

Recyclage des métaux dans les catalyseurs de raffinage:

Thierry Gauthier, Elsa Jolimaitre, D.Chiche et W.Weiss
IFP Energies nouvelles, Lyon

E-mail: thierry.gauthier@ifpen.fr

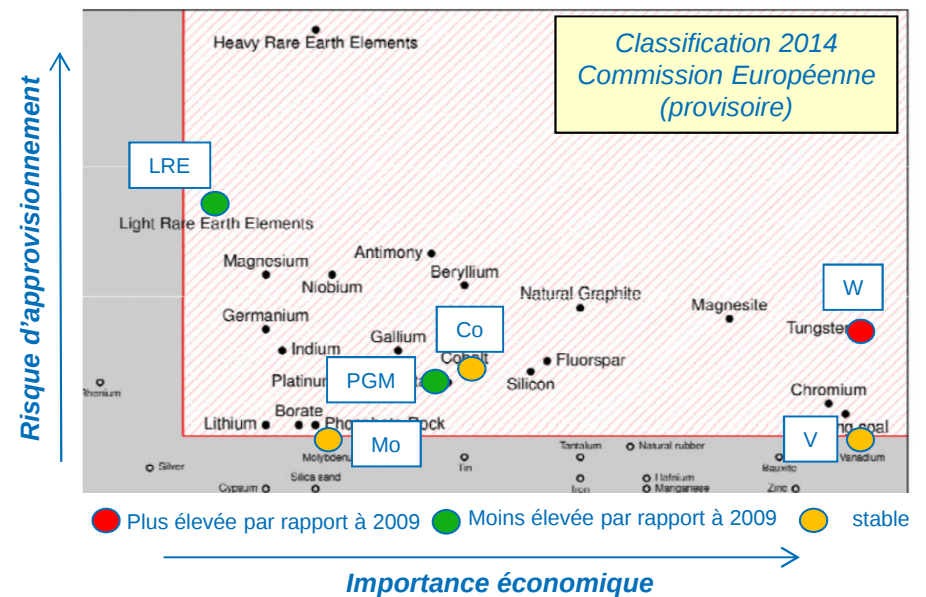
« Procédés hydrométallurgiques pour la récupération
et le recyclage des métaux », Nancy 12 juillet 2016





Introduction: les ressources critiques

- De nombreuses études stratégiques réalisées ces dernières années
 - Instances politiques (Commission Européenne 2009/2014, USA, France → COMES...)
 - Entreprises (Toyota, Renault, Orange, Total...)
- La préoccupation: évaluer les risques d'approvisionnement en fonction de l'importance économique de la ressource considérée
- Exemple de facteurs d'analyse
 - Disponibilité/ localisation des ressources
 - Situation géopolitique dans les zones de production
 - Dépendance de coproduction (ex Cu/Mo)
 - Sécurité et environnement
 - Voies de recyclage existantes
 - Taille et croissance des marchés
 - Usages concurrents et émergents



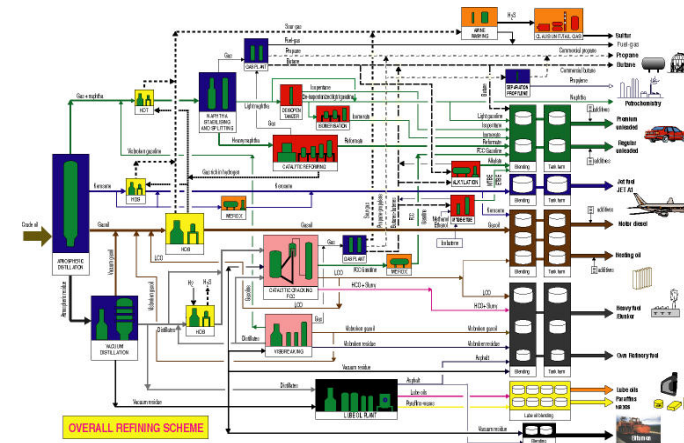
Parmi les ressources considérées comme critiques, plusieurs éléments sont très utilisés dans la catalyse en raffinage



Le raffinage et les catalyseurs

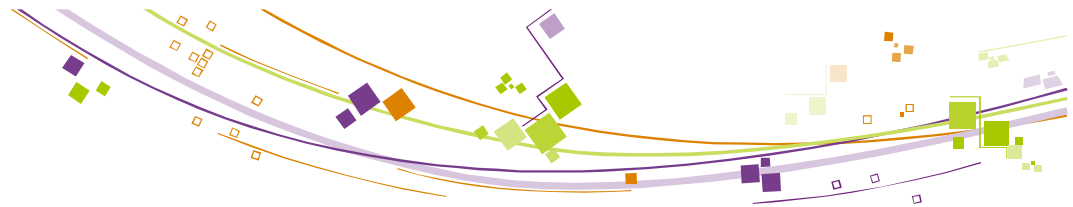
■ Le raffinage

- Environ 635 raffineries dans le monde
- Capacité mondiale installée de 90 MBD
- Un enchainement optimisé de procédés
*séparation / conversion / transformation
thermiques / catalytique*



■ Les catalyseurs

- Un volume de 800-900 kt/an / un marché de 6000-7000 M\$/an
- Objectif: craquage, hydrotraitement, reforming / isomérisation...
- Une multitude de catalyseurs (mise en forme et composition variable)
 - métaux précieux (Pt, Pd...)
 - métaux intermédiaires (Ni, Co, Mo, W...)
 - terres rares (LaO_3 ...)
 - zéolithes
 - supports (alumine...)



