point éclair	°C	> 55
Aromatiques polycycliques	%pds	< 8

PROBLÉMATIQUE DU SOUFRE

Pourquoi éliminer le soufre ?

- Problèmes sanitaires et environnementaux
- Empoisonnement des pots catalytiques



Des normes mondiales encore disparates



0.1 – 3% pds S

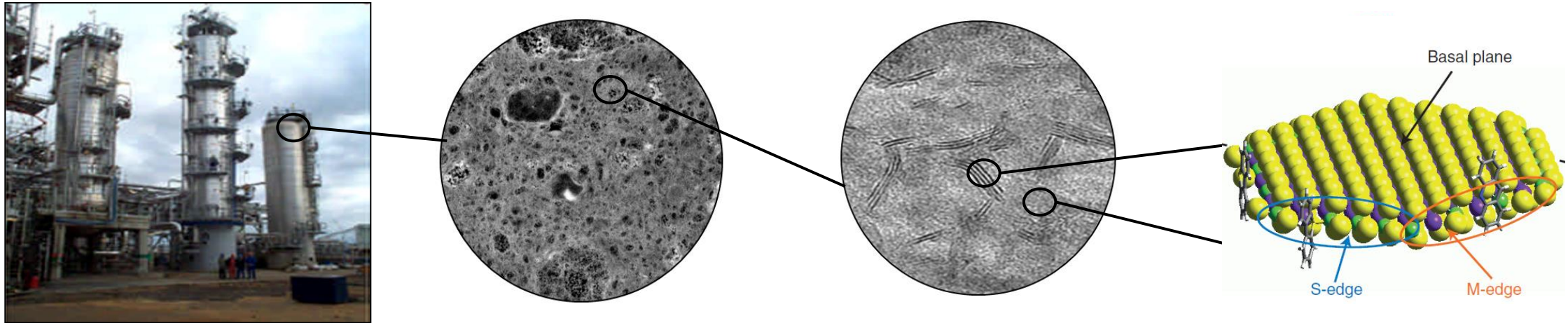
HDS

Hydrodésulfuration

Besoin de catalyseurs d'HDS performants mais aussi à cout maîtrisé dans un secteur très concurrentiel
Prise en compte de l'empreinte environnementale

UN Environment Programme <https://www.unep.org/resources/toolkits-manuals-and-guides/global-sulphur-progress-tracker> et <https://www.unep.org/explore-topics/transport/what-we-do/partnership-clean-fuels-and-vehicles/sulphur-campaign> (octobre 2022)

LES CATALYSEURS D'HDS



Sulfures de métaux de transition supportés sur un oxyde poreux
 CoMo ou NiMo / Al₂O₃

7-15%pds Mo
 2-5%pds Co ou Ni
 + P
 Al₂O₃

S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Appl. Catal. 13 (1984) 127–159

P. Raybaud, H. Toulhoat, chapitre 1.2 p. 25-45, in Catalysis by transition metal sulphides, H. Toulhoat, P. Raybaud, Edition Technip (2013) Paris

H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, J Catal., 68 (1981) 433-452

E. Krebs, B. Silvi, A. Daudin, P. Raybaud, J. Catal. 260 (2008) 276-287

OBTENTION D'UN CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT

+ Additifs organiques en solution = booster de performance

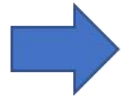
MoO_3
 $Co(OH)_2$ ou $Ni(OH)_2$
 H_3PO_4



Solution
Précurseurs
métalliques



Support
Alumine



Imprégnation



Maturation



Séchage
(calcination)



Sulfuration



Cobalt, Nickel, Phosphore, Aluminium

MATÉRIAUX CRITIQUES DANS LES CATALYSEURS D'HYDROTRAITEMENT

Aluminium/Bauxite

Coking Coal

Lithium

Phosphorus

Antimony

Feldspar

Light rare earth elements

Scandium

Arsenic

Fluorspar

Magnesium

Silicon metal

Baryte

Gallium

Manganese

Strontium

Beryllium

Germanium

Natural Graphite

Tantalum

Bismuth

Hafnium

Niobium

Titanium metal

Boron/Borate

Helium

Platinum group metals

Tungsten

Cobalt

Heavy rare earth elements

Phosphate Rock

Vanadium

Copper

Nickel

https://single-market-economy.ec.europa.eu/sectors/raw-materials/areas-specific-interest/critical-raw-materials_en (2023)

