

# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

Recuperação de platina de catalisadores desativados de FCC e reforma catalítica

## AUTORES:

Roberta S. Marinho (MSc)\*, Julio C. Afonso (PQ)

(\*betmarinho@bol.com.br)

## INSTITUIÇÃO:

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

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPEURO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPEURO.*

## Recuperação de platina de catalisadores desativados de FCC e reforma catalítica

### Abstract

The present work describes two hydrometallurgical routes for processing spent commercial catalysts (Pt e PtSnIn/A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) employed in brazilian refineries for platinum recovery with less final wastes generation. They were kept in their original form. Both methods are based on the partial dissolution of the catalyst with aqua regia. The volume of aqua regia and the time necessary to dissolve all platinum were optimized in order to reduce the operation severity and aluminum solubilization. The samples were initially preoxidized (500 °C, 5h) in order to eliminate coke. After preoxidation the catalysts were dissolved in aqua regia ( $\approx 75^{\circ}\text{C}$ ) in 20-25 min, where all platinum and 16% wt of aluminum were dissolved. The separation of the platinum from the acid solution was accomplished by two methods, solvent extraction and ion exchange. In the first case, platinum was best extracted by a quaternary amine (Aliquat 336) in one stage (A/O phase ratio = 1) at 25 °C. It was re-extracted in one stage (A/O phase ratio = 1) with sodium thiosulfate ( $\geq 0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Black platinum was obtained from this solution by reduction with magnesium or ascorbic acid. In the second method, platinum was easily adsorbed on commercial strongly basic anion-exchange resins, after which it was removed with nitric acid (7 M).

### Introdução

Atualmente o consumo mundial de catalisadores nas indústrias de Petróleo tem aumentado bastante. Paralelamente a este consumo as normas de proteção ambiental, a fim de propor leis mais severas, estão passando por uma progressiva série de transformações, obrigando as empresas a investirem em tecnologias mais limpas que dêem completa atenção aos resíduos que são constantemente gerados por estes segmentos da indústria de petróleo.

Os catalisadores gastos de refinarias de petróleo representam 4 % (m/m)<sup>1</sup> do seu passivo, porém constituem-se num dos mais perigosos resíduos gerados por estes setores. Segundo a norma NBR/ABNT 10.004 esses catalisadores são classificados como resíduo classe I (perigosos), pois podem liberar gases tóxicos, apresentam corrosividade, estão sujeitos à combustão espontânea, apresentam materiais susceptíveis de bioconcentração na cadeia alimentar, e possuem componentes que podem causar doenças no ser humano<sup>2-5</sup>.

Os catalisadores gastos subdividem-se entre os que contêm metais não nobres e os que apresentam metais nobres. Para estes últimos, embora o teor desses metais esteja na faixa de 1% m/m, eles correspondem a mais de 60% do custo total desse produto<sup>6</sup>. Por isso a recuperação desses metais torna-se extremamente importante, não apenas pelo fato que os produtos obtidos possuem elevado valor agregado, mas também porque isso amortiza em parte o custo do catalisador novo que será reposto no processo catalítico<sup>7</sup>. Com efeito, geralmente, os fornecedores de catalisadores a base de metais nobres costumam vendê-los com a condição de retorno da amostra usada, para recuperação do elemento presente. Contudo, a recuperação de metais como platina, paládio e ródio de seus catalisadores não ultrapassa 40 % do total consumido mundialmente<sup>8</sup>. Os processos mais empregados fazem uso de meio ácido oxidante (tipicamente água régia), onde a amostra é integralmente dissolvida para posterior recuperação do metal por via química ou eletroquímica. Esse tipo de procedimento acaba gerando uma quantidade considerável de resíduos finais de processo, algo indesejável em se tratando de gestão de resíduos perigosos.

## Metodologia

Foram empregados dois catalisadores comerciais de FCC e reforma catalítica desativados Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e PtSnIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, utilizados no período entre 1999 e 2005 em refinarias nacionais. Para os experimentos os catalisadores foram mantidos em suas formas originais (forma cilíndrica de  $\Phi = 1,5$  mm). O protocolo experimental foi o seguinte: a) taxa de aquecimento de 3 °C.min<sup>-1</sup>, da temperatura ambiente até 500 °C, mantido nesta temperatura por 5 h. Após a oxidação, o catalisador foi resfriado dentro da própria mufla até a temperatura ambiente, quando, então, foi transferido para um dessecador.

Para a dissolução das amostras pré-oxidadas utilizou-se como agente oxidante a água régia. O volume utilizado desta foi de 4,0 mL.g<sup>-1</sup> de catalisador. Os experimentos foram conduzidos com agitação manual (bastão de vidro). As reações foram conduzidas em diversos tempos pré-estabelecidos (5 a 30 min), na faixa de temperatura entre 25 e 75 °C.

