

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE LANTÂNIO DE CATALISADORES DESATIVADOS DE FCC
ATRAVÉS DE MÉTODO ELETROCINÉTICO SEGUIDO DE PRECIPITAÇÃO SELETIVA

AUTORES:

Michele Maidel¹, Maria José Jerônimo de Santana Ponte², Haroldo de Araújo Ponte³, ⁴Diego Gonçalves de Oliveira, ⁴Caroline Bandeira Rezende

INSTITUIÇÃO:

¹Bolsista CAPES/DS, michele.maidel@gmail.com, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, ²Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Paraná, ³Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, ⁴Bolsista PIBIC-CNPq, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE LANTÂNIO DE CATALISADORES DESATIVADOS DE FCC ATRAVÉS DE MÉTODO ELETROCINÉTICO SEGUIDO DE PRECIPITAÇÃO SELETIVA

Abstract

The Fluid Catalytic Cracking Units (FCC) of oil refineries use catalysts to converse heavy materials to high value products, whose catalytic activity is mainly due to the silica-alumina crystals, called zeolites. The zeolites employed by Brazilian oil refineries usually keep in their lattice, as a compensation cation, the rare earth metal Lanthanum, wich provides greater activity and structural stability to the catalyst. Once its FCC activity is ceased, the spent catalyst is removed from the process and usually sent to waste coprocessing or landfills. Lanthanum has several other industrial applications, its national market depends on importation and undergoes intense fluctuation of prices, therefore the development of a recycling process of this metal from discarded materials is economically strategic. In this work an electrokinetic method was employed to remove Lanthanum from the spent catalyst structure and, after that, a selective precipitation process was carried out to recover this element as double sulfate. As a result, it was possible recover up to 88 % of the metal from the catalyst structure. A statistical model was adjusted for the precipitation process aiming to reduce the energy and the amount of reagent used, considering temperature, pH and concentration of reagent as factors of interest. Finally, the process employed has been shown more energetic and environmentally viable compared to other hydrometallurgical methods for recovery of rare earths found in the literature.

Introdução

O processo de craqueamento catalítico fluidizado (FCC – Fluid Catalytic Cracking) é amplamente utilizado em refinarias de petróleo em todo o mundo, devido à sua capacidade de converter grandes moléculas em compostos mais leves e de maior demanda, utilizando para isso pressão, temperatura e catalisadores como agentes de conversão. Os catalisadores utilizados nas unidades de FCC costumam conter metais de alto valor agregado em sua estrutura, como os elementos de terras raras. Devido às condições severas do craqueamento e à presença de contaminantes na carga de alimentação (usualmente Níquel, Vanádio, Ferro e Sódio) estes catalisadores têm sua atividade reduzida com o tempo de processo e necessitam substituição por catalisador fresco, chegando a necessidade de reposição de 120 toneladas/mês por refinaria, no Brasil. O material descartado é então denominado catalisador desativado e tem como principal destino o coprocessamento em indústrias cimenteiras ou descarte para aterros. O interesse em recuperar os metais do catalisador desativado provém da necessidade de redução do passivo ambiental deste resíduo e obtenção de outra fonte de matéria-prima para estes metais, reduzindo custos e dependência de oferta internacional (Busca, et al, 2014; Guisnet, 2004; Szklo, 2008; Valt, 2012).

O catalisador de FCC é composto por cristais de zeólita Y dispersas em uma matriz ativa de alumina ou sílica-alumina junto com partículas de argila. O principal elemento responsável pela sua atividade é a zeólita (aluminossilicato cristalino de arranjo tridimensional), em muitos casos, ela possui metais de terras raras em sua estrutura (denominação dada aos elementos do Lantânio ao Lutécio, incluindo o Ytrio e o Escândio), que atuam como cátions de compensação no cristal. Estes metais oferecem maior estabilidade estrutural à zeólita, aumentando seu tempo de vida útil e incrementam sua acidez, conferindo-lhe maior atividade. O elemento de terras raras mais comumente usado em zeólitas no Brasil é o Lantânio (Busca et al, 2014; Guisnet, 2004; Souza-Aguiar et al., 2013).