Classification des catalyseurs

3 familles, en considérant

- les volumes
- la valeur des éléments constituant les catalyseurs

1. Catas avec métaux nobles (Pt, Pd..)

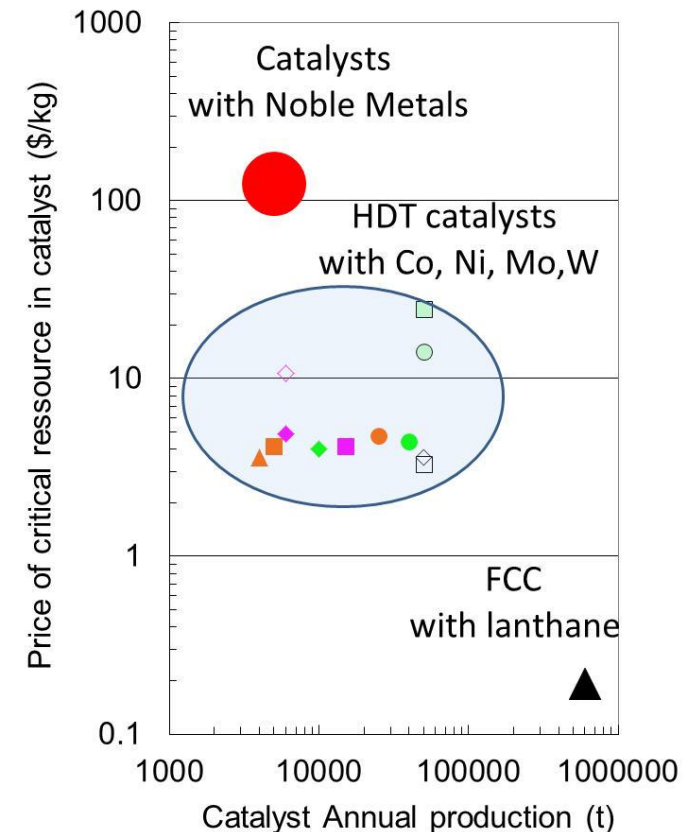
- Essentiellement les catalyseurs de reforming
- Valeur élevée > 100 \$/kg
 - Les métaux précieux sont gérés par le raffineur
 - Une récupération des métaux précieux est réalisée en fin de vie

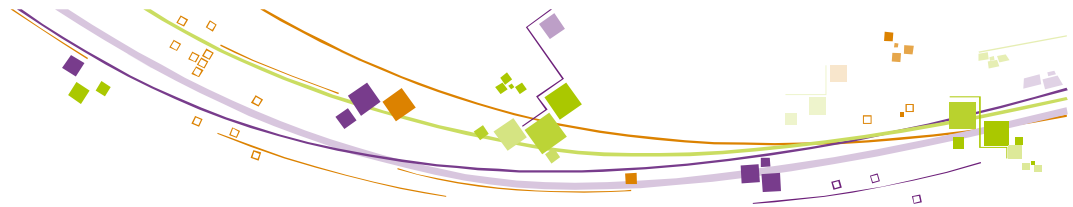
2. Catas avec métaux intermédiaires (Ni, Co, Mo, W)

- Catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage
- volumes et valeurs intermédiaire (3-10\$/kg)
- Les catalyseurs sont régénérés
- Les métaux sont valorisés en fin de vie du catalyseur

3. Catas de FCC

- Très gros volume mais valeur faible (< 1\$/kg)
- À base de **zéolithe (Y, ZSM5)** et d'alumine
- Contient des **terres rares** (La- 10% de production mondiale de terres rares)





Catalyseurs avec métaux nobles

- Le reforming catalytique de l'essence
 - Améliore l'indice d'octane des essences (et produit de l'H₂)
 - Le catalyseur contient environ 0.3wt% de Pt → valeur élevée > 100\$/kg
- La catalyse représente environ 7% de la consommation des PGMs

	price	World production from mines	World Use	Automotive catalytic converters	Catalysis	Electronics WEEE
	\$/kg	T/year	T/year	T/year	T/year	T/year
Pt	50000	200	262	97	22	6
Pd	23000	210	300	217	17	
Rh	33000	25	32	25	2	
recycling rate				35-45%	90%	0-10%

