



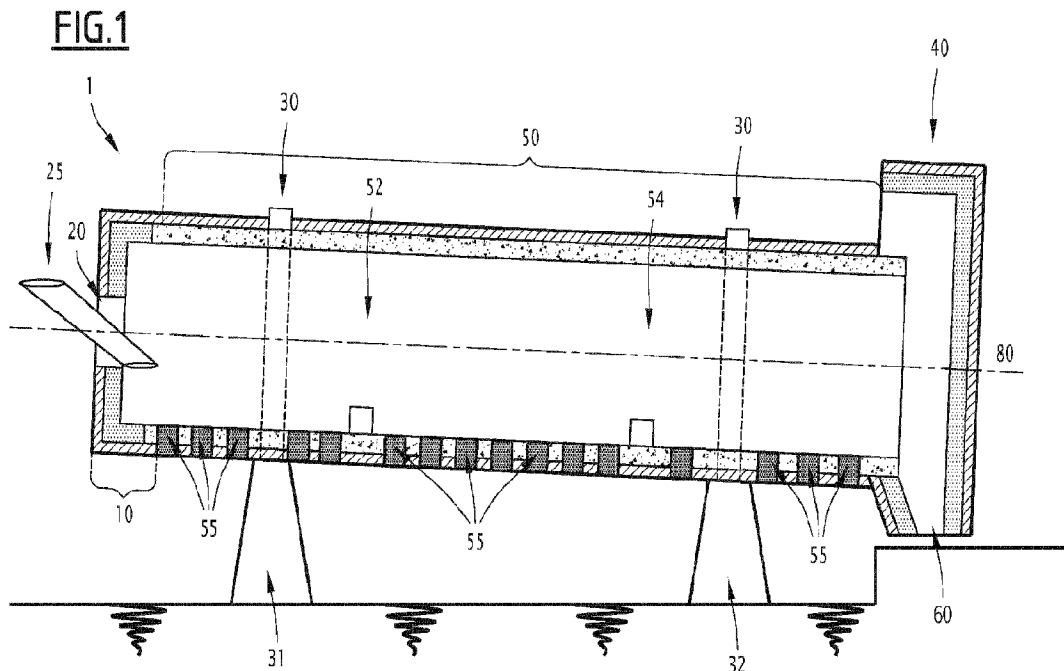
(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2021/12/16
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2022/06/23
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2023/06/07
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** EP 2021/086124
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2022/129298
(30) **Priorité/Priority:** 2020/12/18 (FR FR2013719)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** *B01J 38/02* (2006.01),
B01J 23/882 (2006.01), *B01J 23/883* (2006.01),
B01J 23/887 (2006.01), *B01J 23/94* (2006.01),
B01J 35/02 (2006.01), *B01J 38/24* (2006.01),
F27B 9/14 (2006.01)
(71) **Demandeur/Applicant:**
ERASTEEL, FR
(72) **Inventeur/Inventor:**
DUFOUR, JEAN-PIERRE, FR
(74) **Agent:** ROBIC

(54) **Titre : PROCÉDE COMPLET DE GRILLAGE OU DE REGENERATION DE CATALYSEURS**
(54) **Title: COMPLETE CATALYST ROASTING OR REGENERATING METHOD**



(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un four industriel ainsi qu'un procédé pour le grillage ou la régénération de catalyseurs pétroliers usagés à base de molybdène contenant du soufre et du carbone. Le four comprend notamment un dispositif de mise en mouvement des catalyseurs le long du fond du four pour les faire circuler de l'entrée vers la sortie du four; une première zone décarbonisant les catalyseurs usagés pour fournir des catalyseurs décarbonisés, suivie d'une deuxième zone comprenant une pluralité de dispositifs d'introduction d'oxygène répartis sur la longueur de la deuxième zone et mettant en contact les catalyseurs décarbonisés avec l'oxygène introduit, la deuxième zone désulfurant les catalyseurs décarbonisés pour fournir des catalyseurs grillés ou régénérés.

Date de soumission : 2023/06/07

No de la demande can. : 3201559

Abrégé:

L'invention concerne un four industriel ainsi qu'un procédé pour le grillage ou la régénération de catalyseurs pétroliers usagés à base de molybdène contenant du soufre et du carbone. Le four comprend notamment un dispositif de mise en mouvement des catalyseurs le long du fond du four pour les faire circuler de l'entrée vers la sortie du four; une première zone décarbonisant les catalyseurs usagés pour fournir des catalyseurs décarbonisés, suivie d'une deuxième zone comprenant une pluralité de dispositifs d'introduction d'oxygène répartis sur la longueur de la deuxième zone et mettant en contact les catalyseurs décarbonisés avec l'oxygène introduit, la deuxième zone désulfurant les catalyseurs décarbonisés pour fournir des catalyseurs grillés ou régénérés.

Procédé complet de grillage ou de régénération de catalyseurs

5 La présente invention concerne un four industriel et un procédé de grillage ou de régénération de catalyseurs, et en particulier de catalyseurs pétroliers usagés. Il s'agit en particulier d'un procédé de grillage ou de régénération de catalyseurs usagés d'hydrodésulfuration.

L'état de la technique

10 Il existe deux technologies (ou types) de fours de grillage de catalyseurs pétroliers usagés de désulfuration (types HDS, RDS et VRDS) :

- Soit : des fours à plateaux superposés (Four à plateaux type Herreschoff). Cette technologie est décrite par le brevet de la société SADACI (demande de brevet WO 2017/202909 A1). Elle est majoritairement dédiée au grillage des catalyseurs RDS / VRDS.

15 Les fours à plateaux tournants sont constitués d'une enceinte cylindrique dont l'axe est vertical, cette enceinte contient plusieurs plateaux superposés et fixes. Des bras sont liés à un arbre positionné dans l'axe vertical du four, l'arbre est animé d'un mouvement de rotation qui rend les bras mobiles par rapport aux plateaux du four. Cette disposition permet un brassage du lit de catalyseurs contenus dans le four. Les catalyseurs sont introduits dans le four en partie haute, puis sous l'action des bras mobiles et de trous de passage dans les plateaux, les catalyseurs chutent d'un plateau sur l'autre jusqu'à arriver à la base du four où ils sont extraits. Une variante de ce four est que les plateaux soient liés à l'arbre central pour être mis en rotation et que les bras soient fixes.

20 Les plateaux sont recouverts de briques réfractaires. Des brûleurs sont disposés en périphérie de l'enceinte circulaire en briquetage réfractaire fixe qui ferme le four. L'utilisation de ce type de four est dédiée principalement au grillage des catalyseurs RDS / VRDS, selon le procédé suivant : avant le grillage et durant le grillage, les grains de catalyseurs sont mélangés intimement avec un sel de sodium (type Na_2CO_3). Après introduction de ce mélange dans le four de grillage à basse température ($< 650^\circ\text{C}$), le sel de sodium réagit avec le vanadium pour former un vanadate de sodium (Na_3VO_4) et ainsi éviter le phénomène de liquéfaction de l'oxyde de vanadium qui survient dès 670°C . Par suite, ce procédé permet un taux de valorisation du vanadium $> 80\%$. En revanche, l'ajout de sel de sodium est sans effet sur la sublimation de MoS_2 . Dans cette version de four et avec le procédé

25

30

35

décrit, d'une part l'élimination du soufre n'est pas complète (jusqu'à 2% de soufre résiduel), d'autre part les grains de catalyseurs sont fractionnés (phénomène de striction) sous l'effet du brassage par les bras mécaniques avec une production significative de poussières.

