

Estudo da lixiviação ácida de catalisador de craqueamento catalítico desativado para remoção de lantânio

Evaluation of electrochemical extraction of metals in deactivated catalytic cracking catalyst

DOI:10.34117/bjdv8n7-236

Recebimento dos originais: 23/05/2022

Aceitação para publicação: 30/06/2022

Valentina de Melo Cezar de Araujo

Engenharia Química

Instituição: Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Endereço: Rua XV de Novembro, 1299, Centro, Curitiba - PR, CEP: 80060-000

E-mail: valentinacezar@ufpr.br

Renata Bachmann Guimarães Valt

Engenharia Mecânica

Instituição: Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Endereço: Rua XV de Novembro, 1299, Centro, Curitiba - PR, CEP: 80060-000

E-mail: renatavalt@gmail.com

Maria José Jerônimo de Santana Ponte

Engenharia Mecânica

Instituição: Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Endereço: Rua XV de Novembro, 1299, Centro, Curitiba - PR, CEP: 80060-000

E-mail: mponete@ufpr.br

Haroldo de Araújo Ponte

Engenharia Química

Instituição: Universidade Federal do Paraná (UFPR)

Endereço: Rua XV de Novembro, 1299, Centro, Curitiba - PR, CEP: 80060-000

E-mail: hponte@ufpr.br

RESUMO

Este estudo avaliou a lixiviação ácida convencional e lixiviações ácidas associadas a peróxido de hidrogênio e micro-ondas, visando maior recuperação de lantânio de catalisador desativado utilizado em craqueamento catalítico fluidizado de petróleo. Os resultados indicaram que a utilização de micro-ondas promoveu uma recuperação de lantânio 74,8% superior quando comparada à lixiviação ácida simples, e 41,3% superior à lixiviação associada ao peróxido de hidrogênio.

Palavras-chave: catalisador desativado, lixiviação ácida, micro-ondas, peróxido de hidrogênio, lantânio.

ABSTRACT

This study evaluated conventional acid leaching and acid leaching associated with hydrogen peroxide and microwave, aiming at greater recovery of lanthanum from a

deactivated catalyst used in fluidized catalytic oil cracking. The results indicated that the use of microwaves promoted a recovery of lanthanum 74.8% higher when compared to simple acid leaching, and 41.3% higher than leaching associated with hydrogen peroxide.

Keywords: deactivated catalyst, acid leaching, microwave, hydrogen peroxide, lanthanum.

1 INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é o sistema mais empregado entre os vários tipos de craqueamento existentes, utilizando calor, pressão e catalisadores como agentes no fracionamento da mistura de hidrocarbonetos (Szklo & Uller, 2008). De acordo com Afonso et al. (2004), Akcil et al. (2015) e Vogt e Weckhuysen (2015), a produção anual mundial desses catalisadores é de aproximadamente 840 mil toneladas.

A seção de conversão do FCC, onde ocorrem as reações, é versátil e pode gerar diferentes produtos de acordo com as condições operacionais que forem utilizadas. Por outro lado, também é capaz de maximizar o rendimento de produção de nafta craqueada ou óleo leve (LCO) quando os preços da gasolina e do diesel estão favoráveis no mercado. Devido à sua alta flexibilidade, unidades de FCC costumam operar em sua máxima capacidade (Almeida & Secchi, 2011).

O principal elemento responsável pela atividade do catalisador é a zeólita, que possui, em muitos casos, metais de terras raras em sua estrutura. Esses metais oferecem maior estabilidade estrutural à zeólita, aumentando seu tempo de vida útil e incrementando sua acidez, conferindo-lhe maior atividade. Os elementos de terras raras mais comumente usados para esse fim, no Brasil, são lantânio e cério (Busca et al., 2014; Guisnet, 2004; Souza-Aguiar, Trigueiro & Zotin, 2013).

Conforme o craqueamento do petróleo transcorre, devido às severas condições de processo e contaminação da carga, os catalisadores perdem sua atividade para o craqueamento ao longo do tempo e são descartados em aterros Classe I ou encaminhados para co-processamento em fornos de cimento. Durante seu ciclo de vida, um catalisador sólido pode ser desativado por diversas causas. Um fenômeno típico que causa essa desativação é a deposição de produtos orgânicos que torna os sítios ativos progressivamente inacessíveis. Nesses casos, a funcionalidade é restaurada por calcinação do catalisador desativado através de condições apropriadas. Em outros casos, a desativação ocorre por envenenamento dos sítios ativos por elementos presentes em traços na corrente de alimentação ou pela modificação da estrutura local dos sítios em si,

induzida pelas condições de reação e/ou regeneração (Busca et al., 2014; Guisnet, 2004; Szklo & Uller, 2008; Valt et al., 2015).