Ursula von der Leyen, CRM Act, Tweeter 16 mars 2023

European Critical Raw Materials Act

2030 benchmarks for strategic raw materials:



EU EXTRACTION

At least **10%** of the EU's annual consumption for extraction



EU PROCESSING

At least **40%** of the EU's annual consumption for processing



EU RECYCLING

At least **15%** of the EU's annual consumption for recycling



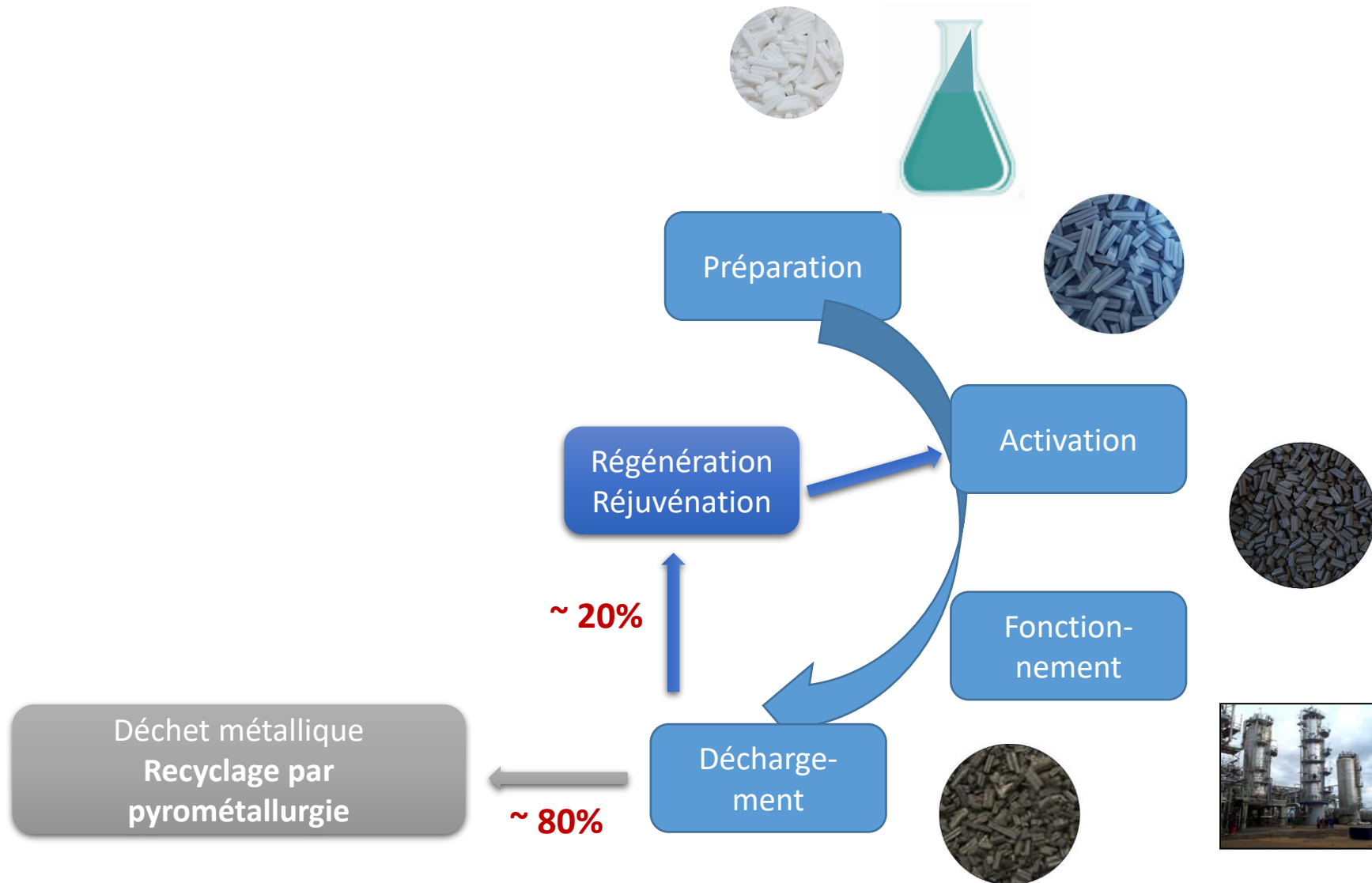
EXTERNAL SOURCES

Not more than **65%** of the EU's annual consumption of **each strategic raw material at any relevant stage of processing** from a single third country



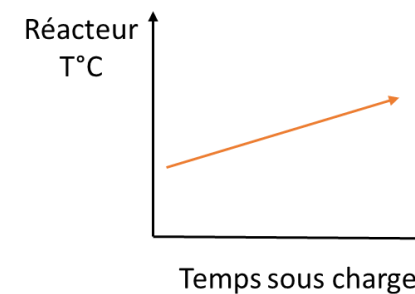
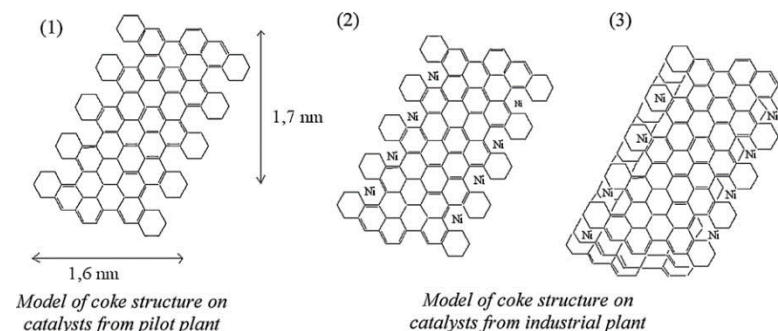
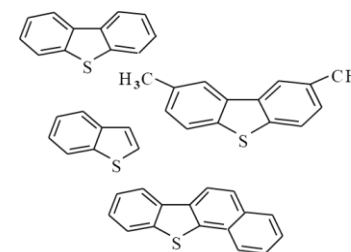
- Nouvelle liste UE mars 2023 : la plupart des constituants d'un catalyseur d'HDT font désormais partie des matériaux critiques
- Recommandation pour 2030 : au moins 15% des matériaux critiques doivent être recyclés

CYCLE DE VIE DES CATALYSEURS D'HDS : CONTEXTE ACTUEL



FONCTIONNEMENT ET DÉSACTIVATION

- Conditions opératoires
 - T°C 320 – 350°C / P H2 20-40 bar
- Charge Diesel S ~ 0,5 - 1,5 wt%
- Evolution de la phase active = désactivation progressive
 - Cokage = graphitisation progressive
 - Frittage des particules de phase of active
 - Contamination
 - Vanadium, nickel, arsenic, sodium (charge)
 - Silicium, fer (additifs de raffinage)
 - Fer (corrosion)
- Augmentation progressive de la T°C pour atteindre les spécifications
 - T°C finale => les catalyseurs doivent être déchargés



RÉGÉNÉRATION = VOIE DE RECYCLAGE LA PLUS COURTE

● Objectifs de la régénération

- Réutilisation du catalyseur (↘ cout)
- Elimination du carbone et du soufre

● Opération

- Combustion – oxydation contrôlée
- 2-3 cycles de régénération
- Principalement ex-situ : meilleur contrôle de la régénération

● Technologie Rotolouvre :

- Excellent contact entre le gaz (air chaud) et le solide (couches minces)
- Homogénéité et contrôle optimal de l'exothermie