Além do uso em zeólitas, os elementos de terras raras são amplamente utilizados em aplicações no setor de tecnologia, como em computadores, turbinas de vento, tubos, lâmpadas fluorescentes, baterias (veículos híbridos, laptops, equipamentos médicos), nas indústrias de vidro e ligas metálicas. O mercado mundial de terras raras é atualmente liderado pela China, tanto em termos de produção quanto a quantidade de reservas lavráveis. Nos últimos anos, os preços destes elementos sofreram grandes flutuações em decorrência de interesses geopolíticos e econômicos dos países fornecedores (Andrade, 2014; Meshram *et al.*, 2016; Rocio *et al.*, 2012).

Herrmann *et al.* (2016) realizou uma revisão sobre a bioacumulação e ecotoxicidade do Lantânio em ambientes aquáticos e sedimentos, baseando-se em estudos dos últimos 20 anos, concluindo que níveis seguros de concentração deste metal estão na ordem de 4 a 40 ppm, para tais ambientes. Com a crescente demanda do metal para suprir as necessidades tecnológicas em desenvolvimento, fica evidente seu potencial de tornar-se um passivo ambiental nos próximos anos.

O objeto da maior parte dos estudos encontrados com objetivo de recuperação de elementos de terras raras de fontes secundárias são baterias e lâmpadas e, normalmente, utilizam-se processos hidrometalúrgicos como lixiviação ácida seguido por precipitação seletiva ou extração com solvente (Bertuol *et al.*, 2009; Jha *et al.*, 2016; Provazi *et al.*, 2011; Sinha *et al.*, 2016, Tunsu *et al.*, 2015). Inocenzzi *et al.* (2014) estudou a recuperação de elementos de terras raras sobre catalisadores de refinarias italianas, através de lixiviação do catalisador desativado com ácido sulfúrico seguido por precipitação seletiva com hidróxido de sódio, obtendo recuperação de 80 a 90% dos elementos presentes no catalisador na forma de sais de duplo sulfato, com grau de pureza de até 80%.

A técnica de remediação eletrocinética, que constitui de uma aplicação de potencial elétrico de baixa voltagem através de eletrodos inseridos no material para retirada de íons contaminantes, é normalmente utilizada para descontaminação de solos (Ottosen, 2014; Ryu *et al.*, 2011). Valt, 2012 aplicou esta técnica sobre catalisadores FCC desativados para remoção de metais de sua estrutura, apresentando bons resultados na remoção de elementos envenenantes como Níquel e Vanádio. Também removeu até 88 % do Lantânio do catalisador, sem gerar grandes mudanças em sua estrutura, o que pode torná-lo reaproveitável para outros processos de conversão. Outra vantagem da técnica é seu baixo custo e viabilidade de aplicação comparado a outras técnicas hidrometalúrgicas de separação de metais, como a lixiviação, por exemplo (Maidel, 2016).

Baseando-se nos altos níveis de remoção de Lantânio através da técnica eletrocinética, este trabalho teve como objetivo melhorar o desempenho do processo de recuperação do metal na forma de duplo sulfato através de precipitação seletiva, observando a influência de fatores como temperatura, pH e concentração de reagente sobre os níveis de recuperação e também estudar a cinética das reações de precipitação.

Metodologia

As condições utilizadas para os experimentos de tratamento eletrocinético do catalisador foram as mesmas de Valt (2012) que obtiveram maior remoção de Lantânio. O reator eletrocinético experimental consiste de um cilindro acrílico cujas extremidades são acopladas câmaras para solução eletrolítica com eletrodos de Pb (cátodo) e Ti revestido com liga Ru-Ir (ânodo). Cerca de 600 g de catalisador desativado foi inserido no reator e solução de ácido sulfúrico 1 mol/L bombeada pelo leito com vazão média de 42 mL/h, campo elétrico de 0,5 V/cm de leito foi aplicado nos eletrodos, condições mantidas por 48 h. Para este catalisador, a técnica remove cerca de 84 % do Lantânio presente (Maidel, 2016).

