

Júlio C. Afonso, Karen Lajter, Ronny S. Góes

Depto. de Química Analítica - Instituto de Química - UFRJ - CP 68563 - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 3/1/96; aceito em 21/1/97

RECOVERY OF METALS FROM SPENT HYDROTREATING CATALYSTS (NiMo and CoMo/Al₂O₃). This work presents a detailed study of the leaching behavior of deactivated hydrotreating catalysts (CoMo, NiMo/Al₂O₃) in presence of oxalate and NH₄⁺ ions in various media. The yield of metals recovery may be optimized by adjusting several experimental parameters (time, temperature, etc). Leaching is limited by physical factors (diffusional effects caused by coke) and by the existence of silicate/spinel-like species which are poorly soluble in leaching solutions. Coke may be eliminated by an oxidation step at temperatures between 300-400°C. Above 400°C, solubilization of Ni and Co is drastically reduced. 50-90% wt of sulphate species and 15-30% wt of phosphate ions are solubilized during leaching. Silicon (as SiO₂) is not solubilized. The best Ni-Co-Mo recoveries are in the 70-90% wt range; Fe recovery may be quantitative, whereas Al leaching may be lower than 5% wt.

Keywords: spent catalyst; metals recovery; oxalate ions.

1. INTRODUÇÃO

A desativação de catalisadores ao longo do tempo é um fenômeno que acompanha quase todos os processos industriais. Isso é devido a pelo menos uma das 4 causas seguintes¹: a) sinterização da fase ativa e/ou do suporte; b) deposição de coque (fouling); c) envenenamento de sítios ativos (poisoning); d) perda de fase ativa por arraste (volatilização). O catalisador desativado pode ser: a) regenerado (processo onde se procura remover o(s) agente(s) de desativação e assim restaurar a atividade catalítica original); b) descartado simplesmente; c) submetido ao reciclo de seu conteúdo (os metais).

Os catalisadores à base de Mo (ou W) e Ni ou Co são empregados na indústria de óleos e são especialmente utilizados na purificação (eliminação de metais, heteroátomos tais que N, S, O e insaturações) de cargas e destilados de petróleo, em um processo denominado hidrotreatamento. A vida útil desses catalisadores varia de 1 até 3 anos. Durante esse período, o catalisador é contaminado por elementos tais como, Fe, As, Si e C. A origem desta contaminação é variada, podendo ser atribuída: a) à corrosão dos equipamentos da unidade de hidrotreatamento; b) a reações ocorridas no próprio catalisador (formação de coque, envenenamentos); c) à presença desses elementos como contaminantes das próprias cargas que são tratadas na unidade do hidrotreatamento.

A crescente preocupação com problemas ambientais atingiu, também, o descarte de catalisadores usados e não reciclados. Eles são poluentes em potencial devido aos consideráveis teores de metais pesados existentes e à correspondente contaminação de solos, plantas e lençóis freáticos. Considerando que o teor de metais em catalisadores supera freqüentemente aqueles encontrados em fontes naturais (minérios), o interesse em reciclagem deste material como matéria-prima desses metais tem aumentado a cada dia².

Assim, o processamento de catalisadores de hidrotreatamento descartados seria de grande valia para a proteção do meio ambiente. A escala anual de rejeito é elevada, atingindo, por exemplo, 10.000 toneladas/ano no caso da comunidade européia³. Existe, também, uma preocupação a nível estratégico, buscando-se garantir um suprimento de certos metais de valor comercial nas próximas décadas⁴ e reduzir eventuais dependências de fornecedores externos. Nos Estados Unidos, mais de 12.000

toneladas/ano de catalisadores de hidrotreatamento e hidrogenação são descartados e menos de 50% do total é reciclado⁵.

Os processos de recuperação de metais de catalisadores descartados⁶ são quase sempre relatados na forma de patentes (>95%). Afora isso, esses processos quase sempre envolvem etapas destrutivas tais como: a) fusões alcalinas a altas temperaturas (>500°C); b) tratamento com ácidos inorgânicos concentrados; c) calcinações (roasting/toasting) a altas temperaturas.

Como se vê, os processos de recuperação de metais de catalisadores de hidrotreatamento são basicamente de origem piro/hidrometalúrgica⁴. Poucos deles²⁻⁵ usam a cloração de catalisadores (destilação de cloretos voláteis de Mo, W e V); quase nenhum se refere às extrações com agentes quelantes (oxalato, citrato, etc) em condições experimentais brandas (notadamente temperatura).

Todavia, independentemente do processo utilizado, a recuperação de metais de catalisadores usados compreende duas etapas distintas: a) extração dos metais por reagentes químicos adequados; b) fracionamento dos metais presentes nos extratos por técnicas analíticas adequadas.

Neste trabalho, foi dada ênfase à primeira etapa do processo geral de recuperação de metais de catalisadores, apresentado-se um estudo de recuperação de metais contidos em catalisadores usados de hidrotreatamento (CoMo/Al₂O₃ ou NiMo/Al₂O₃), usando agentes quelantes. Usou-se ácido oxálico e oxalatos, devido ao potencial reconhecido destas espécies para a extração de metais de transição de matrizes sólidas. Além dos metais do suporte e da fase ativa, os catalisadores contêm ainda Fe, oriundo da corrosão das unidades catalíticas de hidrotreatamento; outros metais tais como V e As não foram detectados em nossos catalisadores.

Por fim, deve-se mencionar que, em todos os catalisadores, encontram-se íons SO₄²⁻ e PO₄³⁻; o primeiro se deve à forma sulfetada do catalisador industrial, obtida a partir da reação dos óxidos correspondentes com H₂S ou outros compostos (CS₂, CH₃SSCH₃, etc), a temperaturas e pressões elevadas; parte do íon S²⁻ é oxidado a SO₄²⁻ pelo ar, durante a estocagem do catalisador usado. O íon PO₄³⁻ é um ingrediente na formulação do catalisador; ele permite⁸ a impregnação simultânea de sais de Ni/Mo (Co/Mo) sobre o suporte (Al₂O₃), o aumento da resistência térmica e mecânica do suporte via formação de (poli)fosfato de alumínio, e a diminuição da interação suporte-fase ativa.