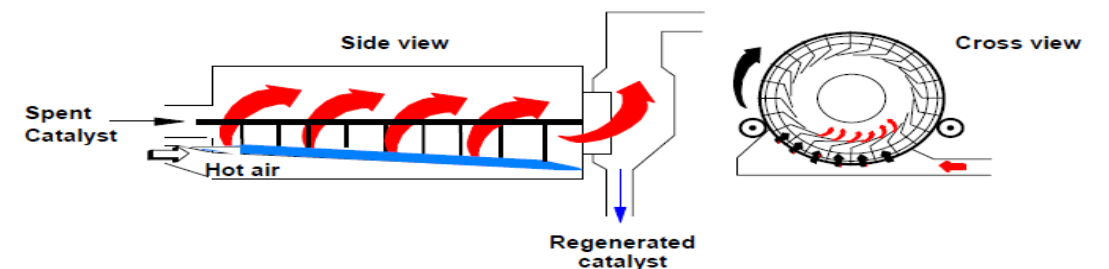
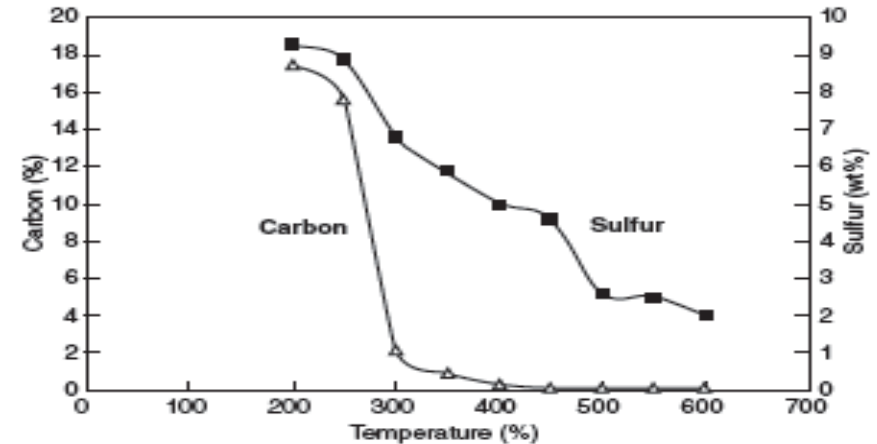


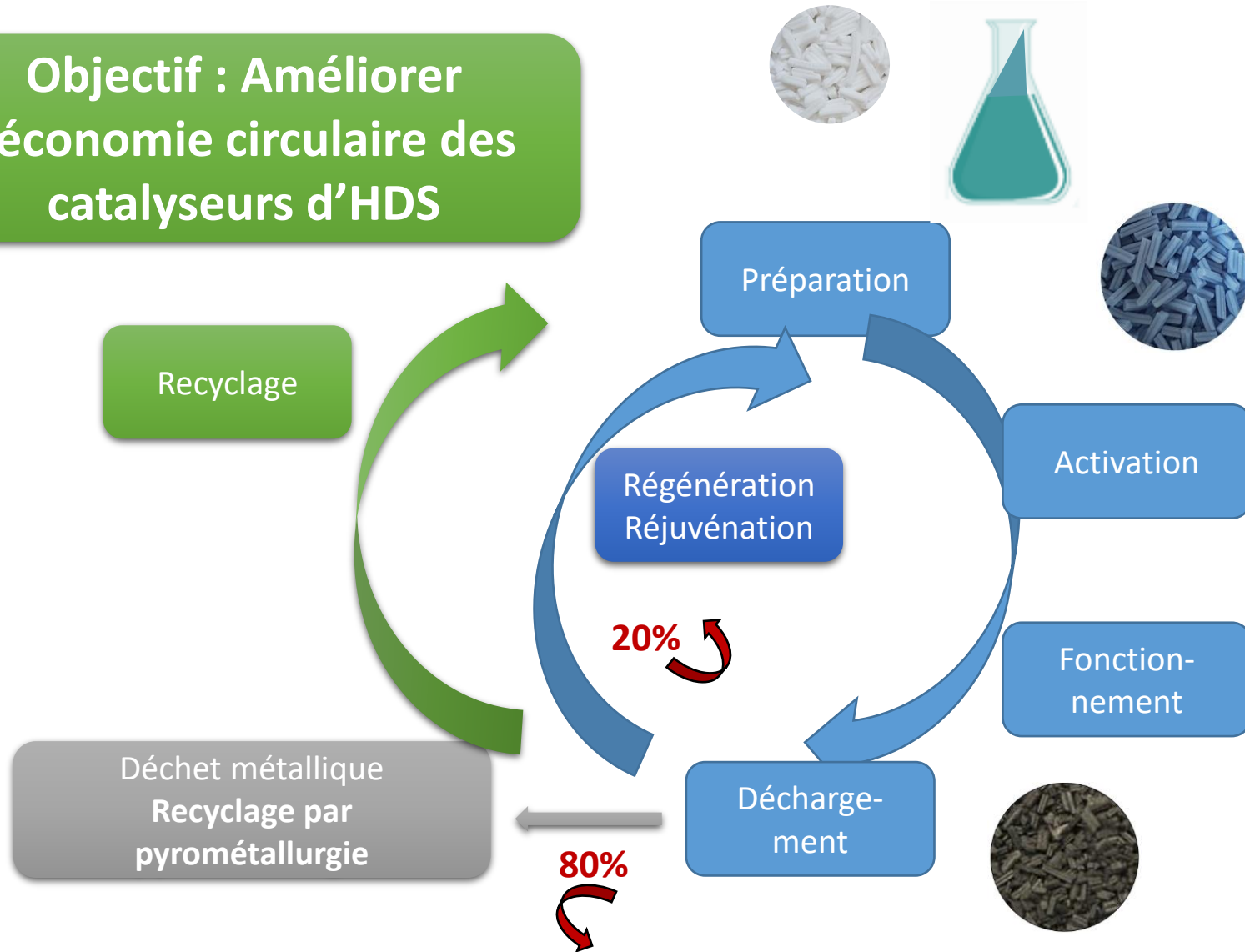
Figure 1 - Side & Cross view of a roto-louvre oven