A precipitação seletiva foi conduzida inserindo 500 mL da solução efluente do reator eletrocinético em becker sobre agitador magnético com chapa de aquecimento. Sob constante agitação e monitoramento de pH com aparelho digital, precisão de duas casas decimais, a solução foi aquecida até a temperatura desejada e então iniciado gotejamento lento e constante de solução de NaOH até que

o sistema atingisse o pH desejado. Para o ajuste de um modelo experimental, delineou-se um planejamento fatorial 2^k fatorial com duas réplicas e ponto central, cujos fatores observados foram pH final da solução, temperatura e concentração de NaOH, conforme Tabela 1. A solução permaneceu então em agitação por 1h para que as reações fossem completadas. Ao final, o precipitado foi separado da solução por filtragem e ambos foram reservados para análise química, sendo o precipitado lavado com água acidificada e aquecida e seco em estufa a 80 °C por 24 h.

Tabela 1 – Fatores utilizados nos experimentos

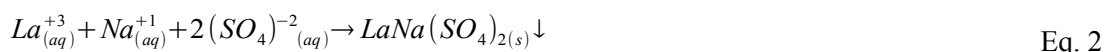
Fatores	Níveis	-	0	+
Concentração NaOH (mol/L)	3	4	5	
Temperatura (°C)	50	60	70	
pH final	1,60	1,80	2,00	

Para os experimentos de cinética, as precipitações foram realizadas da mesma forma, porém, com o pH final 2,00 e concentração de NaOH de 5 mol/L para todos os experimentos. Alterando as temperaturas: 40, 55 e 70 °C, cada uma em duplicata. Durante o período de 1 h de agitação, cessado gotejamento de reagente, foram retiradas alíquotas em intervalos de 5 min, até 20 min do tempo total, e a cada 10 min até o final da agitação. Estas alíquotas foram filtradas e a solução reservada para análise química.

O precipitado sólido obtido foi analisado pela técnica de Fluorescência de Raio-X (FRX). As análises de Lantânio em solução foram feitas por Espectroscopia de emissão óptica com plasma (ICP-OES). A partir destes resultados, é possível realizar o balanço de massa dos experimentos e obter a conversão da reação (X_{La}), como mostrado na Equação 1, onde m_{La}^i é a massa de Lantânio na solução inicial e m_{La}^o é a massa de Lantânio na solução final.

$$X_{La} = \frac{m_{La}^i - m_{La}^o}{m_{La}^i} \cdot 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Baseando-se em estudos anteriores (Bertuol *et al.*, 2009), pode-se considerar que a reação desejada ocorre conforme a Equação 2.



Considerando que as espécies Na^{+1} e SO_4^{-2} estão em excesso na solução, a taxa de reação será dependente da concentração do La^{+3} . Assim, pode ser realizada análise dos resultados obtidos de concentração de Lantânio em vários tempos e, através de análise integral, a constante da taxa de reação (k_{La}) e a ordem da reação são fornecidas, através das Equações apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Equações da taxa de reação e sua forma integral

Ordem	Equação da taxa	Forma integral	
0	$r_{La} = -k_{La}$	$C_{La} = -k_{La}t + c$	Eq. 3
1	$r_{La} = -k_{La}C_{La}$	$\ln(C_{La}) = -k_{La}t + c$	Eq. 4
2	$r_{La} = -k_{La}C_{La}^2$	$C_{La}^{-1} = k_{La}t + c$	Eq. 5

Onde: r_{La} = taxa de reação, k_{La} = constante da taxa, C_{La} = concentração de Lantânio, t = tempo de reação, c = constante de integração.

Com os valores de k_{La} em diferentes temperaturas (T) de reação, é possível encontrar a Energia de ativação da reação (E_a), utilizando a equação de Arrhenius, apresentada pela Equação 6, onde R é a constante universal dos gases e k_o é uma constante que depende da reação.

$$k_{La}(T) = k_o \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 6}$$

Resultados e Discussão

O precipitado obtido apresentou-se, depois de seco, como um pó fino na cor branca. O resultado da análise de FRX (Tabela 3) mostra que o mesmo apresenta uma média de 91,7 % de pureza da espécie desejada, sendo seus contaminantes metais de alta solubilidade em água.

