

Remoção Seletiva de Metais Depositados na Superfície de Catalisadores Gastos de Unidades de Hidrotratamento (HDT)

Cristiano N. Silva (IC), Alexandre L. S. Pereira (IC)*, Julio C. Afonso (PQ). (*alsp22@yahoo.com.br)

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: remoção de metais; catalisador gasto; resíduo químico

Introdução

A quantidade de catalisador gasto oriundo de refinarias vem aumentando constantemente em função da queda da qualidade do óleo cru e das especificações de qualidade dos produtos a serem obtidos, tendo em vista as restrições ambientais.

Vários contaminantes são encontrados em catalisadores gastos de HDT no fim de seu ciclo. São originados tanto da carga de alimentação (principalmente V, Ni, Ca, As, Na), ou proveniente de aditivos usados durante operações de refino (Sj, Pb), ou ainda de corrosão de equipamentos (Fe)¹. Alguns trabalhos da literatura buscam remover seletivamente esses elementos, visando com isso remover o coque com menor dano possível à estrutura do catalisador¹. Contudo, inexistem uma abordagem química do processo, tampouco uma análise criteriosa sobre a influência deste procedimento na recuperação dos metais que constituem o catalisador (fase ativa e suporte).

Este trabalho é um estudo de remoção seletiva de metais codepositados com o coque sobre a superfície de um catalisador desativado, buscando determinar a influência desta etapa sobre as de remoção do coque e dissolução do catalisador oxidado em meio aquoso.

Resultados e Discussão

Foi empregado um catalisador comercial desativado NiMo/Al₂O₃, mantido em sua forma original. Os agentes de lixívia empregados foram: ácido oxálico, oxalato de amônio, hidróxido de amônio e ácido láctico. Os experimentos foram realizados variando-se os parâmetros: temperatura (25-75 °C), tempo (30-90 min), e concentração do agente de lixívia (0,04-0,12 mol L⁻¹). A agitação foi mantida constante em 200 rpm.

A amostra lixiviada foi oxidada (1,5 °C min⁻¹) a 425 °C por 4 h, e em seguida tratada com H₂SO₄ 9 mol L⁻¹, a 90 °C, por 80 min. O volume total da mistura reacional foi mantido constante no 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 etapa de lixiviação. Os elementos foram analisados por fluorescência de raios-x.

As melhores condições experimentais envolvem o uso de ácido oxálico 0,08 M, a 50 °C, por 1 h. Dentre os metais contaminantes identificados na amostra (Fe, Ca e As), somente o primeiro foi removido, em cerca de 50% m/m, enquanto que a remoção dos metais da fase ativa e do suporte foi inferior a 1% m/m.

Comparada ao catalisador apenas oxidado, a amostra previamente lixiviada e oxidada apresentou uma nítida redução da quantidade de insolúveis em ácido sulfúrico: de 32 para 22% m/m, e isso se reflete particularmente na redução do percentual de Al e de Mo insolúveis. Uma maior quantidade de insolúveis significa que houve picos de temperatura no momento da remoção do coque, prejudicando a solubilização dos componentes do catalisador (fase ativa e suporte) nessa solução ácida, devido à formação de compostos refratários. A remoção prévia de elementos depositados conjuntamente com o coque parece melhorar sensivelmente a tratabilidade do catalisador desativado, podendo permitir não apenas uma maior recuperação dos metais de interesse, mas também a regeneração do mesmo, reintroduzindo-o no processo catalítico².

Conclusões

A etapa de lixívia prévia de metais codepositados com o coque sobre a superfície do catalisador tem efeito positivo sobre a solubilização da amostra em meio ácido, reduzindo as perdas dos constituintes do catalisador, mesmo levando-se em conta que apenas um dos contaminantes da amostra (Fe) foi removido parcialmente.

O processo de lixívia exige a compatibilização entre a extração máxima dos elementos contaminantes, e a minimização das perdas dos elementos que compõem o catalisador propriamente dito.

Agradecimentos

C. N. Silva agradece à Agência Nacional de Petróleo (ANP) a concessão de bolsa de iniciação científica.

¹ Marafi, M.; Stanislaus, A.; *Res. Cons. Rec.* **2008**, 53, 1-26.

² Chen, Y., Feng, Q., Shao, Y., Zhang, G., Ou, Z., Lu, Y. *Int. J. Miner. Process.* **2006**, 79, 42-48.