A recuperação dos metais presentes nesses catalisadores desativados se propõe a reduzir a toxicidade do resíduo e apresentar uma fonte secundária dessas substâncias. Além disso, segundo Andrade (2015) e Jha et al. (2016), a China é a maior possuidora de reservas dos terras raras e também a maior produtora, controlando o mercado internacional e causando grandes flutuações em seus preços, o que instiga cada vez mais outros países a buscarem formas alternativas para obterem esses elementos.

As duas tecnologias principais de remoção de metais de resíduos sólidos são a hidrometalurgia, em que metais são dissolvidos por lixiviação do material com ácido ou base e a pirometalurgia, onde ocorre um tratamento térmico, como calcinação ou fundição (Shahrabi-Farahani et al., 2014). Desse modo, vários estudos têm sido realizados com a finalidade de recuperação de metais, entre os quais há fusão com bissulfato de potássio (Afonso et al., 2004), lixiviação com ácido sulfúrico (Bertuol, Bernardes & Tenório, 2009; Abreu & Morais, 2010; Innocenzi & Vegliò, 2012), lixiviação com ácido cítrico (Innocenzi & Vegliò, 2012), extração com solvente (Provazi et al., 2011; Innocenzi et al., 2015) e bio-lixiviação (Muddanna & Baral, 2019). A remediação eletrocinética de catalisadores também tem sido utilizada (Valt et al., 2015; Leonel et al., 2015; Deniz et al., 2018; Godoi et al., 2018; Maidel, Ponte & Ponte, 2019).

No que diz respeito à lixiviação de catalisadores desativados de FCC, Innocenzi et al. (2015) estudaram a recuperação de elementos de terras raras presentes nesse material através da lixiviação a quente com ácido sulfúrico, com remoção de mais de 80% dos metais, seguida de precipitação seletiva com hidróxido de sódio sobre a solução obtida na lixiviação, recuperando-se 100% do lantânio na forma de duplo sulfato de sódio e lantânio, com pureza de 75 a 80 %, tendo enxofre e alumínio como principais contaminantes. Resultado semelhante foi obtido por Maidel, Ponte e Ponte (2019).

O presente estudo tem por objetivo a remoção de metais de terras raras, mais precisamente do lantânio, presentes em catalisadores FCC de equilíbrio já usados pela indústria e que seriam descartados. Para isso, o processo a ser utilizado é a lixiviação ácida que, de acordo com Maidel, Ponte e Ponte (2019), permite a remoção de 84 % de lantânio da matriz do catalisador.

Apesar da lixiviação com ácido sulfúrico avaliada por Maidel, Ponte e Ponte (2019) já apresentar uma elevada remoção de lantânio, acredita-se que seja possível otimizar o processo através da variação das condições de processo. Deste modo, pretende-

se neste estudo avaliar o emprego de micro-ondas e peróxido de hidrogênio associado ao ácido sulfúrico para a extração do lantânio, conforme utilizado por Sadeghi et al. (2020) e Lu, Lu e Liu (2020), respectivamente.

2 MATERIAIS E METÓDOS

2.1 MATERIAIS

O catalisador a ser tratado é um resíduo do processo de craqueamento catalítico fluidizado de petróleo, com caracterização apresentada na Tabela 1, realizada através da análise de Fluorescência de Raios-X (FRX).

Tabela 1 - Caracterização do catalisador desativado através da técnica fluorescência de raios-X