Tabela 3 – Resultado da análise química do precipitado - FRX

Espécie	% mássica
LaNaSO ₄	91,7
Na	7,9
Ca	0,2
K	0,2

Os resultados da análise seguindo o planejamento fatorial, permitiram a obtenção de um modelo para a conversão da reação X_{La} (maior é melhor), com nível de significância de 10 %, a Temperatura (T) foi o único fator significativo (Eq. 7).

$$X_{La} = 91,1 + 0,12 T; R^2 = 0,83284 \quad \text{Eq. 7}$$

O modelo mostra que, independentemente da concentração e da quantidade de reagente (controlado pelo valor de pH) utilizados, a elevação da temperatura garante níveis elevados para a variável resposta, mesmo a 50 °C, o modelo prevê conversão de 97,1 %. Deve-se porém destacar que o experimento em temperatura ambiente foi capaz de recuperar, em média, 74,4 % de Lantânio (Maidel, 2016), o que mostra a importância do aquecimento devido à redução da solubilidade do duplo sulfato com a temperatura (Abreu e Moraes, 2010).

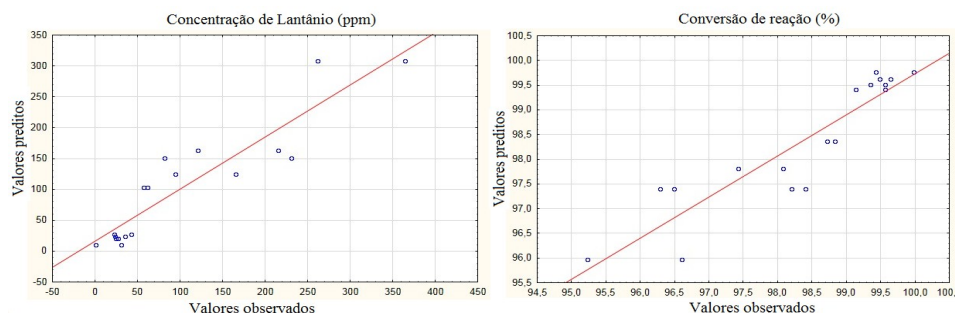
Se o objetivo for reduzir a concentração do metal da solução de interesse (menor é melhor), pode-se realizar uma abordagem observando os resultados obtidos por ICP-OES puros como variável resposta (C_{La}), desta forma, o modelo obtido, com nível de significância de 10 % demonstra ser função da temperatura e da interação entre os fatores pH e concentração de NaOH (Conc) em mol/L (Eq. 8).

$$C_{La} (ppm) = 177,3 - 8,30 T - 135,0 (Conc - 4) (pH - 1,8); R^2 = 0,84215 \quad \text{Eq. 8}$$

Neste caso, o modelo prevê que o aquecimento também terá alta influência na concentração final. Ainda, o pH e a concentração de reagente analisadas em conjunto, podem ser empregadas para reduzir ainda mais este valor. Dentro da faixa analisada, são preditos valores negativos e próximos de zero para a variável resposta (extremo inferior de -1 ppm), apesar de ser uma situação impossível, os resultados observados mostraram a possibilidade de alcançar concentrações extremamente baixas (abaixo de 50 ppm) de Lantânio na solução final, utilizando temperatura de 70 °C.

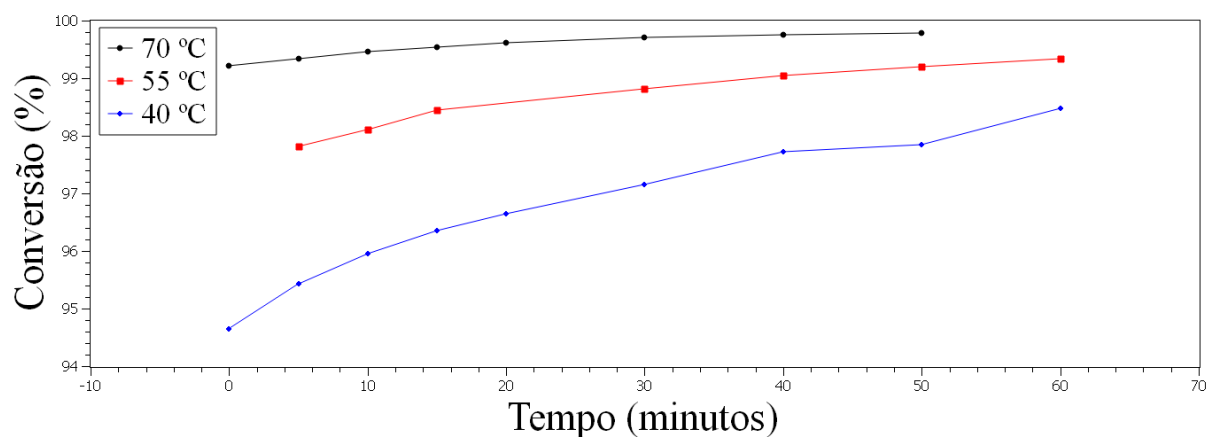
Para as duas análises, a média dos pontos centrais apresentou desvio baixo e não significativo da média dos experimentos, indicando que o desvio experimental está satisfatório para o nível de significância desejado. Os gráfico dos valores observados e preditos pelo modelo mostra boa relação entre os valores (Figura 1).