RECYCLAGE DES MÉTAUX



CYCLE DE VIE DES CATALYSEURS D'HDS : DANS LE FUTUR

Objectif : Améliorer l'économie circulaire des catalyseurs d'HDS



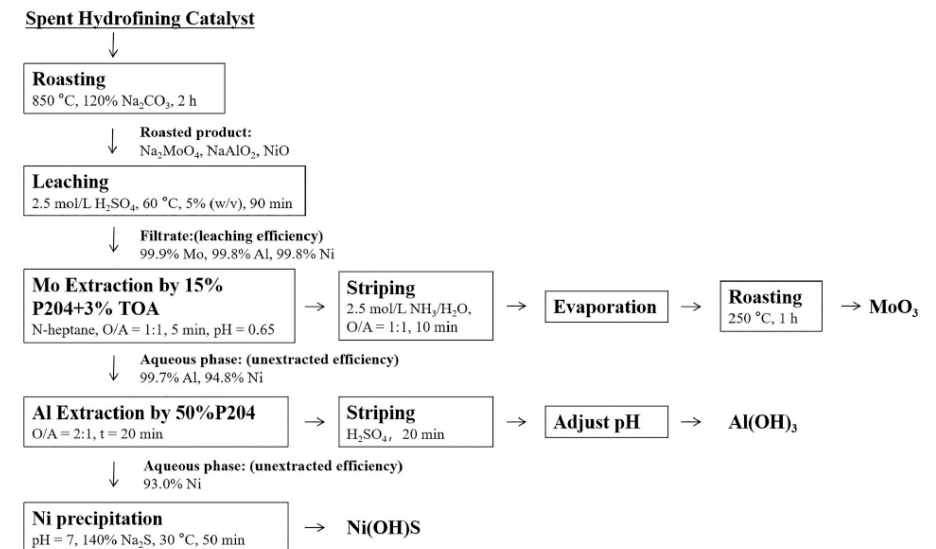
⇒ Nécessité de recycler les **matériaux critiques** par des procédés alternatifs
⇒ maîtrise des coûts
⇒ sécurisation d'approvisionnement en métaux
⇒ gestion de l'empreinte environnementale