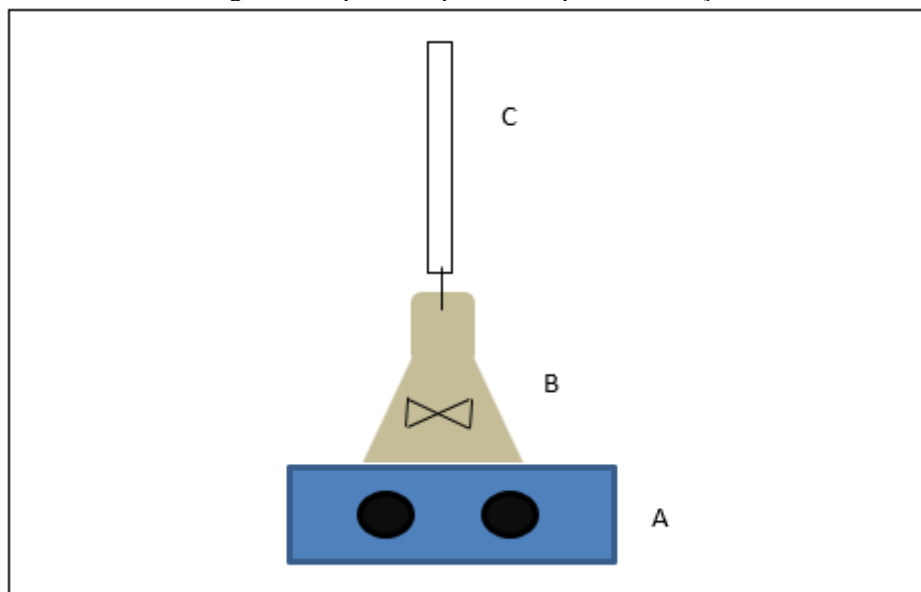
Espécie	Concentração (%)
SiO ₂	47,0
Al ₂ O ₃	44,0
La ₂ O ₃	1,9
Fe ₂ O ₃	0,9
V ₂ O ₅	1,2
NiO	0,6
P ₂ O ₅	0,6
Na ₂ O	0,5
TiO ₂	0,4
SO ₃	0,1
K ₂ O	0,1
CaO	0,1
Perda ao Fogo	2,421

Fonte: Os autores (2021)

O resultado da análise de FRX indica a presença de silício e alumínio, que fazem parte da estrutura da zeólita, na relação Si/Al de 1,07, abaixo 1,5 do comumente encontrado para a zeólita Y, indicando o desgaste do material devido ao uso (Silva Filho et al., 2015). A presença do lantânio, 1,9%, promove a estabilidade térmica e hidrotérmica do catalisador a elevadas temperaturas de processo. Elementos como vanádio, níquel e ferro constituem contaminações advindas do petróleo e aderidas ao catalisador durante o craqueamento.

O sistema utilizado na lixiviação do catalisador desativado é apresentado na Figura 1. O sistema consiste basicamente em um recipiente contendo o catalisador e a solução de lixiviação, acoplado a um condensador de gases, ambos montados sobre uma plataforma de agitação com aquecimento (Marca IKA, modelo C-MAG HS7).

Figura 1 – Aparato experimental para a lixiviação



Fonte: Os autores (2021)

Legenda: A: Plataforma de agitação com aquecimento; B: reservatório com catalisador e solução de lixiviação; C: condensador.

2.2 METODOLOGIA

Para realizar a lixiviação para remoção do lantânio do catalisador foram utilizados 50 g de catalisador desativado de FCC e 250 mL de solução de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹, estabelecendo uma relação líquido/sólido de 5:1 (Maidel, Ponte & Ponte, 2019). A concentração da solução foi baseada nos trabalhos de Valt et al. (2015) e Deniz et al. (2018). No primeiro experimento, o catalisador imerso na solução de ácido sulfúrico foi agitado com uma rotação de 200 rpm, a 60°C, por 2h.

O segundo experimento foi executado com o aquecimento em micro-ondas comum por 150 s (Sadeghi et al., 2020) da mistura de catalisador/ácido na mesma proporção do primeiro experimento. Em seguida a mistura foi agitada com uma rotação de 200 rpm, a 60°C, por 2h.

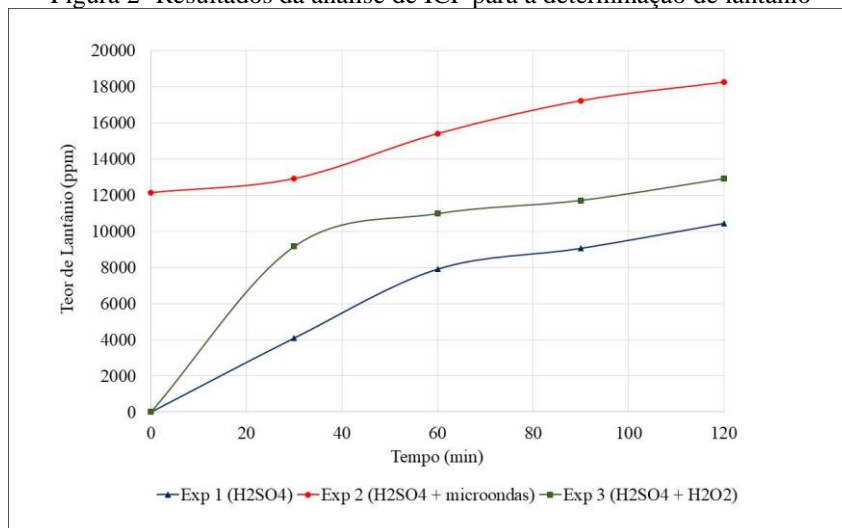
O terceiro experimento foi executado com a adição de 50 mL de peróxido de hidrogênio 50% (Lu, Lu & Liu 2020) à mistura de catalisador/ácido com a mesma proporção do primeiro experimento. Em seguida a mistura foi agitada com uma rotação de 200 rpm, a 60°C, por 2h.