5 Ce procédé est coûteux, autant en valeur d'investissement, qu'en valeur d'exploitation puisque :

- La technologie du four est complexe et les réfractaires de garnissage de four sont agressés chimiquement par le sodium, cette dégradation est amplifiée par la température de service du four > 800°C,
- 10 ○ Le coût d'exploitation est augmenté par l'ajout de réactif pour assurer un grillage permettant la valorisation du vanadium,
- Le coût d'exploitation est aussi augmenté par le chauffage jusqu'à 900°C d'un four de vaste volume, et de sa mise en équilibre thermique avec le chauffage de l'importante masse représentée par les plateaux recouverts de
- 15 briques réfractaires,
- La valorisation du molybdène est faible au regard des pertes par sublimation de l'espèce MoS₂ qui intervient dès 450°C.

Ces inconvénients expliquent la raréfaction croissante de ce type de four. Ce type de grillage était notamment réalisé jusqu'en 2013 par la société Américaine GCMC (demande de brevet EP 0 771 881 A1).

On note que la technologie du four à plateaux pourrait convenir au grillage des catalyseurs HDS, mais la valeur des métaux valorisés ne permet pas de couvrir les frais de production associés à ce type de four.

25 - Soit : des fours tubulaires tournant équipés de puissants bruleurs en tête de four, ces bruleurs constituent le point unique d'émission de la chaleur, c'est aussi le point unique de pilotage des réactions chimiques mises en œuvre. Le four est incliné de quelques degrés afin d'assurer une vitesse d'avance des catalyseurs dans le four

30 sous l'effet de la rotation continue. Ces fours permettent le grillage des catalyseurs HDS et RDS / VRDS.

Pour les catalyseurs HDS, pour lesquels la valorisation du molybdène est prioritairement recherchée, les catalyseurs à griller sont introduits en tête de four sans ajout

35 de réactif. Sous l'effet de la chaleur délivrée par les bruleurs, le carbone est rapidement éliminé sous forme de CO/CO₂. La réaction de conversion du MoS₂ en MoO₃ survient

ensuite, elle est uniquement activée thermiquement. Comme la chaleur se dissipe sur la longueur du four, la réaction de conversion est de moins en moins active avec l'éloignement des brûleurs. La seule manière d'activer la réaction de conversion est d'augmenter la chaleur émise par les brûleurs avec pour conséquence une perte significative du molybdène par vaporisation de MoS_2 . De plus, le soufre est éliminé partiellement, typiquement avec un taux résiduel de soufre de 2 à 3% masse, ce qui a un effet négatif sur le rendement du molybdène valorisé.

Pour les catalyseurs RDS/VRDS qui contiennent du vanadium exogène et pour lesquels la valorisation du vanadium est prioritairement recherchée, les catalyseurs à griller sont introduits en tête de four après avoir été mélangés intimement avec un sel de sodium (type Na_2CO_3) pour la même raison que celle donnée précédemment.

Ce procédé présente l'avantage d'une technologie de four simple, mais présente aussi les limites suivantes :

Pour les catalyseurs HDS, pour lesquels la valorisation du molybdène est prioritairement recherchée,

- Les pertes en molybdène sont significatives (environ 20 à 25% du Mo contenu) par sublimation de MoS_2 .
- La désulfuration est partielle avec un taux de soufre résiduel de l'ordre de 2% qui est préjudiciable aux opérations de valorisation du molybdène, que celles-ci soient par voie hydrométallurgique, comme par voie pyrométallurgique.

Pour les catalyseurs pour lesquels la valorisation du vanadium est recherchée, par exemple pour les catalyseurs RDS / VRDS, pour lesquels la valorisation du vanadium est prioritairement recherchée,

- Les coûts d'exploitation sont élevés avec le recours à un réactif de type sel de sodium et avec une dégradation rapide des réfractaires du four par attaque chimique,
- La valorisation du molybdène est faible au regard des pertes par vaporisation de l'espèce MoS_2 .

JP 2012/126927 décrit un procédé dans lequel un composé de métal alcalin (sodium) est ajouté lors du traitement de catalyseurs usagés contenant du molybdène et/ou du vanadium, et du soufre. Le procédé est mis en œuvre dans un four tubulaire rotatif, comprenant une seule entrée d'air localisée à une extrémité du four, à l'opposé de l'entrée des catalyseurs usagés.

Il n'est pas connu des inventeurs l'existence de procédés de grillage de catalyseurs pétroliers usagés qui permettraient également de les régénérer.

Buts de l'invention

5 La présente invention a pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un four industriel et un procédé industriel, en particulier de grillage ou de régénération de catalyseurs d'hydrodésulfuration. On parle de four et procédé de grillage ou de régénération de catalyseurs.

10 La présente invention a en particulier pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un four industriel et un procédé industriel, pour le grillage ou la régénération en particulier de catalyseurs HDS (molybdène-cobalt et molybdène-nickel) et/ou RDS / VRDS (molybdène-nickel-vanadium).

15 La présente invention a encore pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un four industriel et un procédé industriel de valorisation du molybdène dans des catalyseurs usagés, en particulier d'hydrodésulfuration, et encore plus particulièrement de type HDS.

20 La présente invention a encore pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un four industriel et un procédé industriel de valorisation du vanadium dans des catalyseurs usagés, en particulier d'hydrodésulfuration, et encore plus particulièrement de type RDS / VRDS.

25 La présente invention a encore pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un four et un procédé économique de grillage neutre (sans additifs) ou de régénération des catalyseurs pétroliers usagés d'hydrodésulfuration (par exemple de type HDS : molybdène-cobalt et molybdène-nickel, et type RDS / VRDS : molybdène-nickel-vanadium) en vue de permettre une valorisation optimale des métaux contenus dans ces catalyseurs.

30 La présente invention a encore pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un four et un procédé permettant de fonctionner selon un mode de grillage de catalyseurs pétroliers usagés ou de régénération de tels catalyseurs.

35 La présente invention a encore pour but de résoudre le problème technique consistant à fournir un four et un procédé en réduisant les coûts industriels par rapport aux procédés précités de l'état de la technique.

Description détaillée de l'invention

La présente invention permet de résoudre les problèmes techniques précités.