⇒ **Hydrométallurgie**

RECYCLAGE DES MÉTAUX POUR PRÉPARER DE NOUVEAUX CATALYSEURS

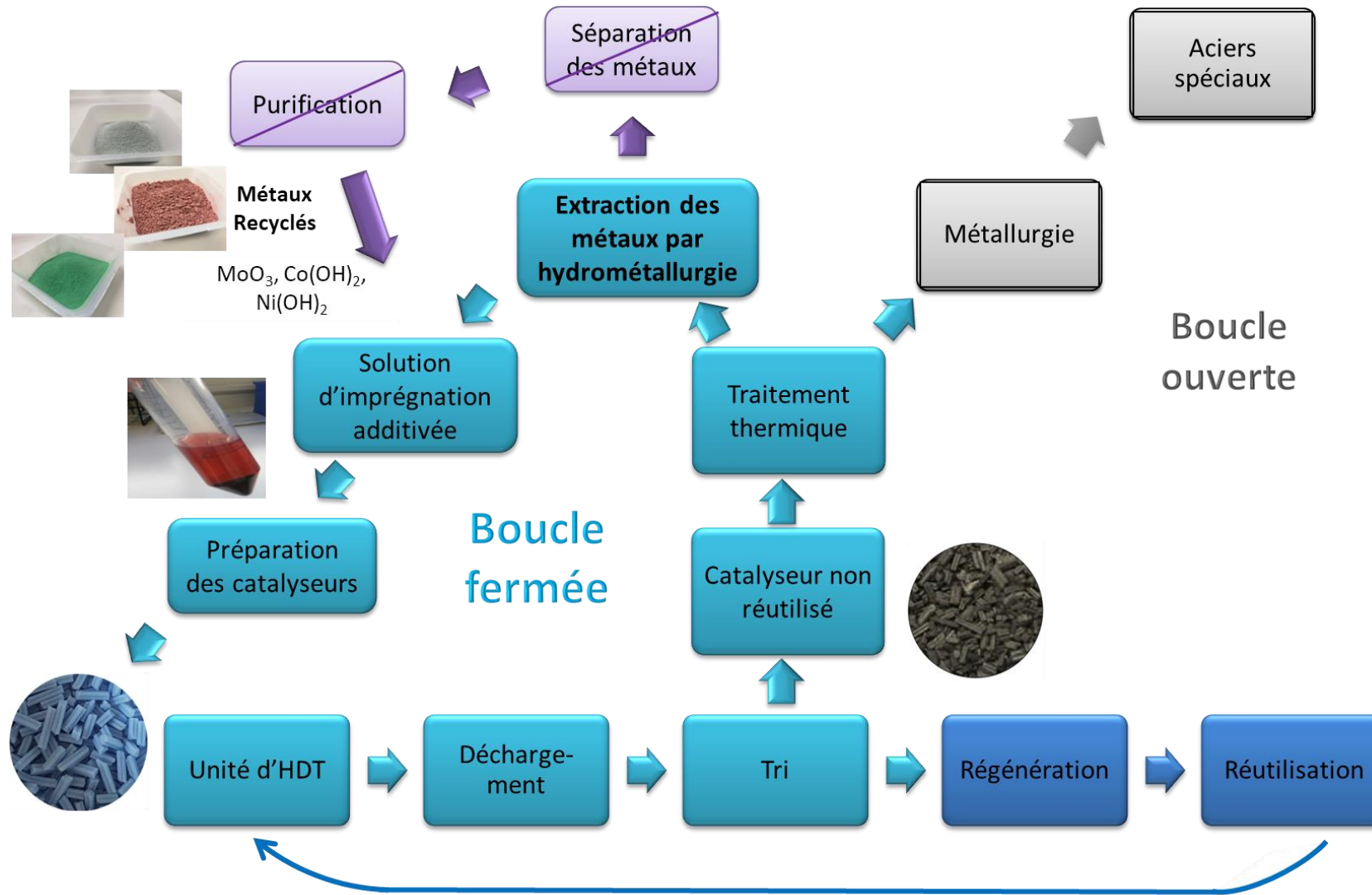
- Des procédés ont été développés pour récupérer les métaux des catalyseurs et synthétiser de nouveaux catalyseurs
 - Mais avec un objectif de séparation des métaux : compliqués et coûteux
- Une opportunité innovante de rupture : recyclage des solutions polymétalliques
 - Il n'est pas nécessaire de séparer les métaux les uns des autres ou le phosphore
 - Lixiviation avec des acides organiques = additifs pour la préparation de catalyseurs