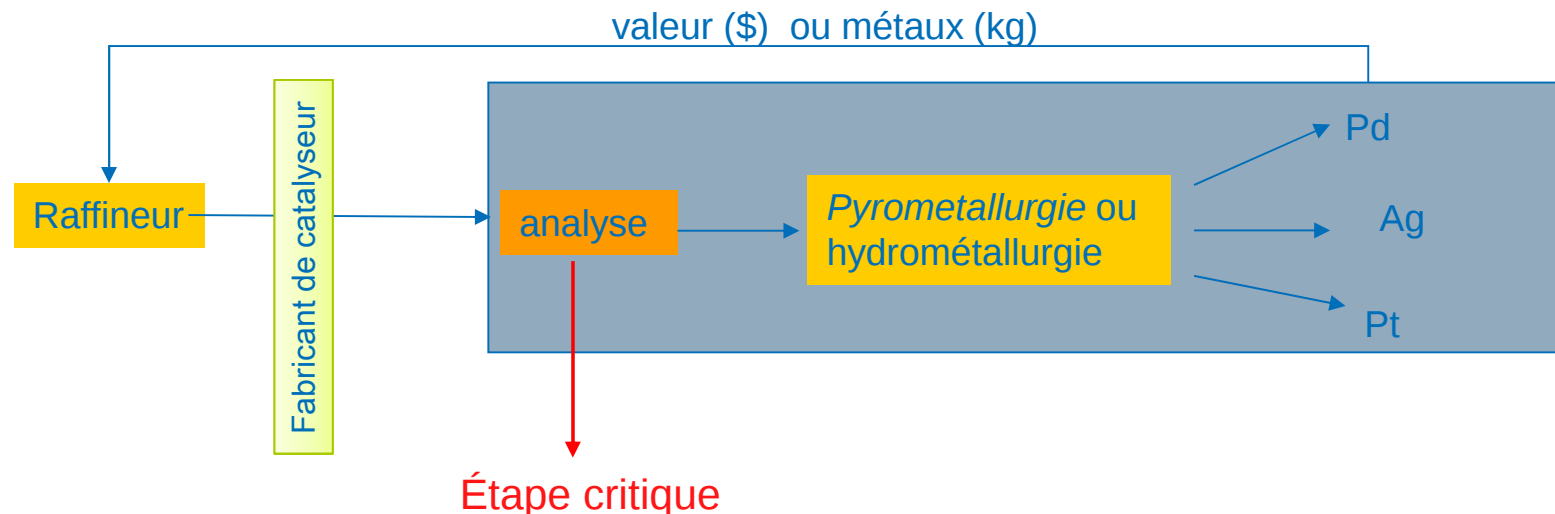
- Taux de récupération très élevé en catalyse (>90%)
- Pas de soucis de tri ou de collecte

Contrairement aux pots catalytiques par exemple, un procédé de raffinage est une source massive, concentrée, connue et maîtrisée)



Cycle de vie des catalyseurs avec métaux nobles

- Une forte valeur à gérée,
 - 30 t cata reforming (0.3 % Pt) → 90 kg ≈ 2.4 M€ aujourd'hui (4.5M€ en 2011)
un écart de 5% lié à la collecte, à l'échantillonnage ou à l'analyse → 120 k€
- Les métaux précieux sont la propriété des raffineurs



De nombreuses entreprises recyclent les métaux précieux des catalyseurs
 Umicore, BASF, Johnson Matthey
 Heraeus (Ger) , NE Chemcat, Tanaka (Jp)
 Kaida (Cn)

Catalyseurs avec métaux intermédiaires

■ Hydrotraitement / hydrocraquage / Hydroconversion

- Désulfuration, hydrogénation, craquage
- De nombreux procédés différents sur les différents flux (essence, diesel, VGO, résidu)
- Catalyseurs supportés (Ni, Co, Mo, W)
- Sur résidu, les catalyseurs captent Ni et V

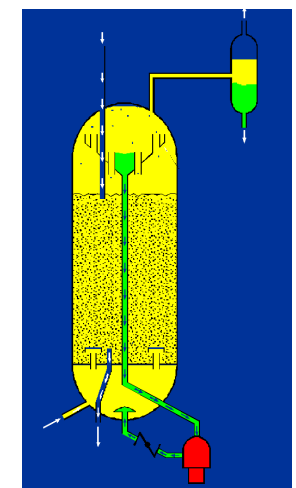
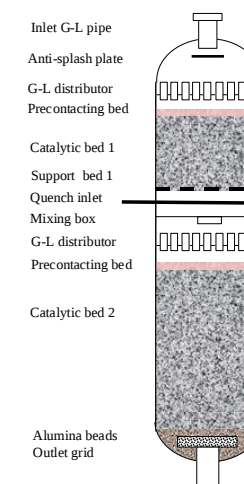
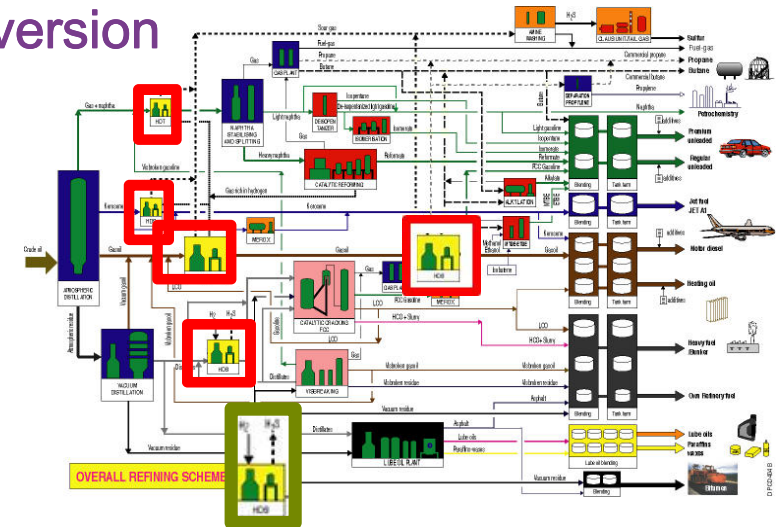
■ Conditions opératoires / mise en oeuvre