En particulier, la mention concerne un four industriel pour le grillage ou la régénération de catalyseurs pétroliers usagés, comprenant :

une entrée de catalyseurs sous forme d'une pluralité de solides usagés, appelés catalyseurs usagés, et une sortie des catalyseurs sous forme d'une pluralité de solides grillés ou régénérés, appelés catalyseurs grillés ou régénérés, après désulfuration par réaction exothermique en présence d'oxygène ;

un dispositif de mise en mouvement des catalyseurs le long du fond du four pour les faire circuler de l'entrée vers la sortie du four ;

une première zone à proximité de l'entrée du four décarbonisant les catalyseurs usagés pour fournir des catalyseurs décarbonisés, suivie

d'une deuxième zone localisée entre la première zone et la sortie du four, ladite deuxième zone comprenant une pluralité de dispositifs d'introduction d'oxygène répartis sur la longueur de la deuxième zone et mettant en contact les catalyseurs décarbonisés avec l'oxygène introduit,

ladite deuxième zone comprenant également un ou plusieurs variateurs du débit de l'oxygène introduit en fonction de la température des catalyseurs en mouvement dans la deuxième zone, ladite deuxième zone désulfurant les catalyseurs décarbonisés pour fournir des catalyseurs grillés ou régénérés ; et

un dispositif d'évacuation des catalyseurs grillés ou régénérés en sortie du four.

L'invention concerne aussi un procédé de grillage ou de régénération de catalyseurs, ledit procédé comprenant :

l'introduction dans une entrée d'un four, de préférence un four tel que défini selon l'invention, de catalyseurs sous forme d'une pluralité de solides usagés, appelés catalyseurs usagés ;

la mise en mouvement des catalyseurs le long du fond du four pour les faire circuler de l'entrée vers une sortie du four ;

la décarbonisation des catalyseurs usagés dans une première zone à proximité de l'entrée du four pour fournir des catalyseurs décarbonisés, suivie de

la désulfuration des catalyseurs décarbonisés pour fournir des catalyseurs grillés ou régénérés, la désulfuration étant mise en œuvre dans une deuxième zone localisée entre la première zone et la sortie du four, ladite deuxième zone comprenant une pluralité de dispositifs d'introduction d'oxygène répartis sur la longueur de la deuxième zone et mettant en contact les catalyseurs décarbonisés avec l'oxygène introduit,

la désulfuration étant contrôlée par la variation du débit d'oxygène dans ladite deuxième zone par un ou plusieurs variateurs du débit de l'oxygène introduit en fonction de la température des catalyseurs en mouvement dans la deuxième zone ; et

l'évacuation des catalyseurs grillés ou régénérés par un dispositif d'évacuation en sortie du four.

Une des difficultés des procédés de régénération et en particulier de grillage selon l'état de la technique réside dans la capacité du procédé à limiter la sublimation de MoS₂ puisque celle-ci survient dès 450°C.

Dans la pratique antérieure du grillage des catalyseurs, il est difficile de s'affranchir de ce phénomène puisqu'après l'élimination du carbone conduite dans le domaine de température de 600°C à 900°C, il faudrait limiter la température du four sous 600°C, et encore de préférence sous 500°C ce qui entraînerait une diminution de l'activité de la réaction de désulfuration (élimination du soufre de constitution des grains de catalyseurs). Ceci est contraire à l'objectif d'élimination du soufre. Face à ces phénomènes contradictoires, la qualité des catalyseurs grillés est caractérisée par :

- un taux de soufre résiduel élevé ($S > 2\%$), lorsque la température est trop faible dans le four,

- des pertes importantes de molybdène par sublimation de MoS₂, lorsque la température est trop élevée dans le four.

L'invention permet de limiter ces phénomènes et propose un procédé et un four industriel avantageux à ces égards.

Selon un mode de réalisation, l'invention concerne un procédé de grillage de catalyseurs pétroliers usagés. En particulier, un procédé de grillage a généralement pour but principal la valorisation des métaux contenus dans les catalyseurs pétroliers usagés. Selon un tel mode de réalisation, le grillage peut être réalisé jusqu'à une température inférieure à 600 °C, mais typiquement supérieure à 450 °C.

Selon un autre mode de réalisation, l'invention concerne un procédé de régénération de catalyseurs pétroliers usagés. En particulier, un procédé de régénération a généralement pour but principal la réutilisation ultérieure comme catalyseurs, des catalyseurs pétroliers usagés. Selon un tel mode de réalisation, la régénération peut être réalisée à une température inférieure ou égale à 450 °C.

Les catalyseurs pétroliers (ou de pétrochimie) usagés utilisés selon l'invention sont des catalyseurs de désulfuration mettant en œuvre du molybdène. Typiquement, dans de tels catalyseurs, le principe actif contient l'espèce chimique MoS₂.

Typiquement, les catalyseurs pétroliers usagés contiennent du soufre et du carbone.

Typiquement, les catalyseurs pétroliers comprennent une matrice poreuse, par exemple de l'alumine.

Selon un mode de réalisation, les catalyseurs traités par le four et le procédé selon l'invention comprennent notamment du molybdène et/ou du vanadium.

Typiquement, les métaux (principalement le molybdène) contenus dans les catalyseurs pétroliers usagés sont majoritairement valorisés par voie hydrométallurgique, mais il existe aussi des modes de valorisation par voie pyrométallurgique. Le carbone et le soufre sont néfastes pour la mise en œuvre de ces procédés, il est donc nécessaire de les éliminer par le traitement de grillage ou de régénération.

Selon un mode de réalisation, le catalyseur comprend au moins du vanadium à séparer d'autres éléments métalliques, le procédé étant mis en œuvre dans des conditions évitant la présence de phase liquide d'oxyde de vanadium V_2O_5 .

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est un procédé de grillage ou de régénération de catalyseurs pétroliers usagés, par exemple avantageusement d'hydrodésulfuration, par exemple de type HDS et/ou RDS / VRDS.

Selon un mode de réalisation, la température des catalyseurs dans la deuxième zone est inférieure à 600°C .

Selon un mode de réalisation, la température des catalyseurs dans la deuxième zone est inférieure ou égale à 575°C , de préférence inférieure ou égale à 550°C , et encore de préférence inférieure ou égale à 500°C .

Selon un mode de réalisation, la température des catalyseurs dans la deuxième zone est supérieure ou égale à 400°C , de préférence supérieure ou égale à 450°C .

Selon un mode de réalisation, les catalyseurs utilisés pour raffiner les coupes pétrolières se présentent sous forme de petits bâtonnets, souvent en céramique, par exemple d'une longueur de 3 à 5mm pour une largeur de l'ordre de 1mm. Ces bâtonnets sont typiquement produits par extrusion d'une pâte céramique riche en alumine (Al_2O_3), puis ils subissent une cuisson à haute température (frittage) afin de leur conférer une résistance mécanique. Avantageusement, les catalyseurs présentent une matrice poreuse.

Selon un mode de réalisation, du molybdène (Mo) et du soufre (S) sont introduits dans les porosités des catalyseurs pour y former un composé chimique de type sulfure de molybdène (MoS_2), formant le composé actif du catalyseur, (le soufre qui compose cette espèce chimique est donc endogène, il est aussi désigné « soufre de constitution des catalyseurs »).