Ocasionalmente, é encontrado SiO₂ como aditivo ao suporte. Sua função básica⁸ é aumentar a acidez do mesmo, o que favorece as reações de craqueamento/hidrocraqueamento e de hidrogenólise durante o hidrotreatamento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Catalisadores

Empregaram-se catalisadores desativados CoMo/Al₂O₃ (TK 550 Topsoe) e NiMo/Al₂O₃ (Aero HDS, Shell 424 e HR 348 Procatalyse), mantidos em suas Formas originais: extrudado cilíndrico 5mm (CoMo TK550); pó -150/270 Mesh (NiMo Shell 424); extrudado cilíndrico 5mm (NiMo Aero HDS) e esfera 3mm (NiMo HR348 Procatalyse). Os teores típicos (% p/p) são apresentados na tabela 1. Esses materiais foram usados, na forma sulfetada, por cerca de 2 anos, em uma unidade de hidrotreatamento (CoMo) de cortes diesel/resíduo de vácuo na REDUC (Duque de Caxias - RJ), de frações diesel/nafta (NiMo Aero HDS e HR 348) na REDUC e na REGAP (Betim- MG), e no hidrotreatamento (NiMo Shell 424) de óleo de xisto do Irati (Petrosix). Não foram regenerados ao longo das suas vidas úteis.

Nos catalisadores CoMo (TK 550) e NiMo (HR 348) foi detectada a presença de Si, como SiO₂ (10 % p/p), adicionado ao suporte Al₂O₃.

2.2. Processo de Lixívia

Foram usados os seguintes agentes de extração: ácido oxálico, oxalato do amônio, hidróxido de amônio e misturas destes dois últimos reagentes. 15 g do catalisador foram tratados com 125 ml de uma solução aquosa do agente de lixívia (0,125-4,8 M), em béquer sobre placa agitadora-aquecedora, sob agitação (0-650 rpm), a uma determinada temperatura (25-90°C) e por um período pré-determinado (1-18 horas). Após o processo, deixou-se a massa decantar e procedeu-se à filtração, separando-se o extrato da massa insolúvel (basicamente coque despreendido) formada no curso da lixívia.

2.3. Tratamento Prévio da Amostra

Antes do processo de lixívia de metais, todas as amostras foram previamente oxidadas ao ar (270-280°C, 1 atm, 5 h - eliminação do S como SO₂). Foi demonstrado⁹ que esta etapa aumenta a recuperação de metais em catalisadores NiMo. A tabela 2 mostra que isto também ocorre com o catalisador CoMo. O efeito benéfico desse processo está ligado à recuperação parcial do volume de poros e da área específica das amostras, decorrente da dessorção de voláteis (água, SO₂ e hidrocarbonetos leves). Isto facilita a difusão do reagente e a saída dos produtos de lixívia pela matriz carbonácea. A perda de massa decorrente da eliminação dos voláteis se situa na faixa 12-17% p/p em todos os catalisadores em estudo.

Em outra série de experimentos, variou-se a temperatura de oxidação prévia do catalisador, de 270°C para até 600°C. Visava-se uma gradual eliminação de depósitos carbonáceos por volatilização e também por oxidação dos mesmos pelo O₂. O perigo do aumento da temperatura de oxidação deve-se¹ ao aumento da possibilidade de ignição do coque (burnoff), com

Tabela 2. Recuperação de metais do catalisador CoMo/Al₂O₃ desativado e pré-oxidado (lixívia com ácido oxálico 0,25 M, 400 rpm, 75°C, 9 horas).

Amostra	Recuperação em Metal (% p/p)			
	Co	Mo	Fé	Al
CoMo desativado	3	21	68	1
CoMo desativado pré-oxidado (270°C, 5 h)	12	26	95	15

conseqüente surgimento de picos de temperatura no leito catalítico (overheating zones), o que favorece a fomação de compostos de difícil solubilização nos meios de lixívia. Por esse motivo, os estudos iniciais envolvendo o efeito dos diversos parâmetros operacionais no processo foram conduzidos com amostras pré-oxidadas a baixas temperaturas.

2.4. Lixívia de Catalisadores Virgens

Alguns estudos envolvendo a influência de parâmetros operacionais (temperatura, agitação, tempo de lixívia e concentração de reagentes) indicam que a recuperação de metais atinge valores limites⁷. Assim, para compreender o papel do coque como limitador da recuperação de metais, efetuaram-se lixívias dos catalisadores virgens correspondentes, nas mesmas condições operacionais aplicadas às amostras desativadas.

2.5. Adição de H₂O₂ à Solução de Lixívia

Tem-se proposto em patentes¹⁰⁻¹⁴ que a adição de H₂O₂ melhora o rendimento em recuperação do Mo em seus catalisadores, presumivelmente devido à formação de peroximolibdatos (MoO_{4+n}²⁻) de coloração laranja a vermelha¹⁵, solúveis. As patentes correspondem a lixívias com ácidos inorgânicos ou sais de amônio (carbonatos, sulfatos). Com base nas informações da literatura, foram feitos experimentos, adicionando-se H₂O₂ à mistura de lixívia. O objetivo é verificar se a mesma sofre alterações, em especial sobre a recuperação do Mo. De acordo com as indicações das patentes, a concentração de H₂O₂ foi ajustada para 6% p/p.