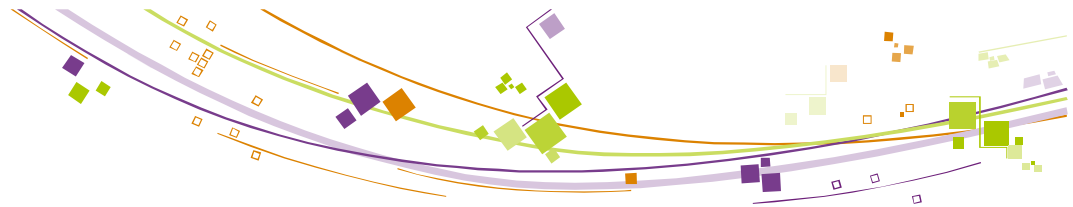
- Procédés opérant sous forte PPH2
- Mise en œuvre en lit fixe ou en lit bouillonnant
- Désactivation par formation de coke ou dépôt de métaux

→ Une durée de vie variable (fonction des coupes traitées)

→ Régénération possible pour éliminer le coke

	cycle length year	life time year
gasoline	2-4	4-10
gasole	1-2	2-6
Resid	0,25-1	0,25-1



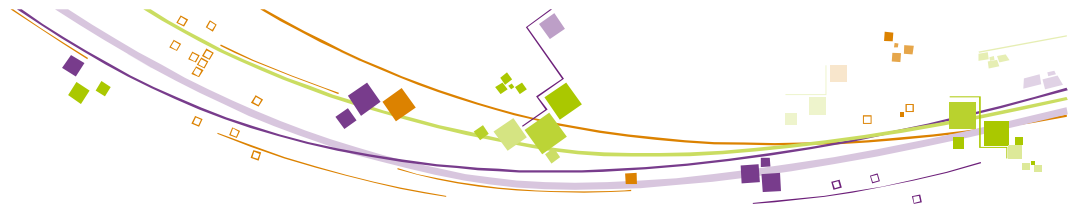


Utilisation des métaux intermédiaires dans les catalyseurs

- Estimation basée, procédé par procédé, sur les volumes de catalyseurs et les compositions moyennes

	Production mondiale (t) 2009 2010	Usage dans les catas en raffinage (t)	%
Co	80 000	1500 t	1.9
Ni	1 800 000	4100 t	0.2
Mo	220 000	16500 t	7.5
W	60 000	1900 t	3.2
V (dépôt)	60 000	15000 t	25

- Les catalyseurs d'HDT utilisent une part faible mais significative de la production annuelle de Mo / W / Co
- La récupération de Vanadium sur les catalyseurs représente une part significative de la production mondiale de vanadium



Criticité des métaux intermédiaires

Criticité décroissante →

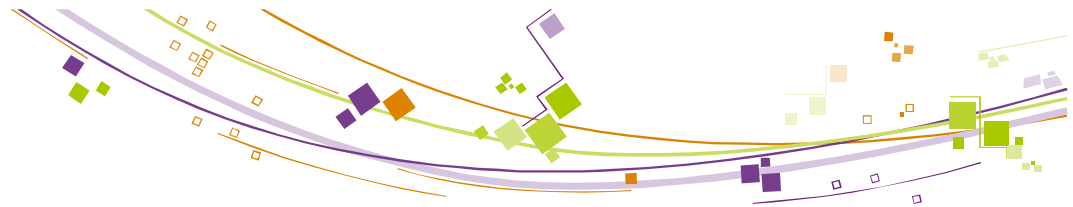
	Cobalt	Tungsten	Molybdenum	Nickel	Vanadium
World production	76 kt (2008) 90 kt (2011)	60 kt (2009) 71 kt (2011)	230 kt (2010)	1800 kt (2011)	55 kt (2008)
Estimated reserves	90 years	50 years	42 years	?	234 years
Production location	51% Congo 12% Zambia 7% China 7% Russia 5% Australia	85% China 4% Russia 3% Canada	43% China 27% USA 13% Chile 7% Peru 3% Mexico	15% Russia 15% Philippines 15% Indonesia 11% Canada 10% Australia 8% New Caledonia	36% South Africa 36% China 36% Russia
Use	Alloys (34%), batteries, pigments, catalysis, magnets	Alloys (75%), filaments, catalysis / chemistry	Alloys (80%) catalysis, Chemistry	Alloys (90%), catalysis, batteries, electronics	Alloys (94%), catalysis / Chemistry, pigments
specificities	production in unstable areas, most refining in China	most production located in China	46% of production related to copper production		
Recycling rate in 2009	35%	34%	21%	?	50%