Les catalyseurs sont typiquement issus d'un réacteur d'hydrodésulfuration utilisé pour éliminer le soufre (exogène) polluant les coupes pétrolières. Lorsqu'un catalyseur HDS n'est plus actif, il contient typiquement environ : 15% de soufre (S), 15% de carbone (C), 10% de molybdène (Mo), 2 à 3% de nickel (Ni) ou cobalt (Co), la balance de l'analyse est l'alumine (Al_2O_3) de la matrice.

Dans de tels catalyseurs, le soufre est majoritairement endogène, il est donc sous forme de sulfure de molybdène (MoS_2) et localisé dans les grains de catalyseurs. A l'inverse, le carbone est exogène, il est retrouvé sous forme de dépôt sur les grains de catalyseurs.

5

Selon un mode de réalisation, l'invention concerne le grillage ou la régénération de catalyseurs RDS / VRDS de type molybdène, nickel, vanadium. Ces catalyseurs contiennent typiquement du vanadium exogène correspondant à une impureté des coupes pétrolières. Il est connu que lors du grillage de ces catalyseurs le vanadium s'oxyde sous forme V_2O_5 et passe en phase liquide dès 650°C . Dès lors, la présence de cette phase liquide durant le traitement de grillage entraîne deux problèmes :

10

- Elle obstrue les pores des grains de catalyseurs et annihile les réactions en jeu, ce qui est néfaste pour les opérations de valorisation des métaux contenus dans les catalyseurs,

15

- Elle provoque un collage des grains de catalyseurs entre eux, ce qui est néfaste à la fois pour les opérations de valorisation des métaux contenus dans les catalyseurs ou pour conserver l'intégrité des grains de catalyseurs grillés ou régénérés.

20

Un procédé et un four selon la présente invention permettent de surmonter et en tous cas de limiter ces problèmes techniques.

La présente invention permet de valoriser des métaux contenus dans des catalyseurs pétroliers usagés, en particulier le molybdène des catalyseurs HDS et/ou le vanadium des catalyseurs RDS / VRDS.

Avantageusement, un four selon l'invention forme sensiblement un tube.

25

Selon un mode de réalisation, le four mesure de 10 à 15 m de long pour un diamètre de 2 à 5 m.

30

Le four peut être à chauffage indirect, par exemple un four tubulaire à chauffage électrique, mais est de préférence à chauffage direct, typiquement un four tubulaire garni d'un revêtement réfractaire et chauffé par au moins un bruleur. Le chauffage direct permet avantageusement de minimiser l'inertie thermique par rapport au chauffage indirect.

35

Les bruleurs sont de préférence localisés en tête du four tubulaire garni d'un revêtement réfractaire. De préférence, le four tubulaire garni d'un revêtement réfractaire est chauffé par au moins deux bruleurs, par exemple quatre bruleurs. Plus il y a de bruleurs, plus il est facile de graduer finement la température en tête de four en utilisant 0, 1, 2, 3 ou 4 des bruleurs.

Selon un mode de réalisation avantageux, le four présente une cadence de grillage ou de régénération supérieure ou égale à 1 tonne par heure de catalyseurs pétroliers usagés. Avantageusement, le catalyseur ainsi grillé ou régénéré présente une teneur en soufre très basse, de préférence inférieure ou égale à 0,5 % en masse de la masse totale du catalyseur.

Selon un mode de réalisation, le dispositif de mise en mouvement consiste en un dispositif d'inclinaison et de rotation alternative du fond du four sur lequel sont disposés les catalyseurs, créant ainsi une inclinaison et une rotation alternative des première et deuxième zones. Typiquement, le dispositif de mise en mouvement confère un mouvement oscillant au four.

Selon un mode de réalisation, l'inclinaison de la première zone est différente, et de préférence plus inclinée, que la deuxième zone.

Avantageusement, le four selon l'invention est donc animé d'un mouvement de rotation alternatif combiné à une inclinaison du fond du four. Ainsi, l'axe du four est incliné, de manière à provoquer un mouvement d'avance gravitaire des catalyseurs dans le four sous l'effet des rotations alternatives.

Avantageusement, la vitesse de rotation, l'angle de rotation et le temps de réversion du mouvement sont réglables.

Selon un mode de réalisation, le four selon l'invention est mis en rotation alternative. Par exemple, la rotation alternative est réalisée sur un angle qui reste inférieur à +/- 180°.

Selon un mode de réalisation, l'axe du four est incliné, par exemple de quelques pourcents (inférieur à 10%) par rapport à l'horizontale.

Typiquement, dans le four en fonctionnement, les catalyseurs forment un lit de catalyseurs en mouvement.

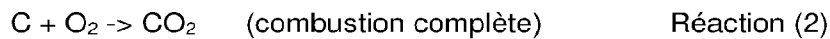
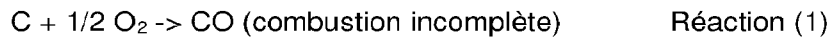
Avantageusement, l'invention permet de décarburer et désulfurer, de préférence en profondeur, les catalyseurs usagés.

De préférence, l'invention permet d'obtenir des taux de carbone (C) < 0,1% et des taux de soufre (S) très bas, typiquement < 0,1%, tout en garantissant un rendement du molybdène (Mo) > 99% à la sortie de la ligne de grillage ou de régénération, mesuré par le rapport : Poids de Mo sortant/Poids de Mo entrant.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention élimine le soufre et le carbone dans une première zone du four.

La première zone du four est avantageusement dédiée à l'élimination du carbone exogène déposé sur les grains de catalyseurs.

Avantageusement, le carbone est éliminé par combustion suivant les réactions chimiques (1) et (2) suivantes, lesquelles sont actives selon la disponibilité de l'oxygène (dioxygène (O₂)) et la température de combustion :

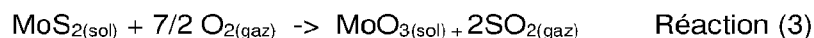


La réaction (1) se produit quand la quantité de dioxygène disponible est faible, la réaction (2) quand elle est élevée, notamment lorsque la quantité d'oxygène est en quantité supérieure à la quantité stœchiométrique par rapport au carbone, en particulier lorsque la quantité d'oxygène est en quantité au moins deux fois supérieure par rapport à la quantité stœchiométrique de carbone. Dans des situations intermédiaires les deux réactions peuvent se produire concurremment. En présence suffisante d'oxygène et avec une température > 850°C, la réaction (2) est totale.

Avantageusement, le carbone en surface des grains de catalyseurs est éliminé dès l'introduction des catalyseurs usagés dans le four sous l'effet de la chaleur y régnant. La première zone est donc avantageusement localisée à l'entrée du four. La combustion du carbone survient ainsi de préférence avant l'élimination du soufre endogène contenu dans les porosités des grains de catalyseurs.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention élimine du soufre de constitution des grains de catalyseurs, typiquement de catalyseurs HDS et RDS / VRDS.