2.6. Métodos Analíticos

Os metais foram dosados por absorção atômica/emissão de chama, ou por fluorescência de raios-X. A determinação de íons SO₄²⁻ e de espécies PO₄³⁻/SiO₂ foi efetuada, respectivamente, por cromatografia de íons e fluorescência de raios-X (FRX). Os teores de carbono e de enxofre total foram determinados via analisador LECO. A detecção de fases cristalinas nos catalisadores lixiviados foi feita via difração de raios-X (DRX). As dosagens quantitativas foram complementadas por análises qualitativas via spot-tests para os metais¹⁶. No caso do íon SO₄²⁻, a formação de precipitado de BaSO₄, insolúvel em HCl concentrado, é o meio de detecção quantitativa do íon sulfato. Para os extratos, aplicou-se diretamente esse teste: para os amostras desativadas e lixiviadas e o precipitado formado durante a lixívia, procedeu-se a uma digestão da amostra com água régia, por 12 horas, antes do ensaio. A presença de íons PO₄³⁻ foi determinada através da observação de um precipitado

Tabela 1. Dados de análise química dos catalisadores desativados (base seca).

Catalisadores	Teor Médio (% p/p)						
	NiO/CoO	MoO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	S	C
NiMo Aero HDS	2,5	13,6	0,5	62,0	5,0	3,4	13
NiMo HR 348	2,3	9,0	0,7	58,5	4,0	3,3	13
NiMo Shell 424	2,4	11,9	0,1	66,2	4,5	4,5	11
CoMo TK 550	2,7	11,9	0,4	61,5	0,7	3,2	11

amarelo de, fosfomolibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, após tratamento das amostras com $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ e HNO_3 concentrado, a quente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Seleção do Agente de Lixívia

Com o objetivo de maximizar a recuperação de metais dos catalisadores, foram feitos experimentos preliminares em que escolheu-se o agente de lixívia que fornecesse a maior recuperação dos metais da fase ativa (CoMo ou NiMo). As amostras foram pré-oxidadas a 270°C. As condições experimentais, padronizadas com base na literatura ⁷, foram: agitação, 400 rpm; temperatura, 75°C tempo, 9 horas. Os resultados figuram nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3. Recuperação de metais do catalisador CoMo/ Al_2O_3 (TK 550) (75°C, 400 rpm, 9 horas).

Agente de Lixívia	percentagem recuperada (% p/p)			
	Fe	Co	Mo	Al
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,25 M	71	10	21	13
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,25M	85	15	20	3
NH_4OH 1,2M	11	12	13	2
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,25M + NH_4OH 1,2M	83	37	44	4

Tabela 4. Recuperação de metais do catalisador NiMo/ Al_2O_3 (HR 348 Procatalse) (75°C, 400 rpm, 9 horas).

Agente de Lixívia	percentagem recuperada (% p/p)			
	Fe	Ni	Mo	Al
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,25 M	60	23	19	10
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,25M	72	28	26	7
NH_4OH 1,2M	39	3	13	1
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,25M + NH_4OH 1,2M	85	39	52	2

A ausência do íon oxalato leva a baixas recuperações de todos os metais.

A lixívia do Ni, Co e do Mo é máxima para a mistura hidróxido + oxalato de amônio, sendo inclusive, maior que a soma das recuperações obtidas com os reagentes isolados. Isto parece ser devido à presença simultânea de dois complexantes - NH_4^+ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. A solubilização do Fe é pouco afetada pela mudança do agente de lixívia (salvo NH_4OH), mas tendo a ser máxima para a mistura oxalato + hidróxido de amônio.

Outra vantagem da lixívia oxálico-amoniacal frente à lixívia com ácido oxálico é a baixa solubilidade do Al, mesmo em presença de íons oxalato, favorecendo sua reciclagem à parte. Esta é a filosofia adotada em vários processos de, extração envolvendo ataques alcalinos ao catalisador¹⁷⁻²². Há mais de 30 anos, Beuther e Flinn²³ relataram que a lixívia ácida de catalisadores à base de Mo com agentes quelantes não era aplicável, sendo um dos motivos a solubilização extensiva do suporte Al_2O_3 . Outro argumento era a baixa tendência à solubilização do Ni^{2+} . Em nosso caso²⁵, a lixívia ácida apresentou vários problemas operacionais: menor seletividade de, extração, possível solubilização elevada do Al e tendência à precipitação do Ni.

Para o estudo dos Parâmetros operacionais (tempo, temperatura, agitação e concentração dos reagentes), fez-se, uso da mistura hidróxido-oxalato de amônio.

3.2. Efeito dos Parâmetros Operacionais

As tabelas 5 a 9 ilustram os dados obtidos para o catalisador CoMo (TK 550) e NiMo (HR 348 Procatalse), com o uso da mistura oxalato-hidróxido de, amônio como agente de lixívia

(os demais catalisadores NiMo comportam-se semelhantemente). As amostras foram pré-oxidadas a 270°C. Cada parâmetro foi variado, mantendo-se os demais constantes.

Tabela 5. Recuperação de metais x temperatura para os catalisadores CoMo (TK 550) e NiMo (HR 348 - valores entre parenteses) (400 rpm, 9 Horas, NH_4OH 1,2 M + $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M).

metal	T (°C)		
	50	75	90
Fe	93 (98)	87 (101)	91 (101)
Co (Ni)	31 (50)	47 (69)	47 (71)
Mo	46 (54)	55 (78)	58 (83)
Al	1,4 (2)	3 (4)	4 (5)

A extração do Fe independe da faixa de, temperatura estudada (50-90°C); para os demais metais, a lixívia atinge um patamar a partir de, 75°C.

Tabela 6. Recuperação de metais x agitação para os catalisadores CoMo (TK 550) e NiMo (HR 348 - valores entre parênteses) (75°C, 9 horas, NH_4OH 1,2 M + $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M).

metal	agitação (rpm)		
	0	400	650
Fe	80 (88)	87 (101)	90 (100)
Co (Ni)	17 (21)	47 (69)	49 (66)
Mo	26 (49)	55 (78)	54 (76)
Al	1,6 (2)	3 (4)	16 (21)

A solubilização do Fe é pouco sensível às variações de agitação; a lixívia do Ni/Co/Mo atinge um valor estacionário a partir de, ~ 400 rpm. Sob elevadas agitações, a lixívia do Al é muito aumentada.