Uma vez findos os experimentos, filtraram-se imediatamente as soluções. As massas insolubilizadas em água régia foram lavadas com água (15 mL.g<sup>-1</sup>) e secas em estufa a 200 °C por 2 h. As águas de lavagem foram incorporadas à solução ácida original. Após homogeneização, as soluções foram concentradas até a metade do seu volume original e, então, foi determinado o pH da nova solução obtida (por meio de titulação potenciométrica) e o percentual dos componentes solubilizados das amostras por espectrometria de absorção atômica.

Realizou-se um estudo da extração da platina com os extratantes: EHPA (ácido etil-hexilfosfórico), D2EPA (ácido bis-2-etil-hexilfosfórico), TBP (fosfato de tributila), éter etílico, Alaminas 304 e 336 (tridodecilamina e tricaprilamina, respectivamente), e Aliquat 336 (cloreto de tricaprilmetilamônio) dissolvidos em querosene desodorizado, em concentrações variadas: 5, 10 e 15 %vol. O estudo da influência da concentração da solução ácida sobre a extração da platina e o grau de eficiência da extração destes extratantes foram examinados. A reextração da platina da fase orgânica foi avaliada com HCl diluído (1 M) e concentrado (12 M); NaCl (1-2 M); NaHSO<sub>3</sub> (1,0 M); Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3,0 M); NH<sub>4</sub>OH (15 M); (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1,5 M), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (1,0 M), Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1,0 M) e Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5 a 1,0 M); estes três últimos foram empregados em pH = 9. Para a obtenção da platina na sua forma metálica a partir de sua solução aquosa após reextração foram utilizados alguns redutores metálicos como Al, Mg, e ácido ascórbico sólido, sob aquecimento em banho-maria (ca. 40° C).

O isolamento da platina da fase aquosa ácida foi efetuado através da passagem da solução em duas colunas de resinas trocadoras de ânions: uma mesoporosa (Amberlite IRA – 400AR, Carlo Erba) e outra macroporosa (Amberlite IRA 420, Carlo Erba). As resinas foram eluídas, inicialmente, com duas vezes seu volume de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (pH 1). A coluna preparada para a resina macroporosa tinha 8 cm de altura e 10 mm de diâmetro, enquanto que a mesoporosa tinha 3,5 cm de altura e 10 mm de diâmetro. A solução ácida contendo platina foi eluída nas duas colunas sob vazão de 2,5 mL.min<sup>-1</sup>. Para dessorver a platina da resina utilizou-se as seguintes soluções NH<sub>4</sub>OH (1, 2, 6,12 e 15 M), HCl 12 M, HNO<sub>3</sub> (1 a 16 M), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9 M, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (1% em HNO<sub>3</sub>), tiouréia (≈1%) em HNO<sub>3</sub> 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

## Resultados e Discussão

À temperatura ambiente a oxidação da platina era demasiado lenta, mas entre 70 e 75°C ela foi rapidamente solubilizada. Para o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o tempo necessário para que toda a platina fosse dissolvida foi de 20 minutos, e 25 minutos para o catalisador PtSnIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Isto talvez possa ser justificado pelo fato deste último catalisador conter em sua fase ativa, além da platina, o estanho (Sn), que dificulta a dissolução da platina, pelo fato de a dissolução de seus óxidos (SnO e SnO<sub>2</sub>) ser em apenas lentamente solubilizados em meio ácido, mesmo sob elevada concentração e aquecimento.

Antes da extração da platina a solução ácida original foi diluída para viabilizar o processo de extração (na acidez original, o rendimento do processo foi muito menor). Dos extratantes estudados o Aliquat 336 em concentração 15% vol e em um estágio de extração mostrou-se ser o extratante mais eficiente na extração da platina (> 99% m/m). Dos reextratantes testados somente o tiossulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) forneceu um resultado promissor. A reextração da platina para a fase aquosa ocorreu em um estágio desde que a concentração de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  fosse igual ou maior que  $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ . A força-motriz da reextração é a redução da  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  a  $\text{Pt}^{\text{II}}$ . Mg, Al e ácido ascórbico, redutores mais enérgicos que o tiossulfato de sódio, conseguiram reduzir a platina da solução reextraída com tiossulfato, mas levando-se em consideração a meta de gerar menos resíduos finais de processo, os melhores redutores foram magnésio e ácido ascórbico, que têm a vantagem de não gerar resíduos finais que necessitem de etapas de filtração e disposição final de sólidos. Os demais elementos na solução ácida de abertura do catalisador foram precipitados com solução de  $\text{NaOH}$   $6 \text{ mol.L}^{-1}$  em pH 6,5-7,0; após remoção do precipitado o filtrado apresentava-se incolor e dentro dos limites permitidos pela Resolução 357/05 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) para descarte de efluentes líquidos em corpo receptor.