Avantageusement, le soufre est éliminé par une réaction chimique de conversion dans laquelle l'espèce chimique MoS₂ est transformée en MoO₃ suivant le schéma réactionnel (3) suivant :



La réaction (3) est activée par la chaleur, et par la disponibilité d'oxygène (caractérisée par la pression partielle d'oxygène) au plus près des catalyseurs. La réaction est exothermique. En présence d'oxygène (dioxygène (O₂)), dès 100°C la réaction devient active, puis elle est avantageusement entretenue par son exothermie tant que de l'oxygène est présent. En cas d'appauvrissement d'oxygène, la réaction cesse.

Selon un mode de réalisation, la première zone ne comprend pas de dispositif d'introduction d'oxygène.

Selon un mode de réalisation, la première zone met en œuvre une réaction chimique transformant le carbone possiblement présent à la surface des catalyseurs en monoxyde de carbone.

5 De préférence, les catalyseurs sont introduits en tête (ou entrée) de four, avantageusement de manière que les grains de catalyseurs passent au travers la flamme des brûleurs pour permettre un chauffage surfacique des grains de catalyseurs. La combustion du carbone exogène s'effectue sous l'effet de la chaleur diffusée par les brûleurs.

10 Avantageusement, la puissance des brûleurs est modulée de façon que la température soit limitée à 650°C (température d'ambiance) sur le premier quart de la longueur du four. Avantageusement, la première zone permet la combustion du carbone déposé sur la surface des grains de catalyseurs sans autres effets ; ainsi la sublimation de MoS₂ est très limitée et il n'y a pas de liquéfaction de V₂O₅.

15 Avantageusement, grâce aux basses températures de grillage ou de régénération et au fait qu'on n'utilise pas d'additif, le four peut être garni d'un revêtement réfractaire économique de type béton réfractaire. De préférence, l'entrée du four est agencée pour faciliter un passage rapide des catalyseurs dans la zone des brûleurs. Avantageusement, le brûlage du carbone dans la première zone est réalisé en limitant la propagation de chaleur à l'intérieur des grains de catalyseurs pour limiter la sublimation de MoS₂. Sur la
20 partie avant du four, le réfractaire est façonné avec une pente pour accélérer la vitesse de passage des catalyseurs dans la zone des brûleurs.

Selon un mode de réalisation, l'inclinaison de la première zone du four est plus importante que la seconde zone du four afin d'augmenter l'avancée gravitaire des catalyseurs et ainsi limiter leur temps de séjour dans la zone de décarbonisation.

25

Selon un mode de réalisation, la deuxième zone comprend plusieurs zones d'injection d'oxygène indépendantes. Typiquement, l'oxygène peut être apporté par un gaz contenant de l'oxygène, par exemple économiquement de l'air.

30 Avantageusement, la température des catalyseurs est contrôlée par des dispositifs de contrôle de la température, par exemple des thermocouples, implantés à espaces réguliers sur la longueur du four de telle manière que les thermocouples soient toujours en contact avec les catalyseurs. Ainsi, avantageusement, les thermocouples sont toujours recouverts par le lit de catalyseurs en mouvement, même en présence du mouvement de rotation alternative du four.

Avantageusement, la température des catalyseurs dans le four est régulée par le débit d'oxygène fixant ainsi la quantité réactionnelle puisque la réaction (3) est exothermique.

5 Avantageusement, le débit d'oxygène, typiquement le débit d'air est réglé de manière à maintenir la température dans les catalyseurs sous la température de 500°C.

Selon un mode de réalisation, dans la deuxième zone les catalyseurs forment un lit de catalyseurs recouvrant l'ensemble des dispositifs d'introduction de l'oxygène. Ainsi, l'oxygène injecté par les dispositifs d'introduction de l'oxygène traverse le lit des catalyseurs, ce qui favorise le contact entre l'oxygène et les catalyseurs et donc les réactions (1), (2) et (3).

Selon un mode de réalisation, après la première zone, les catalyseurs sont en contact avec les dispositifs d'introduction d'oxygène.

15 Typiquement, l'oxygène est introduit sous forme d'air diffusé au travers de bouchons poreux. De préférence, quelques soient les angles de rotation alternative adoptés, les angles de rotation du four sont adaptés au maintien d'un recouvrement permanent des dispositifs d'introduction d'oxygène par les catalyseurs.

Selon un mode de réalisation, le mouvement de rotation alternatif du four fournit un brassage homogène et doux (en réduisant au maximum l'abrasion et la striction des catalyseurs) des catalyseurs tout en prévenant la génération de poussières. Ce mode de brassage permet donc de maintenir l'intégrité des grains de catalyseurs, en particulier en évitant leur fragmentation. L'intégrité de la structure des catalyseurs est ainsi maintenue, et donc également leurs propriétés d'usage, ce qui permet une régénération ultérieure desdits catalyseurs. Avantageusement, le brassage selon l'invention assure aussi l'homogénéité de la désulfuration. Avantageusement, l'oxygène introduit accède sensiblement à l'ensemble du lit de catalyseur et fournit une désulfuration homogène, visible par une température homogène. Ainsi, par exemple, on évite la présence de surchauffes locales pouvant conduire à liquéfier V_2O_5 dans le cas des catalyseurs RDS.

30 Selon un mode de réalisation, le dispositif d'introduction d'oxygène comprend des bouchons poreux sur lesquels circulent les catalyseurs, l'oxygène étant introduit par circulation au travers desdits bouchons poreux. De préférence, les bouchons poreux ont une perméabilité telle que la perte de charge, mesurée lorsque de l'air les traverse à une pression d'air entrant de 1,6 bar absolu, est telle que le rapport du débit en m^3/h d'air sortant des bouchons poreux par rapport au débit en m^3/h d'air entrant dans les bouchons poreux est supérieur ou égal à 70%, étant entendu que l'air qui ne traverse pas les bouchons poreux s'évacue à travers un dispositif de fuite. Les bouchons poreux sont typiquement

constitués d'un matériau inerte vis-à-vis de l'oxygène et des catalyseurs dans les conditions de mise en œuvre du procédé (c'est-à-dire à la température utilisée), par exemple en céramique.

Typiquement, les bouchons poreux sont reliés à une source d'oxygène, généralement de l'air. Avantageusement, le ou les variateurs du débit de l'oxygène permettent de contrôler et ajuster les débits d'oxygène introduit dans le four.

De préférence, le four est muni d'une sonde de mesure de la température du lit de catalyseurs.

Selon une variante, le débit de l'oxygène est régulé par un automate asservi par exemple à une sonde de mesure de la température du lit de catalyseurs. Selon une autre variante, le débit de l'oxygène est régulé manuellement.

Selon un mode de réalisation, les dispositifs d'introduction d'oxygène sont constitués par des pièces poreuses désignées « bouchons poreux ». Ainsi, avantageusement, l'oxygène est introduit par diffusion au travers des dispositifs d'introduction d'oxygène.