Tabela 7. Recuperação de metais x tempo para os catalisadores CoMo (TK 550) e NiMo (HR 348 - valores entre parênteses) (75°C, 400 rpm, NH_4OH 1,2 M + $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M).

metal	tempo (horas)		
	4	9	18
Fe	43 (55)	87 (101)	105 (100)
Co (Ni)	29 (40)	47 (69)	54 (66)
Mo	45 (50)	55 (78)	57 (80)
Al	2,2 (3)	3 (4)	3,3 (4)

A lixívia do Al é pouco sensível ao tempo. Para os demais casos, a partir de (cerca de) 9 horas, a lixívia é constante.

Tabela 8. Recuperação de metais x concentração NH_4OH para os catalisadores CoMo (TK 550) e NiMo (HR 348 - valores entre parênteses) (75°C, 400 rpm, 9 horas, $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]=0,5$ M).

metal	$[\text{NH}_4\text{OH}]$, M		
	0	1,2	4,8
Fe	93 (107)	87 (101)	92 (103)
Co (Ni)	19 (39)	47 (69)	52 (64)
Mo	27 (39)	55 (78)	56 (85)
Al	7 (15)	3 (4)	1,6 (1)

A lixívia do Al é pouco sensível às variações de, concentração de oxalato de amônio na mistura oxálico-amoniacal, e diminui quando a concentração de, hidróxido de amônio passa de 0 a 4,8 M. A lixívia do Fe é insensível à variação da concentração de NH_4OH na mistura oxálico-amoniacal. Nos demais casos, a

Tabela 9. Recuperação de metais x concentração $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ para os catalisadores CoMo(TK 550) e NiMo (HR 348 - valores entre parênteses) (75°C, 400 rpm, 9 horas, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 1,2\text{M}$).

metal	$[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4], \text{M}$			
	0	0,25	0,50	0,75
Fe	11 (39)	83 (85)	87 (101)	101 (100)
Co (Ni)	12 (3)	37 (39)	47 (69)	53 (64)
Co	13 (13)	44 (52)	55 (78)	59 (81)
Al	2 (1)	4 (2)	3 (4)	3 (4)

partir de uma concentração 0,50M de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ e 1,2M de NH_4OH a lixívia é constante.

Mais de 90% dos metais extraídos estão em solução, com exceção do Al (~10-30% no extrato). O restante se acha adsorvido no material precipitado do catalisador durante a lixívia. O pH final se situa entre 6 e 8 (pH inicial situa-se ente 9 e 11). A cor dos extratos é marrom-avermelhada (complexos entre Fe(III)/Co(II)- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ou marrom esverdeada (complexos entre Fe(III)/Ni(II)- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$).

Para 15 g de catalisador empregado nos experimentos, a massa de precipitado formada durante as lixívias se situa na faixa 0,2-0,7 g. Em uma primeira aproximação, este precipitado é constituído pelo coque desprendido do catalisador e por íons adsorvidos dos extratos. O tratamento desta massa com $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ concentrados a quente por 12 horas (veja-se item 2.6) mostra que o coque corresponde a cerca de 50-60% da massa total precipitada. O resíduo é preto, contrastando com a cor marrom-preta inicial. Os spot-tests¹⁶ indicam a presença de traços de Ni(Co), Fe, Mo e quantidades consideráveis de Al, íons oxalato e íons fosfato na massa dissolvida.

Os dados das tabelas 5 a 9 indicam que o processo de extração atinge resultados limites em todos os casos. A solubilização do Al é, contudo, incrementada em elevadas agitações: nessas condições, ocorre ruptura do catalisador e conseqüentemente exposição do suporte à mistura de lixívia. Os efeitos limite do tempo, agitação (exceto Al) e temperatura observados aqui estão de acordo com a literatura^{7,26}, bem como para as experiências efetuadas utilizando ácido oxálico²⁵ em nosso laboratório. O mesmo também é válido no caso da concentração dos reagentes, apesar de não haver consenso acerca da influência positiva desse parâmetro²⁶.

O comportamento dos parâmetros operacionais nas lixívias oxálico-amoniacais e com ácido oxálico²⁵ é rigorosamente idêntico, sendo a única diferença o nível de recuperação dos metais, bem maior para o caso do Fe e dos componentes da fase ativa (NiMo, CoMo) para a mistura oxalato-hidróxido de amônio. Com efeito²⁵, mesmo nas condições otimizadas, a extração do Fe com $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ se situou na faixa 60-80% p/p, enquanto que a solubilização do Ni-Co-Mo atingiu 20-50% p/p do total desses metais. Não houve aumento significativo na recuperação dos metais acima em altas agitações, quando ocorreu ruptura da estrutura do catalisador. Foi, também, inútil empregar elevadas concentrações de ácido, elevadas temperaturas e longos períodos de lixívia. Esta situação deve justificar o fato de que muitos trabalhos de recuperação de metais de catalisadores de hidrotreamento utiliza meios amoniacais⁶, quase sempre após oxidação prévia sob várias formas (calcinação, etc), como em nosso trabalho. A lixívia de metais de um catalisador desativado com agentes quelantes pode ser otimizada pelo ajuste dos diversos parâmetros operacionais. Todavia, um dos fatores que governa a eficiência do processo é a escolha de agentes de extração que tenham afinidade química com os metais presentes na sua formulação.