As amostras dos efluentes de lixiviação foram coletadas imediatamente antes da agitação e a cada 30 minutos após o início dos experimentos, sendo encaminhadas para análise de lantânio via Espectrômetro de Emissão Ótica em Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, modelo iCAP 6500 DUO).

3 RESULTADOS

Os resultados da análise de ICP para a determinação de lantânio nas amostras lixiviadas são mostrados na Figura 2.

Figura 2- Resultados da análise de ICP para a determinação de lantânio



Fonte: Os autores (2021)

Pelos resultados de ICP obtidos, pode-se verificar que em todos os experimentos houve um aumento no teor de lantânio removido com o tempo de lixiviação. A lixiviação utilizando solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio removeu 23,7% mais lantânio do que o experimento utilizando apenas solução de ácido sulfúrico. De acordo com Muddann e Baral (2019), íons H⁺ dos ácidos atacam complexos metálicos e solubilizam metais, ou seja, os íons H⁺ inseridos no sistema pela presença do peróxido de hidrogênio favoreceram a acidólise, principal mecanismo de lixiviação.

O terceiro experimento utilizando aplicação de micro-ondas no catalisador desativado antes da lixiviação obteve o melhor rendimento com relação à extração de lantânio. Este procedimento promoveu 74,8 % mais remoção de lantânio que a aplicação somente de solução de ácido sulfúrico e 41,3% mais remoção que a aplicação de solução ácida associada ao peróxido de hidrogênio. Ressalta-se também que a aplicação isolada de micro-ondas já contribuiu para uma remoção de lantânio superior à alcançada pela lixiviação ácida.

Esta melhora significativa do desempenho de lixiviação assistida por micro-ondas quando comparada à lixiviação convencional é uma consequência da alta temperatura alcançada devido às características inerentes do método de micro-ondas, resultado similar encontrado por Sadeghi et al. (2020).

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos após a lixiviação do catalisador desativado com solução de ácido sulfúrico, associada também a peróxido de hidrogênio e micro-ondas, indicaram uma melhora significativa da recuperação de lantânio com a utilização de lixiviação assistida por micro-ondas. Estudos adicionais referentes a custos operacionais devem ser realizado, visando a melhor determinação de processo a ser utilizado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP.

Os autores agradecem ao Laboratório de Análises Ambientais (LAA), da Universidade Federal do Paraná, pelas análises realizadas.

