



VALORISATION DU CATALYSEUR Ni-Cr UTILISE POUR L'HYDROGENATION DU PHENOLE ♦

Lăcrămioara Istrati^{1*}, Lucian Gavrilă¹, Maria Harja²,
Gabriela Ciobanu², Marius Ciocan¹

¹ *Université de Bacau; Département de Génie Chimique et Alimentaire;
157 Calea Marasesti, 600115 Bacau, Roumanie*

² *Université « Gheorghe Asachi », Faculté d'Ingénierie Chimique,
71 Bd. Mangeron, Iasi, Roumanie*

*Correspondance: lacraistrati04@yahoo.com

Abstract: The elaboration of metal recovery technologies from used catalysts has the following purposes: reintroduction of valuable products in the economic circuit, depollution, reduction of the specific consumption and cost. The paper presents researches concerning finding a way to recover Ni and Cr from used catalyst Ni-Cr/Al₂O₃.

Keywords: *nickel, chrome, spent catalysts, recovery industrial wastes, phenol hydrogenation.*

Résumé: L'élaboration des technologies de récupération des métaux à partir des catalyseurs usés a comme but : la réintroduction dans le circuit économique aux produits valorisables; dépollution; la réduction de la consommation spécifique et du prix de coût des produits obtenus. L'ouvrage présente les recherches concernant l'élaboration d'un procédé de récupération de Ni et du Cr d'au niveau de catalyseur usé Ni-Cr/Al₂O₃.

♦ Paper presented at **COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée**, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

Mots clés: *nickel, chrome, catalyseur usé, valorisation des déchets industrielles, hydrogénation du phénol.*

INTRODUCTION

Les déchets industrielles, parmi les quels on a aussi les catalyseurs usés, peuvent être une source avec une haute concentration de matières premières, leur contenu en métal utile dépassant souvent le contenu des minéraux pauvres en métal ou des celles qui ont une composition complexe [1, 2].

L'élaboration des technologies de récupération des métaux à partir catalyseurs usés a comme but :

- la réintroduction dans le circuit économique aux produits valorisables ;
- dépollution ;
- la réduction de la consommation spécifique et du prix de coût des produits obtenus.

La littérature de spécialité consultée présente nombreuses variantes de récupération de Ni d'au niveau de différentiels catalyseurs usés mais il présente pas les procédées parmi les quels on peut récupérer tant le Ni que le Cr [3 - 5].

La plus grande partie des méthodes de récupération des métaux à partir des catalyseurs usés sur un support d'alumine on a comme base l'extraction acide [6, 7].

Concernent l'extraction acide du Cr on a pas beaucoup des donnés dans la littérature mais il y a la description des procédés de récupération du Ni, à partir catalyseurs usés, par attaque acide, quand on valorise aussi le support d'alumine.

Un des procédés d'extraction de Ni et d'Al par attaque acide utilise une solution d'acide azotique ou/et chlorhydrique et l'ébullition avec reflux pendant 8 à 10 heures pour la solubilisation du Ni, Ca, Al, Mg ; après ça on traite la solution avec ammoniacque pour précipiter l'alumine et complexer le Ni, Ca, Mg suivi par le barbotage de CO₂ pour précipiter le Ca et le Mg, en restant en solution le Ni qui précipite à 105°C, par réaction avec NaOH, sur la forme Ni(OH)₂.

Un autre procédé de récupération du Ni des catalyseurs usé utilise l'extraction sélective sur forme d'amino-complexes, avec l'obtention des sels de nickel [8].

Utilisant une solution extractive d'ammoniacque - acide azotique en rapport molaire 6/2 à une température de 70°C on extrait sélectivement le nickel sur la forme de l'amine complexe [Ni(NH₃)₆](NO₃)₂ les autres composants des catalyseurs (oxyde d'aluminium, le calcium, les impuretés) en restant sur la phase solide.

