

Parâmetros Operacionais na Oxidação Prévia de Catalisadores Gastos de Hidrotratamento (HDT)

Cristiano N. Silva (IC)*, Julio C. Afonso (PQ). (*crisnunes13@gmail.com)

Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UFRJ. Av. Athos da Silveira Ramos, 149, Bloco A, Sala A-517. 21941-909 – Cidade Universitária - Ilha do Fundão - Rio de Janeiro. Tel: 2562-7555

Palavras Chave: recuperação de metais; catalisador gasto; resíduo químico

Introdução

Os catalisadores gastos contribuem, em média, com 4% m/m do passivo ambiental de uma refinaria e os inúmeros riscos associados a eles os classificam como um dos mais perigosos resíduos que a refinaria gera. A recuperação de metais desses catalisadores é uma rota promissora para se minimizar o impacto ambiental decorrente do descarte desse material, ao mesmo tempo em que se agrega valor de mercado ao mesmo^{1,2}.

Nas rotas hidrometalúrgicas de processamento a abertura da amostra deve disponibilizar o mais possível os elementos para a outra fase primordial, que é o fracionamento. Para tal, é essencial um pré-tratamento do catalisador para remoção do coque e outras espécies voláteis. Esta etapa é fundamental para “limpar” a superfície coberta que, de outro modo, prejudicaria a recuperação dos metais por bloqueio físico. É preciso cuidado para que a remoção desses depósitos não leve à ignição do catalisador, acarretando sua sinterização e a formação de óxidos mistos de difícil solubilização.

Este trabalho apresenta um estudo da oxidação prévia de catalisadores gastos de hidrotratamento (HDT), com vistas a remover o coque presente em sua superfície, evitando a formação de óxidos mistos entre seus componentes, que prejudicariam a recuperação posterior dos mesmos.

Resultados e Discussão

Empregaram-se catalisadores comerciais de HDT desativados (NiMo e CoMo/Al₂O₃) mantidos em suas formas originais. As amostras foram colocadas em cápsulas de porcelana, de mesmo formato geométrico, e introduzidas em uma mufla. O protocolo experimental seguiu as seguintes rotinas: taxa de aquecimento: 1 a 10 °C min⁻¹, da temperatura ambiente até um valor entre 380 e 500 °C, permanecendo nesta temperatura por um período de 1 a 5 h. Após a oxidação, o catalisador foi resfriado dentro da mufla até a temperatura ambiente, e transferido para um dessecador. As massas antes e após o procedimento foram determinadas a fim de calcular o percentual de voláteis eliminados ao longo do processo.

As amostras pré-oxidadas foram tratadas com H₂SO₄ 9 mol L⁻¹, a 90 °C (200 rpm), por 80 min.

Manteve-se o volume total da mistura reacional constante ao longo do experimento.

Em seguida, filtrou-se a solução; a massa insolúvel foi lavada com água (4 mL g⁻¹) e seca em estufa a 150 °C por 2 h, sendo resfriada e conservada em dessecador. Por meio da determinação da massa insolúvel em ácido, avaliou-se o desempenho da oxidação prévia segundo os parâmetros estudados. Os elementos foram analisados por fluorescência de raios-x mediante curvas de calibração para a análise quantitativa.

Os resultados indicam que é preciso oxidar o coque a uma taxa de aquecimento bastante lenta (1,5 °C min⁻¹ ou menos), sob pena de ocorrer sérias perdas de componentes do catalisador pela formação de compostos insolúveis no meio da abertura. Isso decorre do fenômeno de ignição da amostra causada pela queima brusca do coque. A temperatura possui três regiões distintas de comportamento. A faixa ideal situa-se entre 425 e 480 °C. Abaixo dela, o coque não foi completamente eliminado, prejudicando a solubilização do catalisador. Acima de 480 °C, a formação de óxidos mistos insolúveis foi favorecida. Um período de 2 h eliminou totalmente o coque a 450 °C.

Conclusões

Para um processamento efetivo do catalisador gasto de HDT é primordial uma oxidação prévia do mesmo sob uma taxa de aquecimento muito lenta para reduzir a chance de ignição do coque, com conseqüente perda de rendimento na etapa de dissolução em meio ácido, por conta da formação de compostos pouco solúveis nesse meio. Além disso, a temperatura possui uma faixa ótima de desempenho (425-480°C), e um tempo de 2 h é suficiente para completar o processo oxidativo.

Agradecimentos

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) pela concessão de bolsa de iniciação científica. Ao IEN/CNEN pelas análises químicas.

¹ Marafi, M.; Stanislaus, A.; J. *Hazard. Mater.* **2003**, 101B, 123-133.

² Valverde Jr., I. M.; Paulino, J. F.; Afonso, J. C.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 680-687.