REFERÊNCIAS

- Abreu, R. D.; Morais, C. A. (2010). Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Minerals Engineering*, 23, 536-540. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.03.010>
- Afonso, J. C.; Pontes, A. B.; Santos, E. S.; Menezes, M. S. Aguiar, R. M. (2004). Reciclagem Química de zeólitas comerciais desativadas. *Química Nova*, 27(2), 315-319. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000200024>
- Akcil, A.; Vegliò, F.; Ferella, F.; Okudan, M. D.; Tuncuk, A. (2015). A review of metal recovery from spent petroleum catalyst and ash. *Waste Management*, 45, 420-433. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>
- Almeida, E.; Secchi, A. R. (2011). Dynamic optimization of a FCC converter unit: numerical analysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(1), 117-136. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322011000100014>
- Andrade, R. H. P. (2015). Terras raras. In: LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. Sumário Mineral 2015. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 35, 108-109.
- Bertuol, D. A.; Bernardes, A. M.; Tenório, J. A. S. (2009). Spent NiMH batteries – The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. *Journal of Power Sources*, 193, 914-923. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.05.014>
- Busca, G., Riani, P., Garbarino, G., Ziemacki, G., Gambino, L., Montanari, E., Millini, R. (2014). The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. *Appl. Cat. A*, 486, 176-186. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.011>
- Deniz, A.B.C., Valt, R.B.G, Kaminari, N.M.S., Ponte, M.J.J.S., Ponte, H.A. (2018). Parameters of an electrokinetic reactor design for vanadium recovery from fluid catalytic cracking catalysts. *Sep. Purif. Technol.*, 193, 297-302. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2017.10.057>
- Godoi, L., Ponte, H.A., Ponte, M.J.J.S., Sanches, L.S., Valt, R.B.G., Leonel, R.F. (2018). Electromediation of deactivated catalysts from fluidized catalytic cracking for vanadium removal – the effect of a dual cathode chamber reactor. *Braz. J. Chem. Eng.*, 35, 63 – 68. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180351s20160388>
- Guisnet, M.; Ribeiro, F. R. (2004). Zeólitos - Um nanomundo a serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Innocenzi, V., Ferella, F., Michelis, I., Veglio, F. (2015). Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. *J. Ind. Eng. Chem.*, 24, 92-97. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2014.09.014>
- Innocenzi, V.; Vegliò, F. (2012). Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations. *Journal of Power Sources*, 211, 184-191. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.064>
- Jha, M. K., Kumari, A., Panda, R., Kumar, J. R., Yoo, K., Lee, J. Y. (2016). Review on Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Metals. *Hidrometallurgy*, 161, 77-101. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.003>

Leonel, R.F., Valt, R.B.G., Godoi, L., Ponte, M.J.J.S., Ponte, H.A. (2015). Efeito da aplicação da eletrorremediação na estrutura e nos contaminantes de catalisador desativado. Avaliação por técnicas de RMN, RPE, DRX e FRX. *Eclét. Quim.*, 40, 86-94. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v40.1.2015.p86-94>

Lu, G., Lu, X., Liu, P. (2020). Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalyst using hydrogen peroxide as a reductant. *Minerals Engineering*, 145, 106104. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2019.106104>

Maidel, M., Ponte, M.J.J.S., Ponte, H.A. (2019). Recycling lanthanum from effluents of electrokinetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique. *Sep. Pur. Tech.*, 210, 251–257. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.08.001>

Muddanna, M.H., Baral, S.S. (2019). A comparative study of the extraction of metals from the spent fluid catalytic cracking catalyst using chemical leaching and bioleaching by *Aspergillus niger*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (5), 103335. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2019.103335>

Provazi, K.; Campos, B. A.; Espinosa, D. C. R.; Tenório, J. A. S. (2011). Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques. *Waste Management*, 31, 59-64. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.021>

Sadeghi, S.M, Jesus, J., Pinto, E., Almeida, A.A., Soares, H.M.V.M. (2020). A simple, efficient and selective process for recycling La (and Al) from fluid cracking catalysts using an environmentally friendly strategy. *Minerals Engineering*, 156, 106375. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2020.106375>

Shahrabi-Farahani, M.; Yaghmaei, S.; Mousavi, S. M.; Amiri, F. (2014). Bioleaching of heavy metals from a petroleum spent catalyst using *Acidithiobacillus thiooxidans* in a slurry bubble column bioreactor. *Separation and Purification Technology*, 132, 41-49. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2014.04.039>

Silva Filho, S.H., Bieseki, Maia, A.A.B., Pergher, S.B.C. (2015). Synthesis of zeolite A with high degree of structural order from a kaolin waste from the Jari region. *Perspectiva*, 39(147), 67-72. https://www.uricer.edu.br/site/pdfs/perspectiva/147_527.pdf

Souza-Aguiar, E.F.; Trigueiro, F.E.; Zotin, F.M.Z. (2013). The role of rare earth elements in zeolites and cracking catalysts. *Catalysis Today*, 218-219, 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.06.021>

Szklo, A., Uller, V.C. (2008). Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência.

Valt, R.B.G., Diogenes, A.N., Sanches, L.S., Kaminari, N.M.S., Ponte, M.J.J.S., Ponte, H.A. (2015). Acidic removal of metals from fluidized catalytic cracking catalyst waste assisted by electrokinetic treatment. *Braz. J. Chem. Eng.*, 32, 465–473. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150322s00003459>

Vogt, E.T.C.; Weckhuysen, B.M. (2015). Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44, 7342-7370. <https://doi.org/10.1039/C5CS00376H>