La solution d'amine complexe obtenue après la filtration est utilisé pour précipiter le Ni avec NaOH technique 15% sur la forme d'hydroxyde de nickel Ni(OH)₂. Le nickel obtenu est traité avec HCl ou H₂SO₄ en obtenant la chlorure ou le sulfate de nickel [9].

L'ouvrage présente les recherches concernant l'élaboration d'un procédé de récupération du Ni et du Cr de catalyseurs usés Ni-Cr utilisés à l'hydrogénation du phénol.

MATERIAUX ET METHODES

Le catalyseur usé Ni-Cr/Al₂O₃ résulte par la technologie de fabrication de la ε – caprolactame par le processus d'hydrogénation du phénol.

La composition chimique d'un échantillon moyen de catalyseur usée utilisé est présentée dans le tableau 1.

Les travaux effectués ont eu les objectifs :

- l'élaboration d'un procédé de valorisation du catalyseur usé qui va permettre la récupération des ces deux composants utiles, le nickel et le chrome ;
- le choix d'une méthode d'extraction qui va permettre tant la solubilisation du Ni et du Cr avec un bon rendement moyen que une facile usinage des solutions obtenues ;
- l'obtention des produits finaux d'haute pureté ;

Tableau 1. *Composition chimique du catalyseur usé Ni-Cr/Al₂O₃*

No.	Composant	Valeur (%)
1.	Ni	40,86
2.	Cr	16,86
3.	Al ₂ O ₃	21,82
4.	Fe ₂ O ₃	2,5
5.	Pertes à calcination	17,94

Après les travaux préliminaires de laboratoire on a choisi comme variante d'extraction l'extraction acide même si elle impose les étapes préliminaires de purification parce que le catalyseur est chargé avec de restes organiques qui empêchent l'extraction sélective. Les analyses du catalyseur usé et des produits obtenues sur chaque phase ont été effectuées en conformité avec les normes de travail.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les recherches effectuées on conduit à l'obtention d'un procédé de récupération du nickel et du chrome sur la forme de sels, la technologie en ayant les phases : solubilisation acide du catalyseur usé; précipitation du Cr, Fe et Al d'au niveau de la solution obtenue après l'extraction ; obtention de Ni(OH)₂ ; obtention de l'azotate de nickel Ni(NO₃)₂·6H₂O ; obtention des sels de chrome : Cr(NO₃)₂·7H₂O et Cr(SO₄)₃·2H₂O .

Le schéma du flux technologique de récupération du nickel et du chrome d'au niveau de catalyseur usé est présenté dans la figure 1.

Solubilisation acide du catalyseur usé

L'extraction du Ni et du Cr de catalyseur use on réalise avec une solution de HNO₃ 47% à une température de 70°C, temps de 4 heures. Après l'activité expérimentale on peut tirer la conclusion qu'il est nécessaire un excès de 5% HNO₃.

Précipitation du Cr, Fe et Al d'au niveau de la solution obtenue après l'extraction

La suspension obtenue après l'extraction est soumise a la filtration pour éliminer le catalyseur non-reactionne.

La solution obtenue après la filtration est traitée avec une solution d' NH_4OH de concentration 12,5 % dans le but de précipiter le Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} jusqu'à l'atteinte de la valeur $\text{pH} = 9$. La précipitation se réalise sur une agitation à la température de 60-70 °C. Pour éliminer le Ni contenu dans le précipité celle-ci on lave avec une solution de NH_4HCO_3 10%.

Après la précipitation on résulète une suspension qui est soumise à la filtration en résultant une solution du complexe de Ni, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ et un précipité qui contient les hydroxydes de Cr, Al et Fe.