→ il faut aussi considérer la criticité HSE

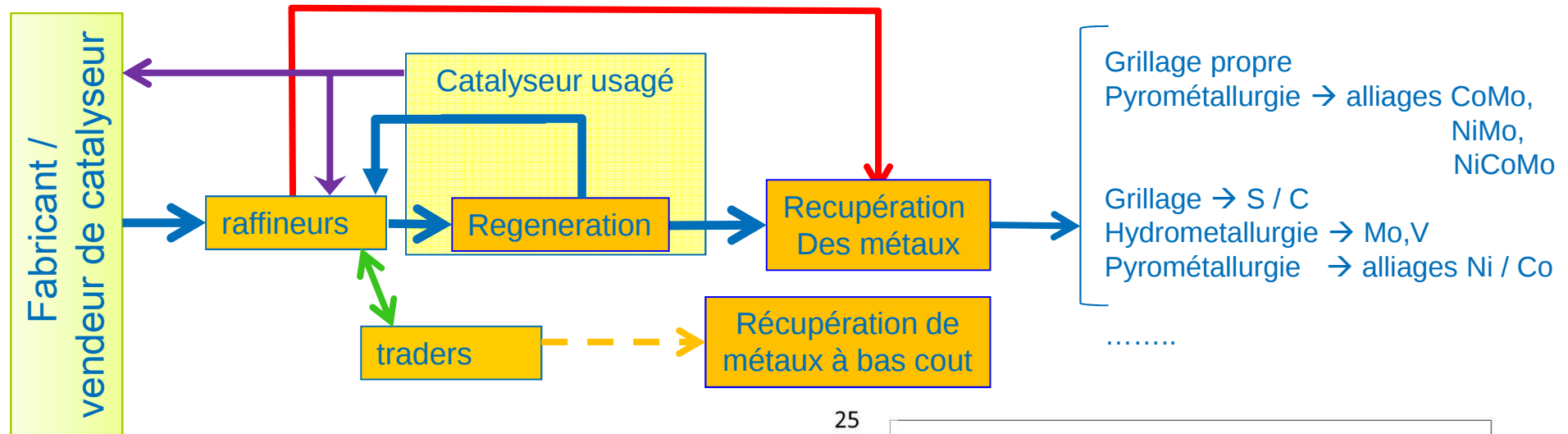
- Les sels de Cobalt et de Nickel sont problématiques, mais sans équivalents

→ Attention aux nouveaux développements

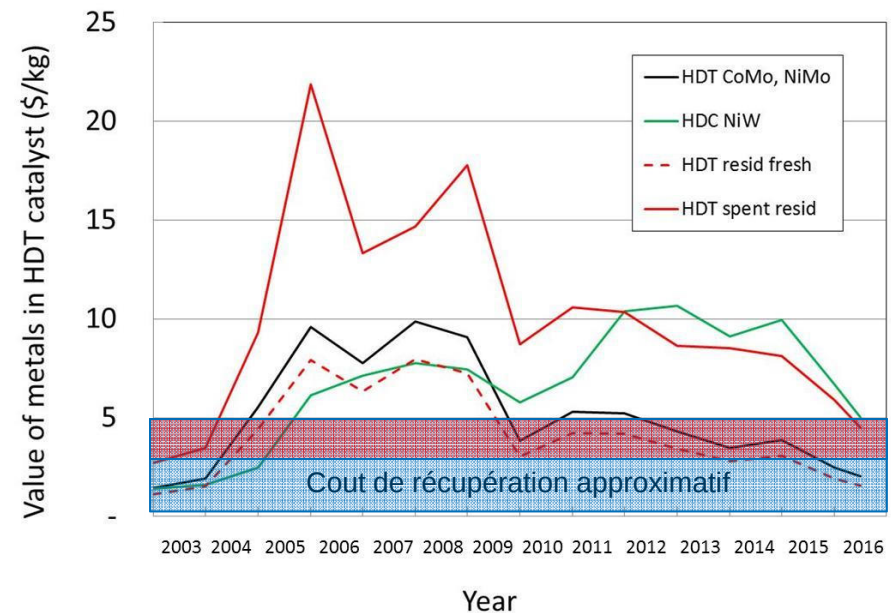
10 unités FT BTL + 10 unités FT GTL → doublement de la consommation de Co