3.3. Lixívia de Catalisadores Virgens

Com base nos resultados de otimização obtidos, a lixívia das amostras virgens foi efetuada nas seguintes condições: oxidação

prévia a 270°C; agente de lixívia: $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5 M + NH_4OH 1,2 M; temperatura: 75°C; agitação: 400 rpm; tempo: 9 horas. Os resultados estão mostrados na tabela 10. A lixívia do catalisador virgem é sempre superior à da correspondente amostra desativada. Deve-se observar que há um perfeito paralelismo entre as recuperações dos metais dos catalisadores, considerado os fornecedores dos mesmos: a amostra virgem de menor recuperação corresponde àquela desativada com menor teor de metais lixiviados.

Tabela 10. Resultados das lixívias de catalisadores virgens e desativados (75°C, 9 horas, 400 rpm, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0,5M + NH_4OH 1,2 M).

catalisador virgem	percentagem recuperada (% p/p)			
	Fe	Ni/Co	Mo	Al
CoMo TK550	-	74	69	15
NiMo Aero HDS	-	84	90	17
NiMo HR 348	-	90	90	21
NiMo Shell 424	-	80	85	16
catalisador desativado	percentagem recuperada (% p/p)			
	Fe	Ni/Co	Mo	Al
CoMo TK550	87	47	55	3
NiMo Aero HDS	105	79	77	3
NiMo HR 348	101	69	78	5
NiMo Shell 424	100	69	69	5

Quanto ao precipitado formado durante as lixívias, ele é branco, ao contrário do catalisador desativado; a diferença está obviamente na ausência de coque nas amostras virgens. Em consonância com este fato, a massa formada é menor para esses catalisadores (0,1-0,4 g) do que nas correspondentes amostras desativadas (0,2-0,7g) Todo o precipitado branco é solúvel em água régia após digestão por 12 horas. Traços de Ni(Co) e Mo foram detectados¹⁶, conjuntamente com quantidades moderadas de íons oxalato e forte presença de íons Al^{3+} e fosfato.

No caso do Fe, presente apenas nas amostras desativadas, deve-se considerar que ele é oriundo da corrosão dos equipamentos da unidade de hidrotreamento catalítico, depositando-se conjuntamente com o coque sobre o catalisador. O teor relativamente baixo de metal (~0,3-0,5% p/p), aliado à localização mais superficial no catalisador frente aos demais metais, e à elevada estabilidade do complexo $(\text{Fe}^{3+}-\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ²⁷, explica a recuperação quantitativa deste elemento com a mistura oxálico-amoniacal, em todas as amostras desativadas (pré-oxidadas a 270°C).

Quanto ao Al, apesar da elevada estabilidade do complexo $(\text{Al}^{3+}-\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ ²⁷, o baixo nível de solubilização encontrado não é de se estranhar se levarmos em conta que o Al (Al_2O_3) é o suporte do catalisador, sendo recoberto pela fase ativa (CoMo/NiMo). O nível de lixívia ainda é menor no caso das amostras desativadas; isto se acha associado à presença do coque como uma barreira adicional à solubilização do elemento. Desde que o teor de Al (suporte) é bem superior aos dos outros metais presentes, a presença do coque pode constituir-se numa vantagem na medida em que são possíveis recuperações moderadas a quantitativas de Fe/ Co/Mo/Ni com uma baixa solubilização do alumínio.

No caso específico do Mo e do Co(Ni), o efeito do coque também é facilmente constatado pelos dados experimentais, não havendo uma distinção nítida entre os metais acima quanto à redução do percentual solubilizado ocasionado pelo coque.

O processo de lixívia de catalisadores é complexo e envolve diversas etapas^{7,18,23}

- passagem dos reagentes da massa líquida ao catalisador;
- difusão dos reagentes pela matriz catalítica;
- reação química reagente + metal;
- difusão dos produtos pelo catalisador
- saída dos produtos para a massa líquida.

A etapa crítica parece ser a difusão do reagente pelo catalisador, como verificado pelo comportamento da lixívia frente à presença ou não do coque, e pelo efeito limite dos parâmetros operacionais (item 3.2). Com efeito, dado que a estabilidade dos complexos metal-oxalato cai na ordem $Fe \sim Al > Ni > Mo > Co$, e a ordem geral de solubilização observada é $Fe > Mo \geq Ni(Co) > Al$, a acessibilidade dos reagentes aos metais é primordial na extração dos elementos, em detrimento da estabilidade dos complexos $C_2O_4^{2-}$ -metal.

A química do processo (etapa c) depende da reatividade do composto em que se encontra o metal. Embora elevada, a recuperação dos metais não é quantitativa para os catalisadores virgens. Apesar do ajuste dos parâmetros operacionais (notadamente o tempo), tal perfil não se modificou. Isso pressupõe que a metodologia de preparo dos catalisadores (impregnação, secagem, calcinação, etc) pode acarretar a formação de compostos insolúveis ou de lenta solubilização na solução de lixívia, contendo Mo, Co/Ni e, talvez, Al (espinelos XAl_2O_4 , silicatos $XSiO_3$, etc; $X = Co, Ni$).

3.4. Perfil e Distribuição do Íon SO_4^{2-}

A tabela 11 mostra o teor de sulfato nas amostras desativadas pré-oxidadas a $270^\circ C$. Comparados aos dados do catalisador desativado, e levando-se em conta a perda de massa durante a oxidação prévia (12-17%, p/p), cerca de 20-30% p/p do S inicialmente presente permaneceu no catalisador como sulfato.

A presença do íon SO_4^{2-} na amostra pré-oxidada indica uma conversão $S^{2-} - SO_2 - SO_4^{2-}$ durante a oxidação prévia, promovida pelos metais de transição presentes, ou uma oxidação dos sulfetos pelo ar durante sua estocagem; não há meios de distinguir os dois efeitos separadamente.

Por outro lado, observou-se que cerca de 55% p/p do SO_4^{2-} presente no catalisador CoMo pré-oxidado, e 80-90%, p/p no caso dos catalisadores NiMo estudados, foram solubilizados durante a lixívia. Em todos os casos, o íon SO_4^{2-} se acha largamente presente no extrato, o que é de se esperar devido à solubilidade de todos os sulfatos dos metais existentes no mesmo²⁸. Uma mínima fração se acha adsorvida no coque que se desprende do catalisador durante a lixívia.