1 g de resina macroporosa seca absorveu Pt de 31,1 mL de solução, enquanto que a mesoporosa absorveu o metal nobre de 12,6 mL da mesma solução. Desta forma, a resina macroporosa apresentou-se mais eficiente em termos de retenção, e isso se deve provavelmente à maior capacidade de trocar o ânion cloreto pelo hexacloroplatinato, cujo tamanho é muito maior, o que provavelmente inviabilizou a acessibilidade deste ânion a sítios de troca da resina mesoporosa, reduzindo sua capacidade de remover platina da solução. As experiências com  $\text{HCl}$  concentrado ( $12 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{HNO}_3$  concentrado ( $15 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $9 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{HF}$   $12 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1, 2, 6 e  $15 \text{ mol.L}^{-1}$ ) no intuito de dessorver a platina da resina não tiveram sucesso. Contudo, a solução de  $\text{HNO}_3$  em concentração apropriada mostrou-se eficiente na dessorção da platina da resina. Além disso, a solução de sulfato de hidrazina  $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4]$  a 1% m/m em  $\text{HNO}_3$  também apresentou-se eficiente na dessorção da platina. Todavia, a mesma solução 1% em água pura demonstrou eficiência muito menor. Isso sugere que a dessorção é provocada pela presença de  $\text{HNO}_3$  nesta concentração, e não do sulfato de hidrazina.

## Conclusões

Os estudos realizados permitiram definir o volume suficiente de água régia necessário para dissolver toda a platina presente na fase ativa dos catalisadores avaliados, assim como otimizar o tempo e a temperatura para a sua completa dissolução. A temperatura em que toda a platina foi oxidada situa-se entre 70 e 75 °C. Para 1,0 g de catalisador o volume de água régia utilizado foi 4,0 mL, e o tempo ideal para dissolver toda a platina, limitando a do alumínio em 16% m/m, foi de 20 minutos para o catalisador  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  e 25 minutos para o catalisador  $\text{PtSnIn/Al}_2\text{O}_3$ .

Dentre os extratantes testados, o Aliquat 336 (amina quaternária) a 15% v/v em querosene extraiu a platina com rendimento bastante elevado, superior a 99%, em um único estágio. A reextração da platina dessa solução orgânica foi obtida empregando  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  em concentração igual ou maior que  $0,75 \text{ mol.L}^{-1}$  e pH 9,0, num único estágio; a força-motriz é a redução  $\text{Pt(IV)}$  a  $\text{Pt(II)}$ . A obtenção da platina metálica foi possível mediante emprego de agentes redutores apropriados, sendo os melhores magnésio metálico e ácido ascórbico.

Nos ensaios com resinas trocadoras de ânions a adsorção da platina da solução ácida foi mais eficiente com o uso da resina macroporosa, por reter uma maior quantidade de platina em relação à resina mesoporosa. Na etapa de dessorção, o melhor dessorvente foi uma solução de  $\text{HNO}_3$   $7 \text{ mol.L}^{-1}$ .

## Agradecimentos

À CAPES e à Agência Nacional de Petróleo (ANP) pela concessão de bolsa de mestrado. Ao IEN/CNEN pelas análises químicas por fluorescência de raios-x (FRX) e pela cessão dos extratantes orgânicos.

## Referências Bibliográficas

- 1) *Platinum Metals Review* **2004**, 48, 321.
- 2) US EPA, 1996b; *Waste minimization for selected residues in the petroleum refining industry*. The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Engineering Response, dezembro 1996, 47 pp.
- 3) US EPA, 1998a; *Petroleum refining listing determination proposed rule response to comment document - Part IV*. The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, junho 1998, 56 pp.
- 4) US EPA, 1998b; *Petroleum refining listing determination proposed rule response to comment document - Part III*. The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, junho 1998, 57 pp.
- 5) US EPA, 1998c; *Petroleum refining listing determination proposed rule response to comment document - Part II*. The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, junho 1998, 67 pp.
- 6) Mhaske, A.A.; Dhadke, P.M.; *Appl.Catal., A* **2001**, 212, 153.
- 7) Mulak, W.; Miazga, B.; Szymczycha, A.; Kinetics of nickel leaching from spent catalyst in sulphuric acid solution, *International Journal of Mineral Processing* **2005**, 77, 231-236.
- 8) Stanislaus, A.; Cooper, B. H.; Aromatic hydrogenation catalysis - a review, *Catal. Rev-Sci. Eng.* **1994**, 36, 75-123.