Cycle de vie des catalyseurs d'hydrotraitement



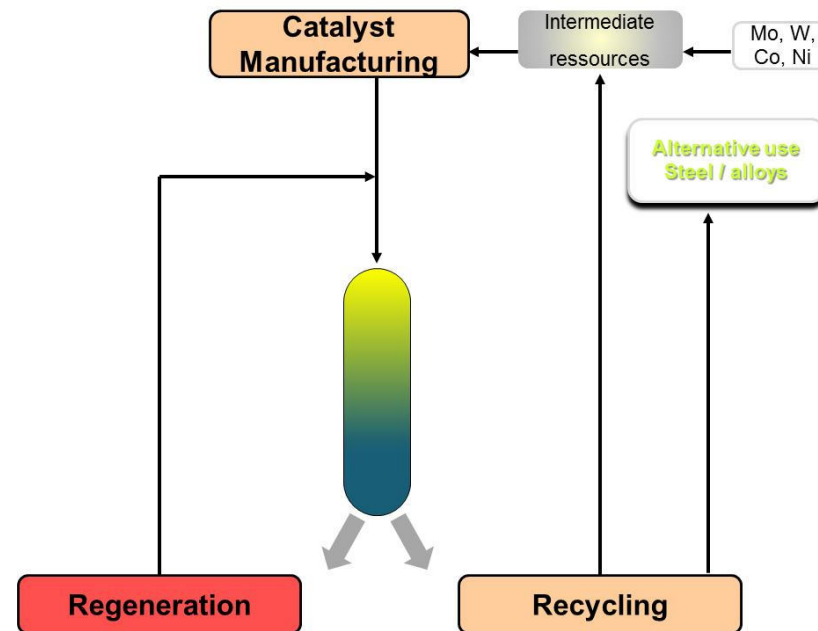
- Le processus de récupération est sensible au prix des métaux (coût de récupération de 2-5 \$/kg)





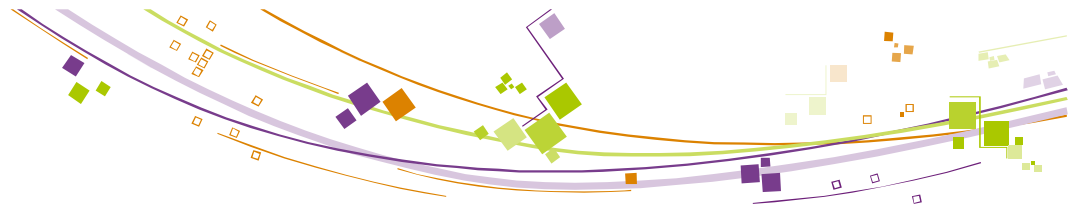
Une optimisation du cycle de vie des catalyseurs

Maximiser l'usage des catalyseurs



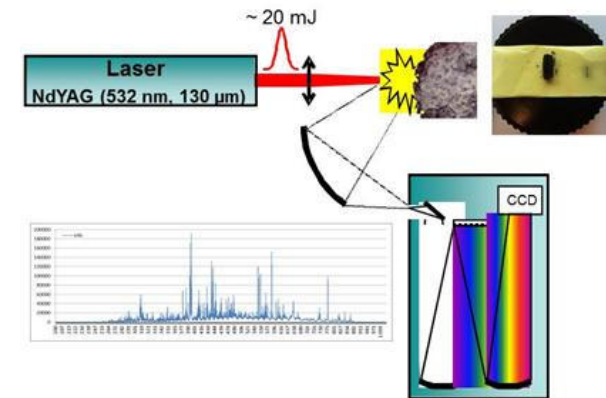
Tri des catalyseurs après chaque cycle
Régénération ou recyclage matière en fonction des teneurs en contaminants

→ Un nouveau besoin : le tri grain à grain compositionnel des catalyseurs



Le projet Trisur: tri grain à grain de catalyseur

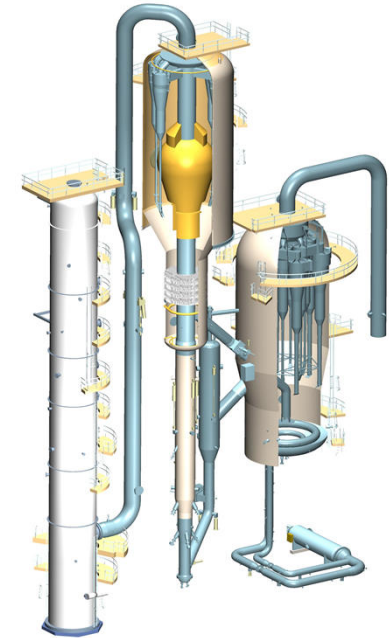
- Projet Lauréat du CMI conduit par Eurecat avec IFPEN et le CNRS (ISA)
- Faisabilité conduite en 2014-2015
- Combine le LIBS et le tri de solides ultra rapide
- Objectif :
 - Maximiser l'utilisation des catalyseurs en fonction du degré de contamination
 - Favoriser le recyclage par le tri compositionnel
- Résultat :
 - Faisabilité analytique démontrée dans de nombreux cas
 - Challenge : tri ultra-rapide ((1kHz) de petits solides (mm)
 - Des développements de techniques de tri sont nécessaires
 - La technique est sans doute applicable à d'autres domaines