3.5. Perfil e Distribuição do Íon PO_4^{3-}

A tabela 12 resume os dados analíticos obtidos na determinação deste ânion. A solubilização do íon fosfato é relativamente baixa. Ao contrário do íon sulfato, quase todo o fosfato solubilizado precipita após a lixívia, com o resfriamento, junto com o coque e outros íons no precipitado que se forma durante a lixívia. Uma outra parte precipita posteriormente do extrato, após 1-5 dias, a temperatura ambiente. Apenas traços permanecem solubilizados.

A tabela 12 mostra que a solubilização do fosfato, como a lixívia dos metais, está sujeita às mesmas limitações experimentais (barreira difusional imposta pelo coque), visto que a solubilidade na amostra virgem é 50-70% maior do que na amostra desativada.

Embora existam vários processos de preparo de catalisadores

Tabela 12. Percentual (% p/p) de PO_4^{3-} solubilizado nos catalisadores desativados e virgens (lixívia com $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,5M + NH_4OH 1,2M ou $H_2C_2O_4$ 0,5M, $75^\circ C$, 400 rpm, 9 horas).

Catalisador	% PO_4^{3-} solúvel (% p/p)
CoMo (TK 550) desativado	15
CoMo (TK 550) virgem	22
NiMo (HR 348; Procatalyse) desativado	13
NiMo (HR 348 Procatalyse) virgem	25
NiMo (Aero HDS) desativado	18
NiMo (Aero HDS) virgem	23
NiMo (Shell 424) desativado	15
NiMo (Shell 424) virgem	27

de hidrotreatamento, o que é provavelmente empregado pelos fabricantes é a impregnação simultânea de Ni/Co (nitrato) e de Mo (heptamolibdato de amônio), em presença de H_3PO_4 , sobre o suporte Al_2O_3 sob agitação. Fatores tais que temperatura, pH da solução e tempo são fundamentais no controle deste processo. A seguir, o catalisador é seco e calcinado a temperaturas ($T < 550^\circ C$) tais que a formação de espinelos $M^{II}Al_2O_4$ e molibdatos $M^{II}MoO_4$ é evitada (são espécies não sulfetáveis por H_2S , CS_2 , etc, e pouco ativas para as reações de hidrotreatamento^{8,29,30}). Sabe-se que o PO_4^{3-} se acha principalmente como $AlPO_4$ ²⁹, ou melhor, polifosfato de alumínio ($[AlPO_4]_n$).

A solubilização de parte do íon fosfato durante a lixívia dos catalisadores ensejou a verificação da solubilidade de diversos fosfatos. Os resultados indicam que os fosfatos de Ni e Co são solúveis na mistura oxálico-amoniacal; nesse mesmo meio, $AlPO_4$ é insolúvel, solubilizando-se lentamente em solução de oxalato de amônio. Esses dados explicam o porquê do PO_4^{3-} , ser quase que totalmente precipitado (como $AlPO_4$, branco) pelo Al^{3+} do suporte solubilizado. Fosfomolibdatos de Co/Ni se mostraram lentamente solúveis em meio amoniacal. Assim, pode-se perceber que, embora largamente predominante, o $AlPO_4$ não é a única espécie contendo fosfato existente nos catalisadores virgens e desativados. Presentemente, sugere-se que a existência de fosfomolibdatos, $[P_{12}Mo_{12}O_{40}]^{3-}$, e/ou fosfatos de Co/Ni nessas amostras possa explicar a solubilização parcial do fosfato observada neste trabalho. De fato, tais formas já foram sugeridas a partir da análise de dados de difração de raios-X de algumas amostras virgens de catalisadores de hidrotreatamento³⁰.

3.6. Dosagem e Perfil do Silício (SiO_2)

Nos dois catalisadores que contêm este elemento - CoMo (TK 550) e NiMo (HR 348 Procatalyse) - verificou-se que, qualquer que seja a condição experimental, não houve solubilização perceptível do dióxido de silício. Mais de 98% p/p se acha no catalisador lixiviado; o restante aparece juntamente com o precipitado formado no curso da lixívia. A insolubilidade deste elemento nos meios de lixívia estudados está em consonância com a inércia química do SiO_2 : em ensaios-padrão, verificou-se que ele não é atacado por hidróxido de amônio e por soluções de oxalato de amônio nas condições experimentais deste trabalho.

Tabela 11. Teores de sulfato e enxofre dos catalisadores desativados e das amostras após a etapa de oxidação prévia (média de 3 experimentos - base seca).

Amostra	Teor S (% p/p) catalisador desativado	Teor SO_4^{2-} (% p/p) amostra pré-oxidada	Teor S (% p/p) amostra pré-oxidada
CoMo (TK 550)	3,2	3,6	1,2
NiMo (Aero HDS)	3,4	3,1	1,0
NiMo (HR 348)	3,3	3,7	1,2
NiMo (Shell 424)	4,5	2,9	1,0

3.7. Adição de H₂O₂ à Solução de Lixívia

As condições experimentais onde se adicionou este reagente (6% p/p) são aquelas otimizadas nas lixívias anteriores: 75°C, 400 rpm, 9 horas com NH₄OH 1,2 M + (NH₄)₂C₂O₄ 0,5 M. O estado de oxidação dos metais (via ensaios de spot-tests¹⁰): indica que não houve mudança em respeito aos experimentos sem H₂O₂: Fe e Al, +3; Co e Ni, +2; Mo: + 6.

Ao adicionar-se H₂O₂, a solução tingiu-se de vermelho-escuro. Isto se deve à formação de peroximolibdatos¹⁵. Todavia esses compostos tendem a se decompor em molibdatos (MoO₄²⁻, etc) e O₂ gasoso, o que explica a efervescência e espumação observadas durante o processo. Ao final, a cor da solução é idêntica àquela da lixívia efetuada sem adição de H₂O₂.