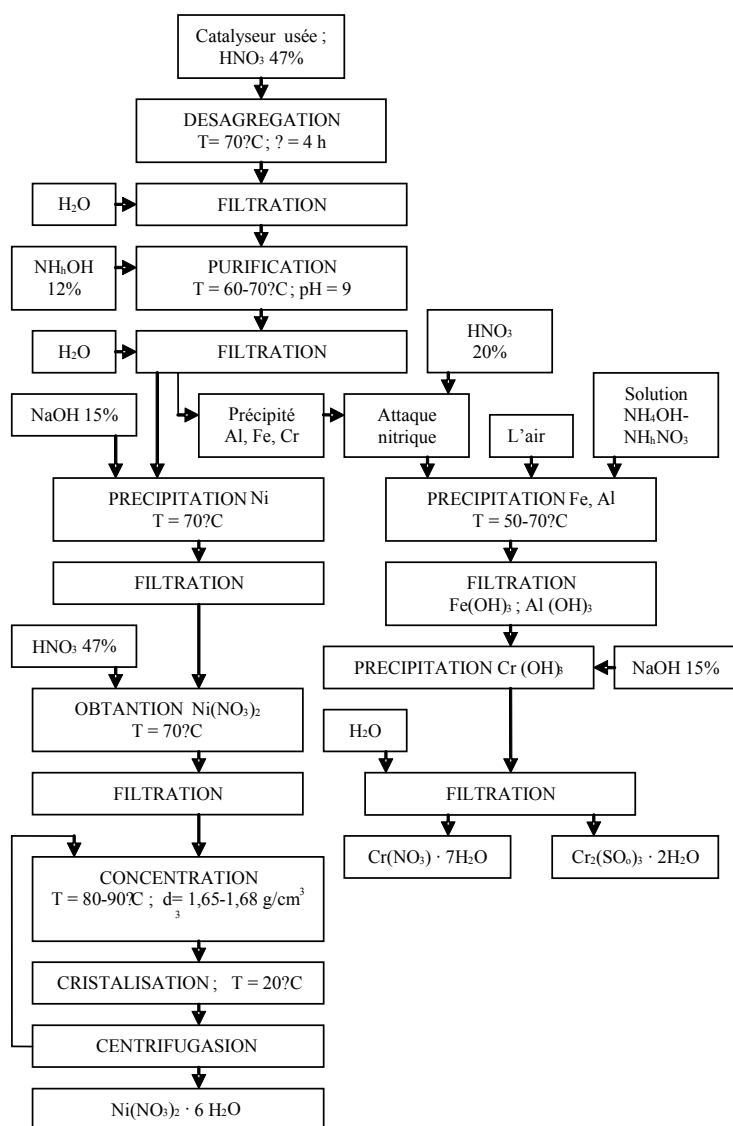


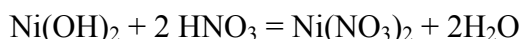
Figure 1. Schéma du flux technologique de récupération du nickel et du chrome d'au niveau de catalyseur usé

Obtention de Ni(OH)_2

La solution du complexe de Ni est traitée avec une solution de NaOH 15%, à 70 °C, sur agitation, quand a lieu la précipitation de Ni(OH)_2 . Après le fin de la précipitation de Ni(OH)_2 on cesse l'agitation et la suspension obtenue est soumise à l'opération de filtration. Le filtrat est usiné dans le but de la récupération de l'ammoniacale et le précipité est soumis au lavage avec répétition jusqu'au écartement des ions de Na^+ et NH_4^+ .

Obtention de l'azotate de nickel $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le précipité Ni(OH)_2 est traité avec une solution d' HNO_3 47 % dans un environnement de réaction prévu avec agitation. La neutralisation de Ni(OH)_2 a lieu en conformité la réaction:



Dans cette phase il est importante à suivre la valeur de pH; l'acide azotique on ajoute jusqu'au pH = 5,5.

La solution de $\text{Ni(NO}_3)_2$ se concentre par évaporation jusqu'au densité de 1,65 - 1,68 g/cm^3 , à une température de 80-90 °C. La solution concentre est soumise à cristallisation par refroidissement à 20 °C quand cristallise le $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Les cristaux obtenues on sépare par centrifugation. La pureté de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est de 98,5 %. Les indicateurs de qualité de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sont présentes dans le tableau 2.