Typiquement, de l'air est injecté à l'aide de compresseurs basse pression au travers de bouchons poreux de telle manière que l'oxygène soit disponible au plus près des catalyseurs pour permettre la réaction exothermique de conversion de MoS_2 en MoO_3 .

Selon un mode de réalisation, les dispositifs d'introduction d'oxygène sont disposés à espaces réguliers sur le fond du four. Selon un mode de réalisation, chacun de ces dispositifs d'introduction d'oxygène est alimenté en air comprimé basse pression (typiquement 0,99 à 1,5 bars, de préférence 0,99 à 1,2 bars, par exemple 1 bar) de telle manière que l'air comprimé soit diffusé dans les catalyseurs. Une pression supérieure pourrait conduire à la projection des catalyseurs au sein du four, ce qui n'est pas souhaité.

Selon un mode de réalisation, les dispositifs d'introduction d'oxygène sont disposés en trois zones : une zone en tête de four, une en milieu de four et une en partie arrière du four. Chacune de ces zones, constituée de son réseau de distribution d'oxygène et de ses dispositifs d'introduction d'oxygène, est alimentée de manière indépendante en débit d'oxygène, par exemple au moyen d'un compresseur basse pression. Cette disposition permet avantageusement de régler le débit d'air sur chacune des zones, et donc de faire varier le débit d'air sur la longueur du four et de contrôler finement la réaction de désulfuration des catalyseurs.

Avantageusement, l'introduction d'oxygène à débit variable en régulant la disponibilité d'oxygène auprès des catalyseurs permet de piloter la quantité réactionnelle qui permet via l'exothermie de la réaction de contrôler la température des catalyseurs.

Avantageusement, à l'inverse des procédés de grillage existant de l'art antérieur, la température de désulfuration des catalyseurs dans le four selon l'invention est produite principalement par l'exothermie de la réaction (3) en régulant finement et au plus près des catalyseurs la disponibilité de l'oxygène. Ainsi, avantageusement, la température réactionnelle est régulée par la quantité d'oxygène introduite par les dispositifs d'introduction d'oxygène permettant le contrôle de l'exothermie réactionnelle (et in fine le contrôle de la température).

Selon un mode de réalisation, le procédé selon la présente invention ne comprend pas l'ajout d'additif (l'oxygène introduit n'est pas considéré comme un additif). En particulier, selon un mode de réalisation, le procédé selon la présente invention ne comprend pas l'ajout d'additif liquide ou solide réagissant avec les catalyseurs pétroliers usagés.

Généralement, le procédé est mis en œuvre en continu.

Avantageusement, un ou plusieurs barrages, par exemple en béton réfractaire, de hauteur adaptée, sont disposés transversalement le long du four pour retenir le mouvement des catalyseurs et augmenter la période de contact avec l'oxygène introduit par les dispositifs d'introduction d'oxygène.

De préférence, le ou les barrages s'opposent au flux de catalyseurs sur l'ensemble de la largeur du lit de catalyseurs en mouvement.

Typiquement, le dispositif d'évacuation des catalyseurs comprend une ouverture de déversement par gravité.

Selon un mode de réalisation, la deuxième zone assure la fonction de post combustion des gaz de procédé.

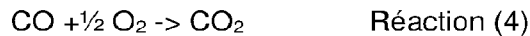
Selon un mode de réalisation, le four et procédé selon l'invention comprend un système d'épuration des gaz, de préférence en communication avec une sortie du four, et de préférence située dans la partie haute de la sortie du four.

De préférence, le système d'épuration des gaz permet la ou de réduction du taux de monoxyde de carbone (CO) à un niveau inférieur à $5\text{mg}/\text{Nm}^3$, typiquement par oxydation en CO_2 .

Selon un mode de réalisation, le système d'épuration des gaz comprend un système de filtration en deux parties :

- Une chambre de postcombustion pour oxyder le monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO_2),
- Un système d'épuration des gaz par voie sèche, afin de neutraliser le SO_2 produit par la réaction (3)

Avantageusement, la chambre (ou tour) de post-combustion oxyde le monoxyde de carbone (CO) résultant de la combustion incomplète du carbone exogène recouvrant les catalyseurs. Typiquement, la réaction chimique correspondant est la suivante :



5 La réaction (4) n'est effective que pour une température supérieure à 850°C avec une exposition à cette température > 2 secondes. Ainsi, de préférence la chambre ou tour de post-combustion est équipée de bruleurs pour permettre d'atteindre la température réactionnelle de 850°C.

10 Selon un mode de réalisation préféré, le four et le procédé selon l'invention ne comprennent pas de tour de post combustion, ou la tour de post combustion n'est pas active, puisque l'excès d'oxygène diffusé par les dispositifs d'introduction d'oxygène permet la réalisation de la réaction (4). Ceci s'explique notamment par le différentiel de température entre les catalyseurs situés dans le fond du four où il règne une température inférieure à 500°C et la partie supérieure du four où se concentrent les gaz chauds dont la température est comprise entre 800°C et 900°C. Ainsi, les conditions thermodynamiques de réalisation de la réaction (4) sont avantageuses selon l'invention.

15 Avec cet avantage technique complémentaire conféré par le four et procédé selon l'invention, l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone est quasi-totale ce qui permet d'atteindre un taux de rejet en CO à un niveau < 5mg/Nm³, ceci sans avoir recours à une tour de post-combustion. Ceci permet avantageusement de réduire le coût d'exploitation du four et du procédé.

20 La présente invention concerne aussi un système industriel de grillage ou de régénération de catalyseurs usagés comprenant un four selon l'invention.

25

Selon un mode de réalisation, en amont du four le système comprend un dispositif de chargement automatique des catalyseurs dans le four.

30 Le procédé et le four de grillage ou de régénération selon l'invention permettent une mise en œuvre avec une consommation énergétique minimale.

Le procédé et le four de grillage ou de régénération selon l'invention permettent une mise en œuvre d'un grillage ou de régénération de catalyseurs à basse température (typiquement inférieure à 500°C).

35 Avantageusement, le procédé et le four de grillage ou de régénération selon l'invention permettent la valorisation des catalyseurs, typiquement de type HDS ou RDS /

VRDS, usagés par voies hydrométallurgique ou pyrométallurgique, et de préférence garantit un rendement élémentaire élevé des métaux valorisés : Mo > 90% et V > 85%.

Avantageusement, le procédé et four de grillage ou de régénération selon l'invention limite la sublimation de l'espèce chimique MoS₂ et donc la perte de molybdène.

5 Avantageusement, le procédé et four de grillage ou de régénération selon l'invention évite la liquéfaction de V₂O₅ dans le cas des catalyseurs RDS / VRDS.

Avantageusement, le procédé et le four de grillage ou de régénération selon l'invention préservent l'intégrité des solides formant les catalyseurs, et donc la perte des métaux contenus dans les porosités des solides catalyseurs. Au contraire, dans les
10 méthodes de l'art antérieur qui conduisent à la dégradation de la structure des solides formant les catalyseurs, de la poussière est produite et les métaux se retrouvent emprisonnés au sein de cette poussière, ce qui induit nécessairement une perte de rendement de récupération de ces métaux.