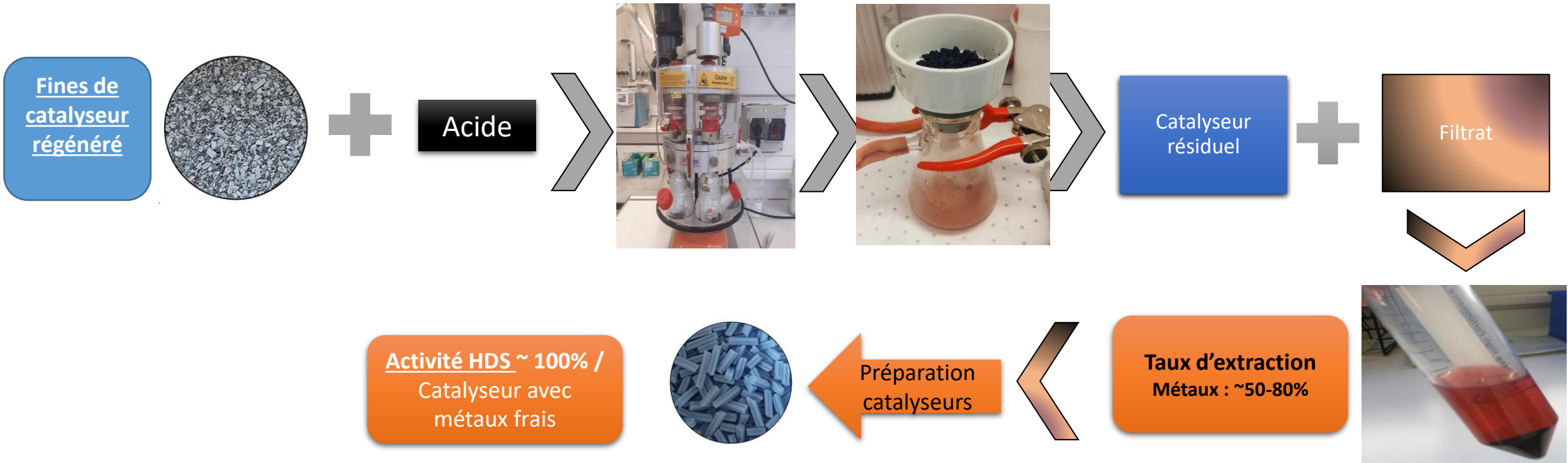
⇒ Nouvelles solutions d'imprégnation



Y. Cai et al. Hydrometallurgy 208 (2022) 105800 Comprehensive recovery of metals in spent Ni–Mo/γ–Al₂O₃ hydrofining catalyst

RECYCLAGE DES CATALYSEURS D'HDT EN BOUCLE FERMÉE





⇒ Les catalyseurs préparés avec les métaux recyclés conduisent aux mêmes performances que les catalyseurs avec 100% de métaux frais
⇒ OUVERTURE de la voie économie circulaire pour ces matériaux

La performance n'est plus le seul critère pour les nouvelles cibles catalytiques d'hydrotraitement

- ⇒ Maîtrise des coûts
- ⇒ Prise en compte de l'empreinte environnementale
- ⇒ Robustesse vis-à-vis des nouveaux flux entrant dans la raffinerie : charges renouvelables, déchets (pyrolysats de plastiques...)
- ⇒ Incitation / obligation dans les années à venir pour incorporer de la matière recyclée dans la préparation des catalyseurs

⇒ Amélioration de l'économie circulaire des catalyseurs d'hydrotraitement

⇒ Production de catalyseur de manière durable en limitant la consommation des ressources et la production des déchets

Innovater les énergies

Retrouvez-nous sur :

 www.ifpenergiesnouvelles.fr

 @IFPENinnovation