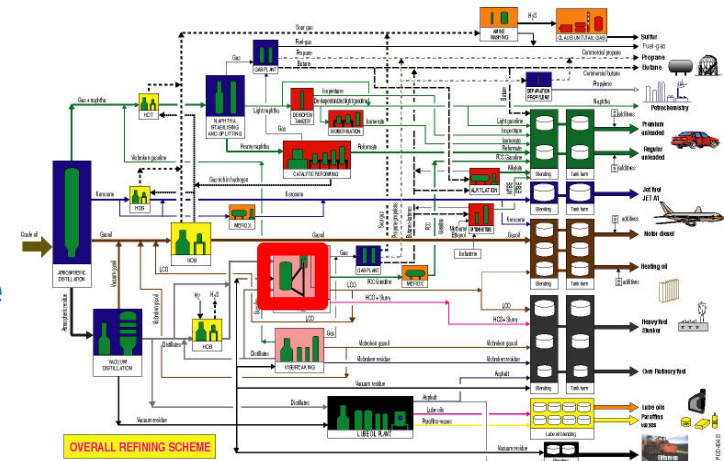


Catalyseur de FCC

- Le FCC est le principal procédé de conversion en raffinage
- Plus de 400 unités (25% de la production pétrolière)
- Procédé en lit fluidisé avec régénération et ajout de catalyseur en continu
 - Un énorme marché de catalyseur
 - Désactivation rapide
 - Dépôt de métaux



- Marché catalyseur FCC > 700 kt , > 2 000 M\$ (2014)
- Catalyseur = poudre 70 µm
zéolithe USY / alumine
- La zéolithe est stabilisée avec des terres rares
 - effet capital : stabilisation hydrothermale, acidité
 - teneur en terres rares = 1-3% (La, ce)



RE terres rares légères

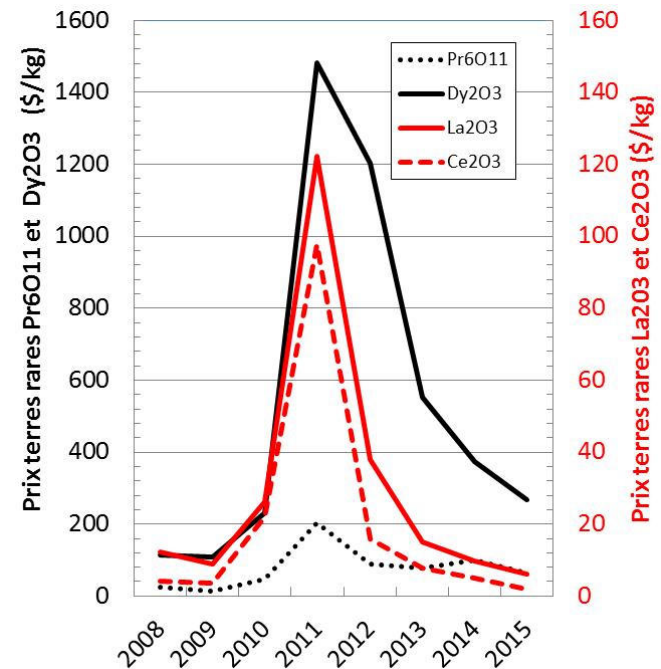
Prix Fob China
 1/7/2013 (\$/kg oxyde)

	7	7	113	80		1025	950	541						
Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb
	-----LRE-----					-----HRE-----								

ex argiles spécifiques chinois Xenotime, Fergusonite, Eudialite

- Des reserves abondantes (>100 Mt)
- Une crise récente 2011-2012 de nouveaux projets miniers
- Les tensions ne sont pas sur La/ Ce

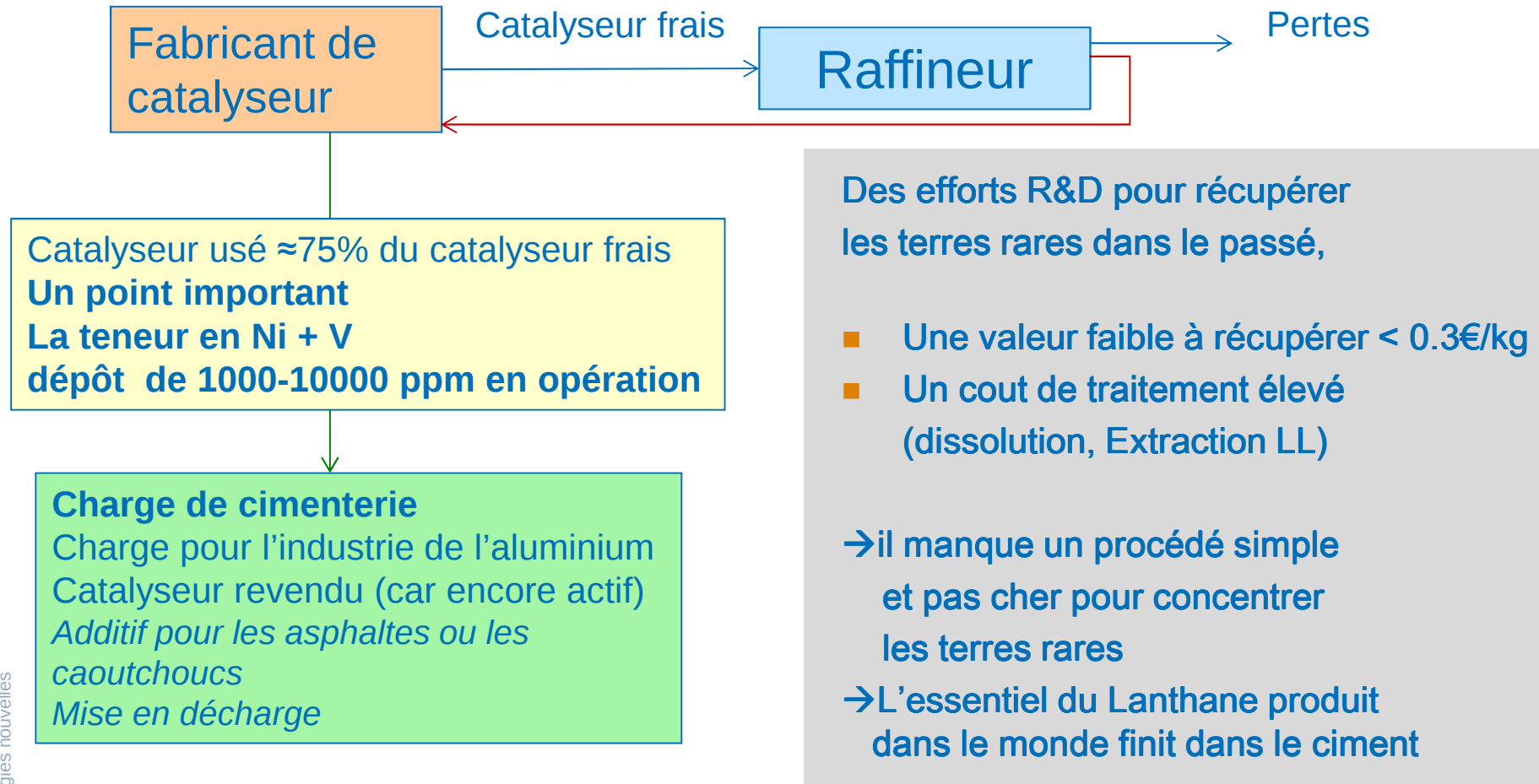
Rare Earths Properties	Applications Markets	Light RE				Heavy RE							Prod 2012	Value 2012 (%)
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy				
						Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y			
Magnetics	Magnets >Cars >Electronics >Wind turbine	<u>Nd</u> , Pr				<u>Dy</u> , Tb							22 kt	36%
Electric H2 storage	NiMH Batteries >Electronics, cars	<u>La</u> , Ce, Pr, Nd											20 kt	14%
Catalysis	Cars depollution	<u>Ce</u> , La, Nd											8 kt	7%
Catalysis	Petrochemical industry	<u>La</u> , Ce, Pr, Nd											12 kt	
Luminescence phosphors	Lighting TV –Display	<u>La</u> , <u>Ce</u>				<u>Eu</u> , <u>Tb</u> , <u>Y</u>							9 kt	31%
Polishing Powders	Glass – Flat screens – eChips	<u>Ce</u> , La, Pr											19 kt	4%
Dielectric	Electronic (Capacitors)	<u>Nd</u>				<u>Gd</u> , <u>Dy</u> , <u>Y</u>								
NMR shift	MRI					<u>Gd</u>								
Neutron absorption	Nuclear energy					<u>Gd</u>								



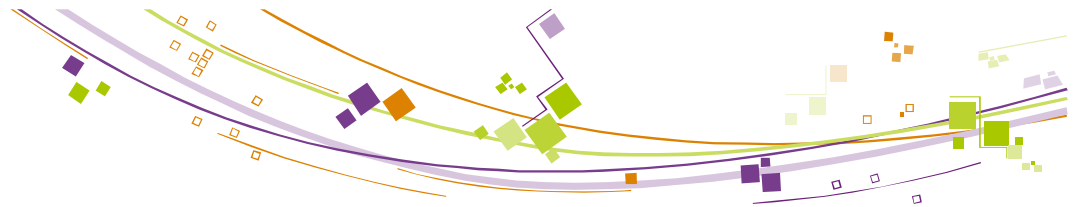
$La = 10\$/kg \rightarrow 0.1-0.3 \text{ €/kg cata FCC}$



Cycle de vie des catalyseurs de FCC



Suite à la dernière crise des terres rares, les vendeurs de catalyseur ont cherché des substituts aux ReY, car le FCC est un procédé stratégique pour produire l'essence



Conclusion

- Les catalyseurs usés forment un gisement intéressant de métaux facile à capter (en comparaison avec les filières de consommation)
- Les catalyseurs usés contiennent une part significative de ressources critiques
- Des solutions existent pour récupérer et valoriser ces éléments, mais elles ne sont pas toujours viables économiquement
- La valeur des métaux à récupérer est essentielle pour comprendre et développer des filières de fin de vie pour les catalyseurs
- Une seconde vie comme produit dérivé (alliage, additif d'asphalte....) est souvent le bon compromis pour valoriser à moindre coût