Avantageusement, le procédé et le four de grillage ou de régénération selon
15 l'invention sont très économiques et pallient les inconvénients des procédés existants.

Avantageusement, le procédé et le four de grillage ou de régénération selon l'invention permettent de décarburer et désulfurer profondément les catalyseurs pétroliers usagés de type HDS et RDS / VRDS de telle manière à obtenir des taux de carbone (C) < 0,1% et soufre (S) < 0,1%.

20 Avantageusement, le procédé et le four de grillage ou de régénération selon l'invention présentent une consommation énergétique minimale puisque la température de grillage ou de régénération est obtenue par le contrôle de la disponibilité de l'oxygène dans la réaction exothermique de conversion de MoS₂ en MoO₃.

Avantageusement, le procédé et le four de grillage ou de régénération selon
25 l'invention, dans le cas des catalyseurs RDS / VRDS, ne nécessitent pas d'ajout de sels alcalins (sels de sodium) pour obtenir un taux de valorisation du vanadium élevé (> 85%). Dans un mode de réalisation, aucun sel alcalin n'est ajouté. Ceci signifie qu'aucun sel alcalin n'est ajouté de façon intentionnelle. Bien entendu, ce mode de réalisation inclut un procédé dans lequel les catalyseurs pétroliers usagés utilisés contiendraient un ou des sels
30 alcalins sous forme d'impureté inévitable.

Avantageusement, quels que soient les taux de carbone et soufre à éliminer, le procédé et le four de grillage ou de régénération selon l'invention, le réglage de la vitesse de rotation, l'angle de rotation et le temps de réversion du mouvement du four permettent de griller tous catalyseurs HDS-RDS / VRDS.

35 Avantageusement, le procédé et le four de grillage ou de régénération selon l'invention fournit des catalyseurs pétroliers grillés ou régénérés intègres physiquement, du

fait de la faible abrasion des catalyseurs dans le four. Avantageusement, les catalyseurs grillés ou régénérés selon l'invention ne présentent sensiblement pas d'abrasion et de striction lors de la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Avantageusement, le procédé et le four de grillage selon l'invention permettent
5 l'utilisation d'un garnissage économique, par exemple de type béton réfractaire projeté.

Exemples

Le four de grillage ou de régénération selon l'invention est de forme cylindrique
(ou tubulaire), ses dimensions sont de 14m de long pour 3m de diamètre, le tube d'acier
qui forme l'enveloppe du four est renforcé par une structure métallique autoporteuse.
10 L'intérieur du tube en acier est garni d'un béton réfractaire. En tête de four, un ensemble
de 4 bruleurs de faible puissance permet le chauffage du four sur les 3 premiers mètres.
Les catalyseurs sont introduits par une goulotte au milieu des 4 bruleurs. Le four tubulaire
est installé avec une pente de 3% par rapport à l'horizontale.

15 Selon un mode de réalisation, illustré sur la figure 1, le four 1 de grillage ou de
régénération selon l'invention est de forme cylindrique (ou tubulaire), ses dimensions sont
d'une dizaine de mètres de long pour 2 à 4 m de diamètre, le tube d'acier qui forme
l'enveloppe du four est renforcé par une structure métallique autoporteuse. L'intérieur du
tube en acier est garni d'un béton réfractaire. En tête de four 20, un ensemble de 4 bruleurs
20 de faible puissance permet le chauffage du four sur les premiers mètres/centimètres. Les
catalyseurs sont introduits par une goulotte 25 au milieu des bruleurs. Le four tubulaire est
installé avec une pente de quelques pourcents par rapport à l'horizontale. La pente est
définie par la différence de longueur entre les pieds 31 et 32 de support du four. Le four
peut être mis en rotation alternative autour d'un axe de rotation 80. Les dispositifs 30
25 assurent la rotation alternative du four autour de l'axe 80. La pluralité de catalyseurs est
chargée par l'entrée 20, via la goulotte 25. La pluralité de catalyseurs est déposée sur le
fond du four et recouvre en mode de fonctionnement stationnaire l'ensemble des bouchons
poreux 55 par lesquels sont introduits de l'oxygène dont le débit est régulé par des
variateurs (non représentés sur le schéma). Par « fonctionnement stationnaire », on entend
30 lorsque le four oscille avec un angle tel que les bouchons poreux sont toujours recouverts
par une épaisseur de grains de catalyseurs.

L'avancement des catalyseurs est régulé d'une part par l'inclinaison combinée à
la rotation alternative du four et d'autre part par les barrages 52, 54 freinant leur
avancement. Les catalyseurs sont décarbonisés dans la première zone 10 puis grillés ou
35 régénérés (désulfurés) dans la deuxième zone 50 puis déchargés par la sortie 40, par
l'orifice de déchargement 60.

REVENDICATIONS

1. Four industriel (1) pour le grillage ou la régénération de catalyseurs pétroliers usagés contenant du soufre et du carbone, caractérisé en ce qu'il comprend :
5 une entrée (20) de catalyseurs sous forme d'une pluralité de solides usagés, appelés catalyseurs usagés, et une sortie (40) des catalyseurs sous forme d'une pluralité de solides grillés ou régénérés, appelés catalyseurs grillés ou régénérés, après désulfuration par réaction exothermique en présence d'oxygène ;
un dispositif de mise en mouvement (30) des catalyseurs le long du fond du four (1)
10 pour les faire circuler de l'entrée (20) vers la sortie (40) du four (1) ;
une première zone (10) à proximité de l'entrée (20) du four (1) décarbonisant les catalyseurs usagés pour fournir des catalyseurs décarbonisés, suivie
d'une deuxième zone (50) localisée entre la première zone (10) et la sortie (40) du four (1), ladite deuxième zone (50) comprenant une pluralité de dispositifs
15 d'introduction d'oxygène (55) répartis sur la longueur de la deuxième zone (50) et mettant en contact les catalyseurs décarbonisés avec l'oxygène introduit,
ladite deuxième zone (50) comprenant également un ou plusieurs variateurs du débit de l'oxygène introduit en fonction de la température des catalyseurs en mouvement dans la deuxième zone (50), ladite deuxième zone (50) désulfurant les
20 catalyseurs décarbonisés pour fournir des catalyseurs grillés ou régénérés ; et
un dispositif d'évacuation (60) des catalyseurs grillés ou régénérés en sortie du four (1).
2. Four (1), selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dispositif de mise en
25 mouvement (30) consiste en un dispositif d'inclinaison (31,32) et de rotation (30) alternative du fond du four (1) sur lequel sont disposés les catalyseurs, créant ainsi une inclinaison et une rotation alternative des première (10) et deuxième zones (50).
3. Four (1), selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'inclinaison de la première
30 zone (10) est différente, et de préférence plus inclinée, que la deuxième zone (50).
4. Four (1), selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la première zone (10) ne comprend pas de dispositif d'introduction d'oxygène.