Figura 1 – Valores preditos pelo modelo e experimentais observados.



Dos experimentos de performance cinética, foi possível obter curvas de conversão de reação em função do tempo de agitação, como na Figura 2.

Figura 2 – Gráficos da conversão da reação em função do tempo de agitação.



Percebe-se que o aumento de temperatura faz reduzir o tempo necessário de permanecer com a agitação do sistema. Uma hora de agitação do experimento a 70 °C representou ganho de apenas 0,5 % de conversão, pois o mesmo já encontrava-se com elevada conversão inicial. Enquanto para temperatura de 40 °C este ganho foi de 3,8 %, tornando o tempo em agitação uma alternativa interessante caso deseje-se utilizar temperatura mais baixa.

Baseando-se na Tabela 2, foram traçados gráficos para a análise integral da taxa de reação a partir das concentrações de Lantânio médias das duplicatas, $C_{La} \times$ tempo, $\ln(C_{La}) \times$ tempo e $(1/C_{La}) \times$ tempo, para cada temperatura, a curva obtida pela regressão linear dos pontos que obteve melhor correlação foi correspondente à ordem 2. Desta curva, foram obtidos as constantes da taxa (k_{La}) de 11,04, 27,60 e 179,4 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ para 40, 55 e 70 °C, respectivamente. A Figura 3 apresenta as curvas e a equação obtida pela regressão linear.

Utilizando a equação de Arrhenius (Eq. 6), pode-se plotar o gráfico de $\ln(k_{La})$ versus $1/T$ obtidos e obter uma regressão linear para os pontos, como mostra a Figura 4. Destes dados, obtém-se a Energia de Ativação de 83,22 kJ/mol para reação de precipitação de duplo sulfato de Lantânio. O valor de referência para energia de ativação encontrado na literatura na formação de duplo sulfato de Cério, elemento com propriedades físico-químicas similares ao Lantânio, corresponde à reação de dissolução do óxido de Cério seguida de formação do sulfato e apresenta valor de 123 kJ/mol (Um e Hirato, 2012). Neste estudo, o Lantânio encontra-se já dissolvido em solução na forma de La^{+3} , portanto é previsto que este valor esteja abaixo da referência e sua ordem de grandeza está coerente com o esperado.

Figura 3 – Análise integral da equação da taxa para reação de ordem 2.