A presença de H₂O₂ na mistura hidróxido + oxalato de amônio dá piores resultados do que em ausência deste aditivo, com quedas de até 50% na solubilização do metal, exceto no caso do Al, onde a lixívia se mostrou essencialmente constante. Ao mesmo tempo, observa-se um aumento da acidez do extrato final (pH final em torno de 6), o que sugere fortemente a perda de íons NH₄⁺, de acordo com as seguintes rotas:

arraste de NH₃ pelo O₂ gerado na decomposição de espécies peróxido oxidação do NH₄⁺ a N₂: 2 NH₄⁺ + 3 H₂O₂ → N₂ + 6 H₂O + 2 H⁺

Conforme experimentos anteriores (Tabelas 4 e 5) o decréscimo da concentração de íons amônio diminui a eficiência de lixívia do Fe-Ni(Co)-Mo. Para os metais presentes nos catalisadores, o único efeito químico, aliás transitório, devido ao H₂O₂, é a formação de peroximolibdatos; a formação desses compostos não favorece a recuperação do Mo sob nossas condições experimentais.

3.8. Efeito da Temperatura de Oxidação Prévia

Inicialmente, foi avaliada a perda de massa decorrente do processo (Tabela 13). As lixívias foram conduzidas a 75°C, 400 rpm, por 9 horas com a mistura oxálico-amoniaco (NH₄OH 1,2 M + (NH₄)₂C₂O₄ 0,5 M). Os resultados se acham na tabela 14.

A perda de massa estabiliza-se a partir de 300°C para ambas as amostras. Com o aumento da temperatura, o catalisador perde gradualmente a tonalidade negra devida ao coque, apresentando tonalidades cinza-verde (NiMo) e marrom-violácea (CoMo). Não foram verificadas perdas de metais, Si e P por volatilização/arraste durante a oxidação, mesmo a 600°C.

Os dados da tabela 14 indicam que a recuperação do Fe apresenta um nível quantitativo para as amostras pré-oxidadas a 270 e 300°C. Acima desta última temperatura, o percentual solubilizado cai rapidamente, anulando-se para os catalisadores pré-tratados a partir de 400°C. Com efeito, à medida que progride a eliminação do coque, o Fe é basicamente eliminado como fuligem (Fe₂O₃), que se dispersa pelo interior da mufla onde se realiza a oxidação. Contudo, uma diminuta fração (2-4% p/p) permanece no catalisador lixiviado e no precipitado que se forma no curso da lixívia. Em ambos os casos, as análises via spot tests¹⁶ e por difração de raios-X acusam a presença do composto FePO₄, que é insolúvel na mistura oxalato-hidróxido de amônio.

Para o Mo, a lixívia aumenta até atingir um nível similar ao do catalisador virgem. Por outro lado, é notável que a solubilização deste metal se mantenha em um patamar constante para as amostras pré-oxidadas entre 330 e 600°C. Ora é sabido que a temperaturas a partir de cerca de 500°C, ocorrem reações entre os componentes do catalisador¹. Para esclarecer este fato, fez-se a síntese de molibdatos de Ni e de Co, que foram posteriormente calcinados a 500-600°C. Em pouco tempo, esses molibdatos se mostraram solúveis na mistura oxalato-hidróxido de amônio. Este resultado sugere que a formação de espécies molibdato quando o catalisador é submetido a elevadas temperaturas (sob nossas condições de trabalho), não prejudica a recuperação dos metais contidos nesses compostos.

O perfil de recuperação do Al, Ni e do Co é bastante similar. Inicialmente, a solubilização aumenta, tendendo a atingir valores semelhantes aos dos catalisadores virgens, para as amostras oxidadas entre 270 e 400°C. Acima de 400°C, a solubilização decresce notavelmente. O paralelismo notado entre as recuperações do Ni-Al ou do Co-Al sugere a formação de espinelos

Tabela 13. Perda de massa (% p/p) decorrente da oxidação prévia do catalisador a diversas temperaturas (média de 3 experimentos).

Catalisador	270°C	300°C	330°C	400°C	430°C	450°C	500°C	600°C
CoMo (TK 550)	15	32	29	34	28	29	27	30
NiMo (Aero HDS)	13	22	23	25	28	28	27	28

Tabela 14. Recuperação de metais (% p/p) e percentual solubilizado (% p/p) do S, P e do Si presentes nos catalisadores oxidados a diferentes temperaturas (CoMo TK550 e NiMo Aero HDS - lixívia com NH₄OH 1,2 M + (NH₄)₂C₂O₄ 0,5 M, 75°C 400 rpm, 9 horas).

Catalisador	Fe	Co/Ni	Mo	Al	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	SiO ₂
CoMo (270°C)	87	47	55	3	55	15	0,5
CoMo (300°C)	115	56	67	11	69	19	0
CoMo (330°C)	83	62	67	9	72	18	0,5
CoMo (400°C)	20	73	62	12	72	16	0
CoMo (430°C)	0	62	72	11	75	16	0,5
CoMo (450°C)	0	55	72	9	75	14	0
CoMo (500°C)	0	47	67	7	75	18	0
CoMo (600°C)	0	31	68	4	76	16	0
CoMo virgem	-	74	69	15	-	22	0
NiMo (270°C)	105	79	77	3	90	18	-
NiMo (300°C)	96	85	67	11	95	19	-
NiMo (330°C)	72	84	81	14	93	22	-
NiMo (400°C)	11	88	81	17	96	20	-
NiMo (430°C)	0	77	83	16	91	17	-
NiMo (450°C)	0	72	83	13	94	16	-
NiMo (500°C)	0	56	83	11	95	17	-
NiMo (600°C)	0	45	80	6	91	16	-
NiMo virgem	-	84	90	17	-	23	-

Ni(Co)Al₂O₄, insolúveis no meio de lixívia. Estas espécies foram confirmadas via análise dos catalisadores lixiviados por difração de raios-X. No caso particular do Co, devido à presença de SiO₂ adicionado ao suporte, evidenciou-se a formação de silicatos de Co. Talvez isso possa explicar a queda mais acentuada da solubilização deste metal em relação ao Ni (Tabela 14).