5. Four (1), selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la deuxième zone (50) comprend plusieurs zones d'injection d'oxygène indépendantes.

5

6. Four (1), selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dispositif d'introduction d'oxygène (55) comprend des bouchons poreux sur lesquels circulent les catalyseurs, l'oxygène étant introduit par circulation au travers desdits bouchons poreux.

10

7. Four (1), selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les gaz situés dans la partie supérieure du four (1) ont une température comprise entre 800 et 900°C, ce par quoi les gaz de procédé subissent une post-combustion.

15

8. Four (1), selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est à chauffage direct, par exemple le four est un four tubulaire garni d'un revêtement réfractaire et chauffé par au moins un brûleur, ou il est à chauffage indirect, par exemple le four est un four tubulaire à chauffage électrique.

20

9. Procédé de grillage ou de régénération de catalyseurs, caractérisé en ce qu'il comprend :

l'introduction dans une entrée (20) d'un four (1), de préférence un four (1) tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, de catalyseurs contenant du soufre et du carbone et étant sous forme d'une pluralité de solides usagés, appelés catalyseurs usagés ;

25

la mise en mouvement des catalyseurs le long du fond du four (1) pour les faire circuler de l'entrée (20) vers une sortie (40) du four (1) ;

30

la décarbonisation des catalyseurs usagés dans une première zone (10) à proximité de l'entrée (20) du four (1) pour fournir des catalyseurs décarbonisés, suivie de la désulfuration des catalyseurs décarbonisés pour fournir des catalyseurs grillés ou régénérés, la désulfuration étant mise en œuvre dans une deuxième zone (50) localisée entre la première zone (10) et la sortie (40) du four (1), ladite deuxième zone (50) comprenant une pluralité de dispositifs d'introduction d'oxygène (55) répartis sur la longueur de la deuxième zone (50) et mettant en contact les catalyseurs décarbonisés avec l'oxygène introduit,

35

20

la désulfuration étant contrôlée par la variation du débit d'oxygène dans ladite deuxième zone (50) par un ou plusieurs variateurs du débit de l'oxygène introduit en fonction de la température des catalyseurs en mouvement dans la deuxième zone (50) ; et

5 l'évacuation des catalyseurs grillés ou régénérés par un dispositif d'évacuation (60) en sortie (40) du four (1).

10. Procédé, selon l'une quelconque la revendication 9, caractérisé en ce que la
10 température des catalyseurs est inférieure à 600 °C dans la deuxième zone (50).

10

11. Procédé, selon l'une quelconque des revendications 9 à 10, caractérisé en ce que
dans la deuxième zone (50), les catalyseurs forment un lit de catalyseurs recouvrant
l'ensemble des dispositifs d'introduction de l'oxygène (55).

15

12. Procédé, selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce qu'il
s'agit d'un procédé de grillage ou de régénération de catalyseurs pétroliers usagés,
par exemple avantageusement d'hydrodésulfuration, par exemple de type HDS
et/ou RDS / VRDS.

20

13. Procédé, selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, dans lequel aucun sel
alcalin n'est ajouté.

25

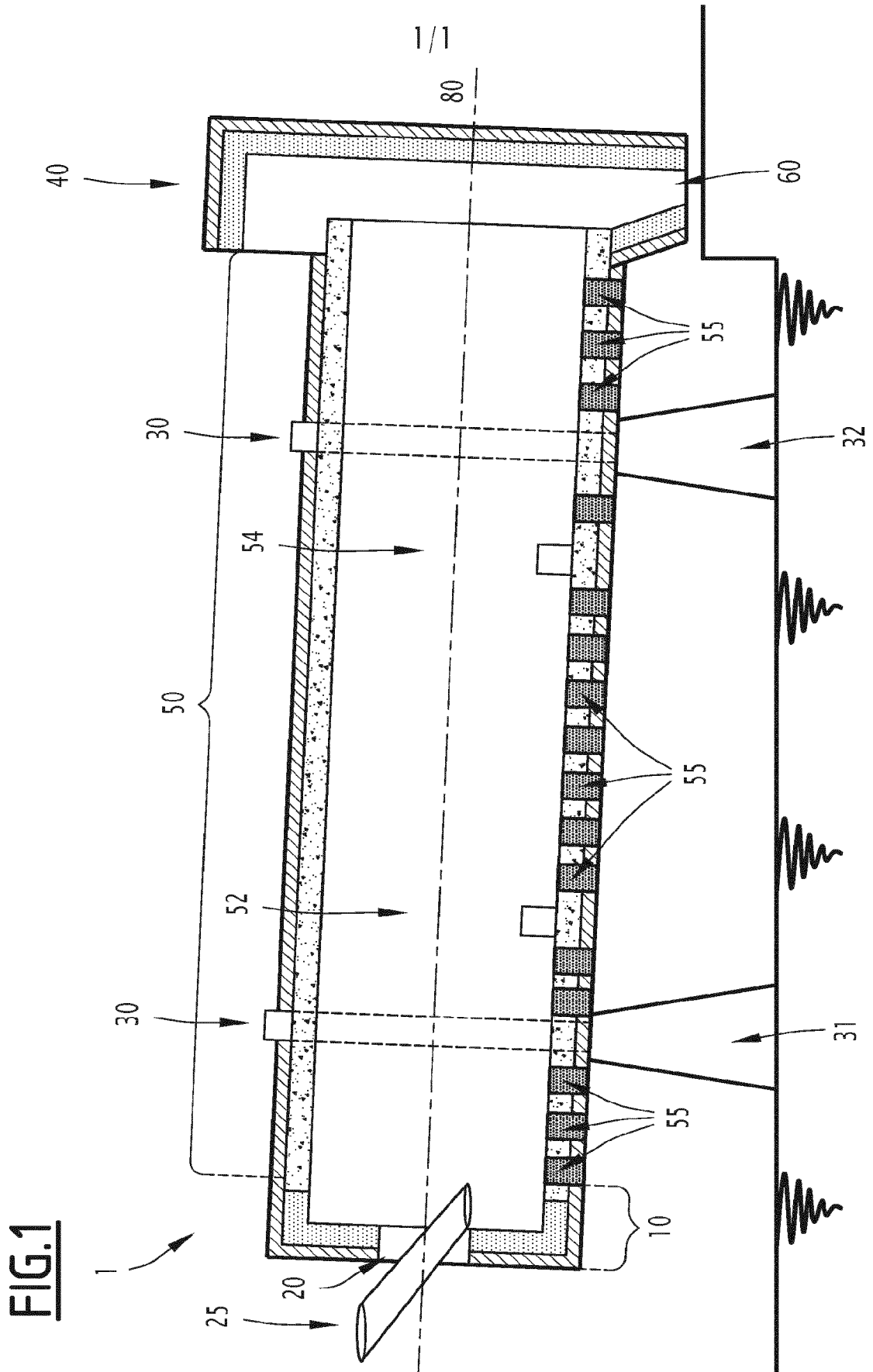


FIG. 1