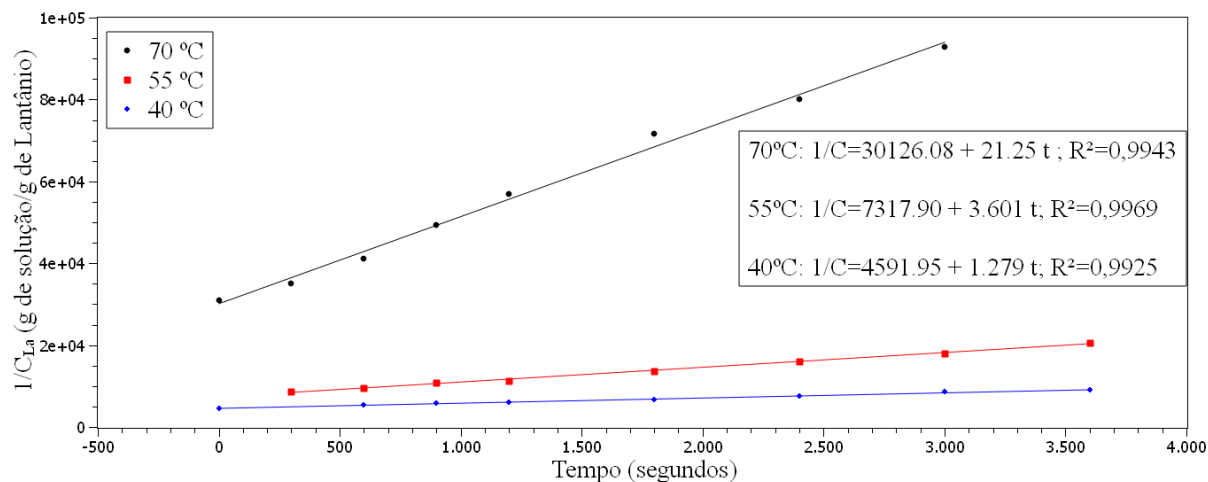
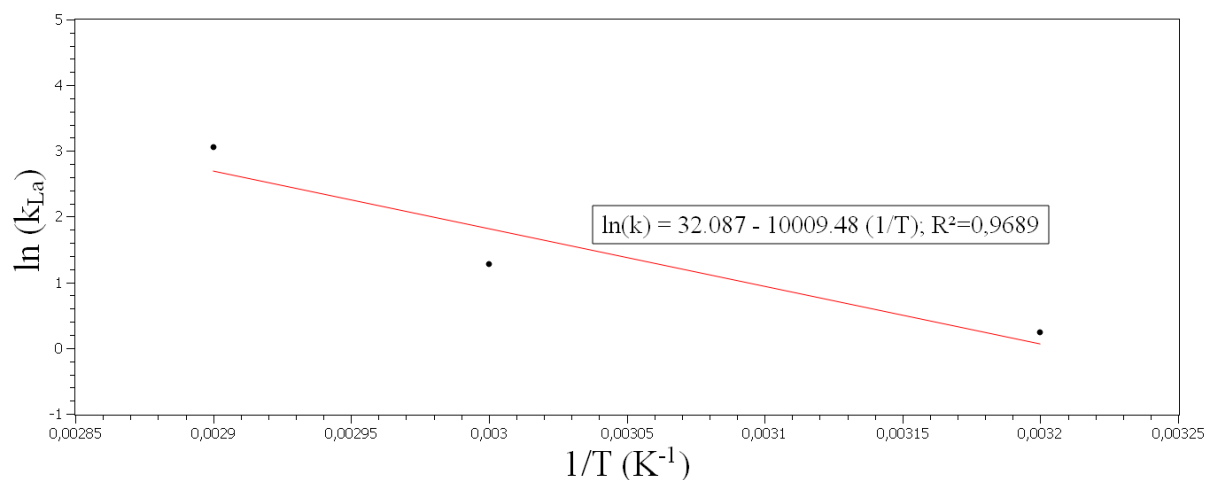


Figura 4 - Curva de Arrhenius para as reações de precipitação.



Conclusões

Os resultados das precipitações seletivas com hidróxido de sódio mostraram ser possível obtenção de um precipitado de duplo sulfato de Lantânio com elevado grau de concentração e conversão para a solução proveniente de tratamento eletroquímico do catalisador. As condições de reação utilizadas no processo industrial devem ser decididas levando em conta custos operacionais, limitações ambientais e o preço do metal no mercado. Os modelos obtidos para a conversão da reação e concentração final de Lantânio no efluente assim como as conclusões cinéticas deste trabalho fornecem informações importantes para a tomada de decisões técnicas do processo.

O principal fator com potencial a ser trabalhado para a precipitação é a temperatura, a 70 °C é possível obter conversões superiores a 99 %, caso necessite reduzir gastos com o aquecimento, pode-se trabalhar com 40 °C seguido de agitação para aumento de conversão. Há ainda outros fatores que podem ser trabalhados, como velocidade de agitação e fluxo de massa do reagente, que possuem interferência na qualidade dos cristais formados e são objetos de estudos futuros.