Quanto ao Si, P e S, não foram observadas mudanças apreciáveis em relação aos comportamentos notados para as amostras pré-oxidadas a 270°C (itens 3.4 à 3.6).

De tudo o que foi exposto nos parágrafos anteriores, a temperatura de oxidação prévia das amostras possui um valor ótimo, da ordem de 400°C. Nesta temperatura, a recuperação dos metais da fase ativa e do suporte do catalisador atinge valores similares ao da amostra virgem. O efeito da eliminação do coque sobre a lixívia é diferente segundo a espécie considerada: tende a eliminar o Fe do catalisador, aumenta a recuperação do Ni-Co-Mo-Al, e não possui efeito significativo sobre as espécies SO₄²⁻, PO₄²⁻ e SiO₂. A formação de fases mistas (molibdatos, espinelos, silicatos) quando o catalisador é submetido a temperaturas acima de 400°C (ou quando ocorrem picos de temperatura no leito catalítico durante a oxidação), não prejudica a recuperação do Mo, mas diminui a solubilidade do Ni, Co e do Al.

4. CONCLUSÕES

Embora seja possível eliminar o coque através de uma cuidadosa oxidação prévia do catalisador, a solubilização dos metais da fase ativa (Ni, Co, Mo) se situa, no máximo, na faixa 70-90% p/p, mesmo na amostra virgem. Isto demonstra a limitação da lixívia em presença de íons oxalato, na medida em que existem formas insolúveis/pouco solúveis nesse meio de extração. Esta situação tende a se agravar quando existe SiO₂ como aditivo ao suporte. Entretanto, a lixívia com íons oxalato, em meio amoniacal, apresenta duas importantes vantagens. A primeira é a redução significativa da solubilização do Al, o que facilita os processos de separação empregados para separar os demais metais presentes no extrato³¹. A outra é que o processo pode ser efetuado em condições muito mais brandas que na grande maioria dos processos de recuperação relatados na literatura.

Outra rota de pesquisa é o estudo pormenorizado da extração dos metais com ácidos inorgânicos, a fim de eliminar os problemas de insolubilidade de certas formas mais refratárias presentes no catalisador. Esta linha de trabalho se acha atualmente em desenvolvimento em nosso laboratório.

AGRADECIMENTOS

Ao CENPES/Petrobrás pela cessão do catalisador desativado e material de laboratório e análises de PO₄³⁻ e SO₄²⁻.

Karen Lajter agradece à SR-2/UFRJ a concessão de uma bolsa de iniciação científica.

Ronny Silva Góes agradece à FAPERJ (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro) a concessão de uma bolsa de iniciação científica.

À Refinaria Duque de Caxias (REDUC) e à Refinaria Gabriel Passos (REGAP), pela cessão dos dados de operação industrial e de análise química do catalisador.

Ao CNPq e à FAPERJ, pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Bartholomew, C. H.; *Chem. Eng.* **1984**, *91*, 96.
2. Erickson, H.; Foster, R. L.; Patente americana, 3.539.290, 1970.
3. Gaballah, I.; Djona, M.; *Metallurgical and Materials, Transactions B* **1994**, *25B*, 481
4. Jong, B. W.; Rhoads, S. C.; Stubbs, A. M.; Stoelting, T. R. Int. Bureau of Mines, PGH, PA, nº 28936, 1987, 27 pp.
5. Jong, B. W.; Siemens, R. E.; *AIME Meeting* 1985, 477.
6. Afonso, J. C.; *Revista Bras. Eng., Caderno de Eng. Química* **1993**, *10*, 69.
7. Martigfali, M.; Absalon, M.; Karachi, J.; *App. Catal.* **1989**, *63*, 66.
8. Afonso, J. C.; *Bol. Téc. da Petrobrás* **1994**, *37*, 19.
9. Afonso, J. C.; Lajter, K.; Silva, F. P. T.; Torquillo, H.; *Quím. Nova* **1995**, *18*, 151.
10. Keleber S.; Distin, A.; *Chem. Technol. Biotechnol* **1989**, *44*, 309.
11. Mitsubishi Stell Mfg. Co. LTD. Patente japonesa, 8.222.219, 1982.
12. Marcantônio, P. J.; Patente européia, EP 209.272, 1987.
13. Rokukawa, N.; *Kogai Shigen Kenkyusho Iho* **1983**, *13*, 59.
14. Rokukawa, N.; *Nippon Kogyo Kaishi* **1987**, *103*, 593.
15. Ohlweiler, O. A.; "*Química Inorgânica*". Edgard Blucher (S. Paulo), 1971 (Vol. 2).
16. Feigl, F.; "*Spot Tests in Inorganic Analysis*". Elsevier, Amsterdam, 1958, cap. 3.
17. Rokukawa, N.; Terunuma, K.; *Kogai Shigen Kenkyusho Iho* **1983**, *13*, 59.
18. Hubred, G. L.; Van Leirsburg, D. A.; Patente Americana 4.434.141, 1984.
19. Grechowiak, J.; Grysiewicz, W.; Ostrowski, A.; Radomyski, B.; Walendziewski, J.; Patente Polonesa, 136.713, 1987.
20. Shinohara, V.; Mitsuashi, M.; Patente Japonesa, 752.895, 1977.
21. Terunuma, K.; Rokilk, N.; Patente Japonesa, 21.387, 1972.
22. Wiewiorowski, E. I.; Tinnin, L. R.; Crnojevich, R.; Patente Americana, 4.670.229, 1987.
23. Beuther, H.; