

Recuperação de Metais Contidos em Catalisadores Exauridos.

Flávio de Almeida Lemos

Bolsista Capacitação Institucional, D.Sc.

Ivan Ondino de Carvalho Masson

Orientador, Engenheiro Químico, D. Sc.

Resumo

Os catalisadores esgotados proveniente das operações do refino de petróleo são classificados pela norma ABNT NBR 10004 de 2004 como resíduos inflamáveis e tóxicos. Atualmente são geradas cerca de 40.000 toneladas/ano de catalisador esgotados no país, sendo que aproximadamente 60% deste material é co-processado pela indústria do cimento. Apesar de ser um procedimento ser ambientalmente aceito, não permite a recuperação de metais com elevados valores agregados. O presente trabalho tem por objetivo principal a recuperação de lantânio, cério, vanádio e níquel contidos em catalisadores esgotados empregando as técnicas de lixiviação atmosférica, lixiviação ácida sob pressão e extração por solvente. Resultados preliminares mostraram extrações de 77% e 55% de lantânio e cério, respectivamente, empregando a rota de lixiviação clorídrica atmosférica e quase a totalidade do níquel e vanádio contido no catalisador exaurido, quando utilizado o processo de lixiviação sulfúrica sob pressão.

1. Introdução

Os catalisadores utilizados no processo de craqueamento catalítico apresentam-se sob a forma de microesferas de 60 μm de diâmetro, sendo que uma de suas funções é remover metais presentes na carga de alimentação, tais como níquel e vanádio (Pereira, 2009). No decorrer da operação a eficiência do catalisador é reduzida gradativamente diminuída devido a uma série de fatores, tais como a abrasão, acúmulo de coque nos sítios catalíticos, deposição de metais, desativação por metais e a desativação térmica do catalisador (Corradi, 2008).

Nas unidades de craqueamento o catalisador exaurido é regenerado numa faixa de temperatura entre 680 a 750 $^{\circ}\text{C}$, sendo que após cada etapa, parte do catalisador exaurido é substituída por quantidades equivalentes de catalisador fresco (Faustino, 2011).

O catalisador exaurido removido do processo pode ser considerado um material pozolânico, devido aos elevados teores de alumina e sílica, e desta forma, é co-processado na indústria do cimento. Apesar de ser uma prática ambientalmente aceita, uma quantidade significativa de metais com elevado valor não é recuperada.

Considerando os dados apresentados no estudo desenvolvido por Corradi (2008), onde foi descrito que das 40.000 toneladas de catalisadores exauridos gerados anualmente no país, cerca de 25.000 são encaminhadas para as cimenteiras, pode-se verificar que perda de metais é significativa como pode ser visto nos dados contidos na Tabela 1. Cabe salientar, os teores médios dos metais contidos citados nesta Tabela se referem ao catalisador utilizado para o presente estudo.

Tabela 1. Massa de metal descartada no co-processamento e preço médio dos principais metais contidos no catalisador exaurido

Metal	Massa Descartada (t)	Preço (U\$)
Vanádio	228	396.142,00
Lantânio	767	22.578,00
Níquel	285	16.654,00
Cério	120	34.068,00

Fonte: www.metalprice.com

Em recente trabalho desenvolvido por Nascimento e Soares (2011) no estudo de extração desses referidos metais, verificou-se que as melhores eficiências de extração foram obtidas quando empregados os ácidos minerais (clorídrico, sulfúrico e fosfórico) como agente lixiviante.

2. Objetivos

O principal objetivo do presente estudo é recuperar os metais contidos nos catalisadores (lantânio, cério, níquel, vanádio e alumínio) empregando as técnicas de lixiviação ácida (sulfúrica e clorídrica) e extração por solvente. Tendo como objetivos secundários o estudo da viabilidade de produção de policloreto de alumínio (PAC) e o emprego do resíduo da lixiviação como carga para indústria de cimento.

3. Material e Métodos

Em decorrência de tornar o meio reacional mais oxidante, os ensaios de lixiviação atmosférica foram conduzidos em uma célula Denver, adaptada para as condições dos experimentos. O reator empregado foi um reator kettle acoplado a um condensador. O aquecimento e controle da temperatura das suspensões foram realizados por uma chapa de aquecimento marca IKA, modelo HS7. O aparato empregado nestes ensaios pode ser visto na Figura 1.

Para os ensaios de lixiviação sob pressão foi utilizado uma autoclave de titânio, juntamente com um controlador de temperatura e agitação, da marca Parr modelo 4848.

Todos os reagentes analíticos empregados nos experimentos apresentavam elevado grau de pureza, sendo a determinação das massas realizadas em balança analítica da marca Bel Equipamentos.



Figura 1: Célula Denver modificada empregada nos ensaios de lixiviação atmosférica.

4. Resultados e Discussão

Na Figura 2 pode ser vista a análise granulométrica do catalisador exaurido, indicando um $d_{0,5}$ de 98 μm . Para as próximas etapas do presente estudo, um dos pontos a serem pesquisados é a influência da granulometria na extração dos metais contidos no material.

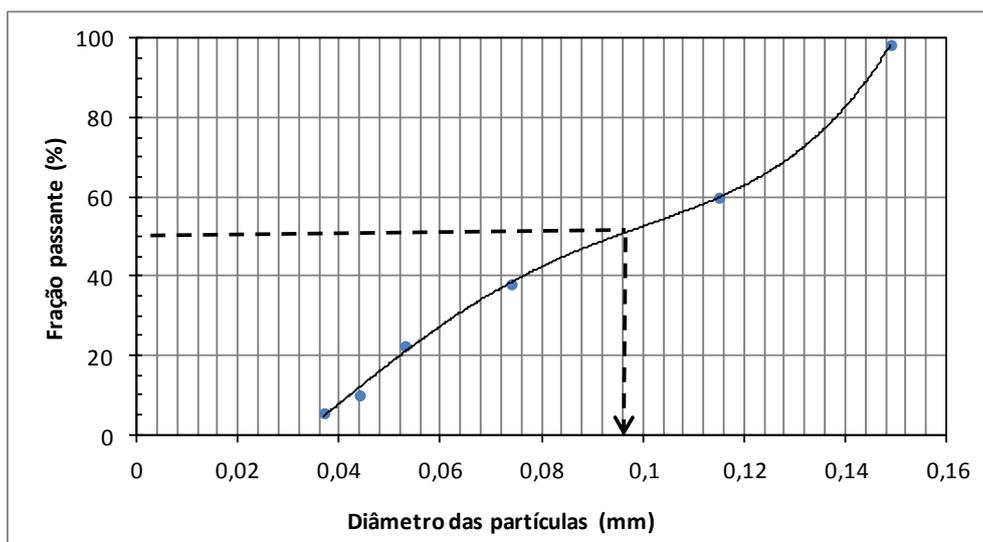


Figura 2: Análise granulométrica do catalisador exaurido.

Na Tabela 2 podem ser vistos os teores dos óxidos dos metais por micro análise obtidas por energia dispersiva na região de raio-X (EDS), para o catalisador exaurido e para os resíduos das lixiviações clorídricas e sulfúricas.

Tabela 2: Teores dos metais expressos em óxidos contidos no catalisador exaurido e nos resíduos de lixiviação.

Elementos (%)	Catalisador exaurido	Lixiviação Clorídrica 90°C	Lixiviação sulfúrica 250°C	
			4h	8h
Al ₂ O ₃	46,55	39,72	36,48	32,64
SiO ₂	44,04	54,35	16,11	23,91
V ₂ O ₅	1,63	1,22	0,26	0
La ₂ O ₃	3,6	0,92	4,16	3,57
P ₂ O ₅	1,37	0,86	0	0
CeO ₂	0,59	0,3	0,67	0,57
NiO	1,45	1,68	0	0,27
FeO	0,93	0,94	0,78	0,75
SO ₃	-	-	41,54	38,28

A partir dos dados apresentados acima foram calculadas as eficiências de extração dos diferentes metais. Como pode ser vista na Tabela 3, a lixiviação clorídrica foi mais seletiva para a extração de lantânio e cério, enquanto que a lixiviação sulfúrica para níquel e vanádio.

Tabela 3: Eficiências de extração dos diferentes metais empregando lixiviação clorídrica e sulfúrica.

Elementos	Lixiviação Clorídrica 90°C	Lixiviação sulfúrica 250°C	
		4h	8h
Al ₂ O ₃	23,77	13,68	37,29
SiO ₂	0,00	59,71	51,45
V ₂ O ₅	33,14	82,43	100,00
La ₂ O ₃	77,17	0,00	11,31
P ₂ O ₅	43,92	100,00	100,00
CeO ₂	54,58	0,00	13,60
NiO	0,00	100,00	83,35
FeO	9,70	7,62	27,88
SO ₃	0,00	0,00	0,00

Na Figura 3 podem ser vistas as imagens de microscopia eletrônica de varredura para o catalisador exaurido e para os resíduos de lixiviação clorídrica e sulfúrica. Um dos pontos evidentes é a ruptura das esferas com a elevação do tempo de reação e o emprego de pressões mais elevadas.

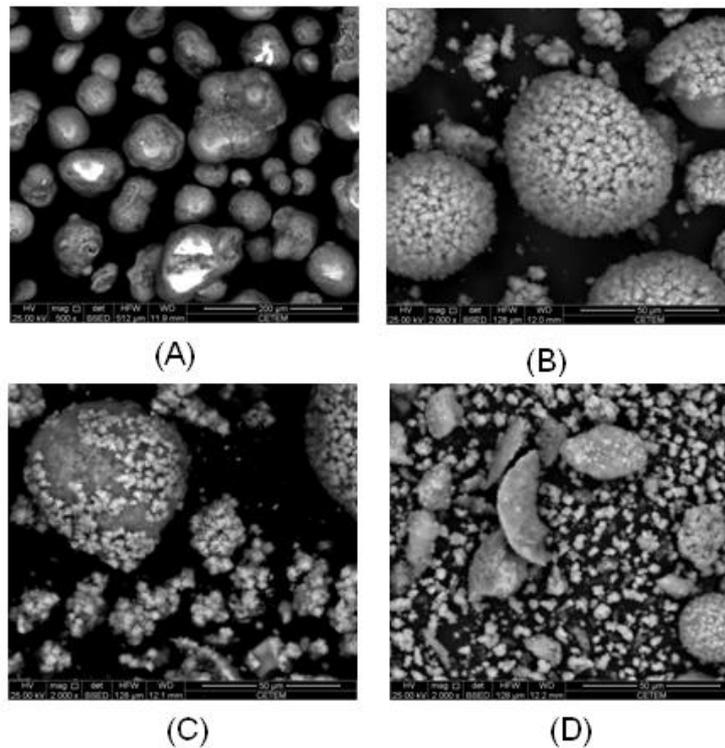


Figura 3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida em modo de elétrons secundários para a catalisador exaurido (A), resíduo de lixiviação clorídrica (B) e resíduos de lixiviação sulfúrica com tempo de reação de 4 (C) e 8 (D) horas, respectivamente.

A partir dos dados preliminares obtidos foi proposta uma rota para recuperação dos metais contidos nos catalisadores exauridos. Inicialmente o material deverá ser submetido a uma lixiviação clorídrica, preferencialmente a pressão atmosférica, visando à extração de lantânio e cério. A purificação do licor gerado nessa primeira etapa seria realizada por extração por solvente, com a possibilidade de utilizar o cloreto de alumínio para produção de policloreto de alumínio (PAC).

O resíduo da lixiviação clorídrica, após lavagem, deverá ser submetido a uma lixiviação sulfúrica para recuperação do vanádio e níquel, sendo a purificação do licor realizada por extração por solvente, empregando inicialmente o extratante Cyanex 272®, reagente largamente empregado na produção de níquel eletrolítico.

Na última etapa do presente estudo pretende-se verificar se o catalisador exaurido, ainda apresentará as suas propriedades pozolânicas, após os tratamentos aos quais foi submetido, podendo assim ser incorporado como carga na indústria do cimento. O fluxograma simplificado do processo proposto pode ser visto na Figura 4.

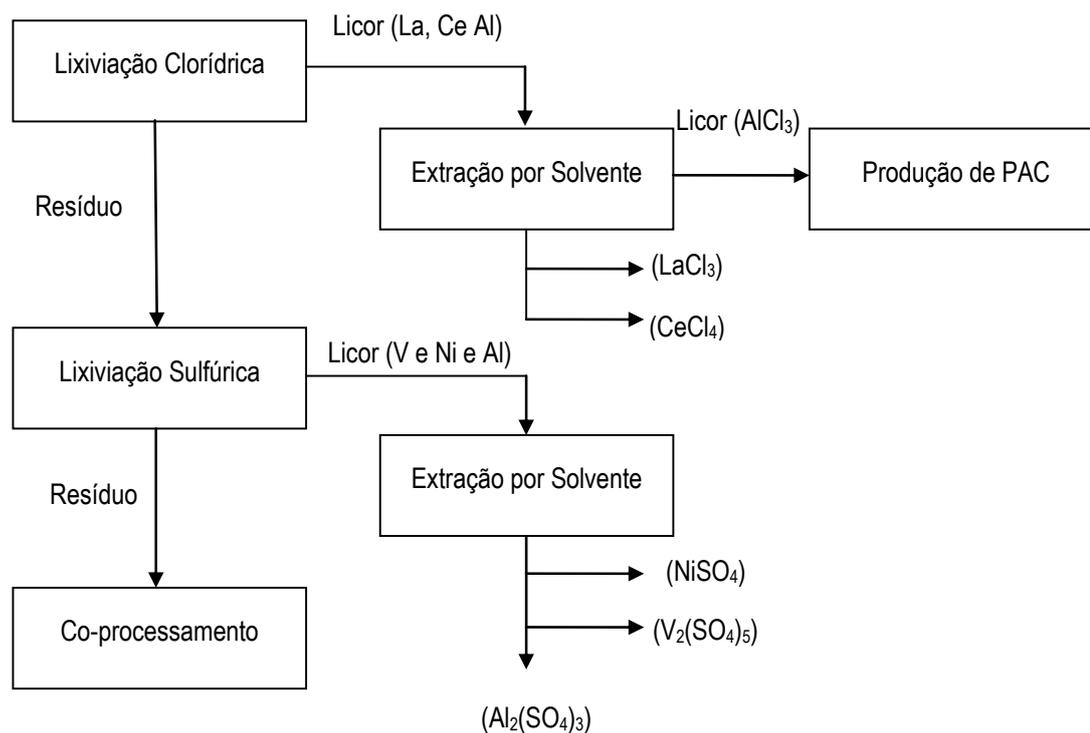


Figura 4: Fluxograma simplificado da rota proposta para recuperação de metais contidos em catalisadores esgotados.

5. Conclusão

A Tabela 1 mostra que as massas de metais contidas no catalisador exaurido de craqueamento catalítico são significativas e justificam o desenvolvimento do presente estudo.

Os ensaios preliminares mostraram que a lixiviação clorídrica é mais seletiva para o lantânio e cério, enquanto que a lixiviação sulfúrica para o níquel e vanádio.

6. Agradecimentos

Agradeço a todo o corpo técnico do Serviço de Tecnologias Limpas (SETL) em especial ao meu orientador Ivan Ondino de Carvalho Masson e ao CNPQ pela concessão da bolsa.

7. Referências Bibliográficas

- CORRADI, S.R. **Ecoeficiência na Indústria de Petróleo: O Estudo do Craqueamento Catalítico na Petrobras**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Escola Brasileira de Administração Pública e Empresas – Fundação Getúlio Vargas.
- FAUSTINO, R. G. **Produção de Argamassas de Cimento com Incorporação de um Resíduo da Refinação de Petróleo**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Área Departamental de Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa (Portugal).
- NASCIMENTO, M., SOARES, P.S.M. **Desenvolvimento de Processos para Recuperação de Metais a partir de Fontes Secundárias – Testes Exploratórios para Recuperação de Valores Metálicos de Catalisadores Esgotados**. 2011. Relatório Interno – Centro de Tecnologia Mineral.