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – UFPR. À CAPES. Ao Laboratório de Química Ambiental – UFPR. Ao Grupo de Eletroquímica Aplicada – UFPR.

Referências Bibliográficas

- ABREU, R. D.; MORAIS, C. A. Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. **Minerals Engineering**, v. 23, p. 536-540, 2010.
- ANDRADE, R. H. P. Terras raras. In: LIMA, T. M.; NEVES, C. A. R. **Sumário Mineral 2015**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 35, 2015, p. 108-109.
- BERTUOL, D. A.; BERNARDES, A. M.; TENÓRIO, J. A. S. Spent NiMH batteries – The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. **Journal of Power Sources**, 193, p. 914-923, 2009.
- BUSCA, G.; RIANI, P.; GARBARINO, G.; ZIEMACKI, G.; GAMBINO, L.; MONTANARI, E.; MILLINI, R. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 486, p. 176-186, 2014.
- GUINET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos - Um nanomundo a serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- HERRMANN, H.; NOLDE, J.; BERGER, S.; HEISE, S. Aquatic ecotoxicity of lanthanum – A review and an attempt to derive water and sediment quality criteria. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 124, p. 213-238, 2016.
- INNOCENZI, V.; FERELLA, F.; MICHELIS, I.D.; VEGLIÒ, F. Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 24, p. 92-97, 2014.
- JHA, M. K., KUMARI, A., PANDA, R., KUMAR, J. R., YOO, K., LEE, J. Y. Review on Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Metals. **Hidrometallurgy**, 161, p. 77-101, 2016.
- MAIDEL, M. **Recuperação de terras raras provenientes de catalisador desativado de unidades de craqueamento catalítico através de precipitação seletiva**. 2016, 67f. Dissertação (Mestre em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.
- MESHRAM, P.; PANDEY, B. D.; MANKHAND, T. R. Process optimization and kinetics for leaching of rare earth metals from the spent Ni-metal hydride batteries. **Waste Management**, v. 51, p. 196-203, 2016.
- OTTOSEN, L.M. Electrokinetics in the removal of metal ions from soils. In: G. Kreysa, K.-I. Ota, R.F. Savinell (Eds.). **Encyclopedia of Applied Electrochemistry**, p. 742–746, 2014.
- PROVAZI, K.; CAMPOS, B. A.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Metal separation from mixed types of batteries using selective precipitation and liquid-liquid extraction techniques. **Waste Management**, v. 31, p. 59-64, 2011.
- ROCIO, M. A. R.; SILVA, M. M.; CARVALHO, P. S. L.; CARDOSO, J. G. R. Terras Raras: Situação Atual e Perspectivas. **BNDES Setorial**, v. 35, p. 369-420, 2012.
- RYU, B.G., PARK, G.Y., YANG, J.W., BAEK, K. Electrolyte conditioning for electrokinetic remediation of As, Cu, and Pb-contaminated soil. **Separation and Purification Technology**, v. 79, p. 170–176, 2011.
- SINHA, S.; ABHILASH; MESHRAM, P.; PANDEY, B. D. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources – A review. **Hidrometallurgy**, v. 160, p. 47-59, 2016.
- SOUZA-AGUIAR, E. F., TRIGUEIRO, F. E., ZOTIN, F. M. Z. The role of rare earth elements in

zeolites and cracking catalysts. **Catalysis Today**, 218-219, p. 115-122, 2013.

SZKLO, A., ULLER, V.C. **Fundamentos do Refino de Petróleo**: Tecnologia e Economia. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2008.

TUNSU, C.; LAPP, J. B.; EKBERG, C.; RETEGAN, T. Selective separation of yttrium and europium using Cyanex 572 for applications in fluorescent lamp waste processing. **Hydrometallurgy**, v. 166, p. 98-106, 2016.

UM, N.; HIRATO, T. Precipitation of Cerium Sulfate converted from Cerium Oxide in Sulfuric Acid solutions and the conversion kinetics. **Materials Transactions**, v. 53, n. 11, p. 1986-1991, 2012.

VALT, R. B. G. **Regeneração eletrocinética, reciclagem e reuso de catalisadores desativados de FCC na adsorção de dióxido de carbono e craqueamento de petróleo**. 2012, 119f. Tese (Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.