Tableau 2. Indicateurs de qualité de $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

No.	Composant	Valeur (%)
1.	$\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98,5
2.	Fe	-
3.	Al	-
4.	Na	0,004
5.	NH_4^+	0,002
6.	humidité	1,49
7.	Cr	-

Obtention des sels de chrome : $\text{Cr(NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cr(SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le précipitât qui contient les sels du Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} se solubilise avec une solution d' HNO_3 20%. Après la solubilisation la solution obtenue se traite avec une solution ammoniacale d'azotate d'ammonium qui contient 8-12 % NH_3 , par rapport à la quantité initiale de solution. Le traitement a lieu à 50-70 °C avec barbotage de l'air. La suspension obtenue après la filtration, qui contient le chrome sur la forme de complexe, se traite avec NaOH 15 % pour précipiter le Cr(OH)_3 . Le Cr(OH)_3 obtenu est utilisé à l'obtention des sels de chrome $\text{Cr(NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Cr(SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

CONCLUSIONS

Par l'analyse des résultats obtenus on peut avoir les conclusions :

On a élaboré un procédé de récupération du nickel et du chrome de catalyseur usé Ni-Cr/Al₂O₃, le processus de récupération ayant les phases :

- la solubilisation avec HNO₃ 47% de catalyseur usé à 70 °C, pour 4 heures ;
- la séparation du Cr, Fe et Al de solution obtenue ;
- l'obtention de Ni(NO₃)₂ 6H₂O ;
- l'obtention des sels de Cr : Cr(NO₃)₃ 7H₂O, Cr₂(SO₄)₃ 2H₂O.

Le rendement de récupération de Ni est de 80% et celle du Cr c'est d'a peu près 70%.

L'azotate de nickel obtenu a les indices de qualité : 98,5 % Ni(NO₃)₂ 6H₂O, 0,004 % Na, 0,002 % NH₄⁺, 1,49 % humidité.

Le procédé de récupération élaborée présente les caractéristiques :

- il permet l'obtention de l'azotate de nickel d'haute pureté (utilisé pour la préparation de nouveaux catalyseurs ou comme réactif) ;
- il réalise la récupération des deux métaux déficitaires ;
- par la valorisation de ces déchets on empêche la pollution du sol et des eaux en métaux et substances organiques.

BIBLIOGRAPHIE

1. Florescu, M.,: *Revista de chimie*, **1997**, 28 (1), p. 7.
2. Tocaci, L., Guran, M.: *Mineralurgie*, vol. **2**, Editura Tehnica, Bucuresti, **1988**.
3. Chaudhary, A.: *Heavy metal in environment. Part I*, **1993**, p 137-150.
4. Loboiko, A.: *Recovering nickel from spent catalyst*, **1983**, p 14-33.
5. Sinka, G., Vigvari, M.: Recovery of Ni from spent catalyst, *Hung. Teljes HU* **46**, **2005**, p 556.
6. Istrati, L.: *Thèse doctorale*, Université Gh. Asachi, Iasi, **2000**.
7. Istrati, L., Ciobanu, G., Balasanian, I., Harja, M., Ciocan, M., Gavrilă, L. : *Actes du troisième Colloque Franco-roumain de Chimie Appliquée* (Gavrilă, L., Finaru, A., Grandclaude, P. – éditeurs), Ed. Alma Mater Bacau, Ed. Tehnica-Info, Chisinau, **2004**, p.420.
8. Brooks, C.S. : Recovery of non-ferrous metals from spent catalysts, *Recycling of metals and engineered materials*, (D.L. Stewart, J.C. Daley, R.L. Stephens – editors), **2000**, p 741.
9. Wang, M. : Recovery of V, Mo, Ni, Co from spent catalyst : a new processing plant in China, *Recycling of metals and engineered materials*, (D.L. Stewart, J.C. Daley, R.L. Stephens – editors), **2000**, p 781.
10. Pumnea, C. : *Tehnici speciale de analiza fizico-chimica a materialelor metalice*, Editura Tehnica, Bucuresti, **1988**.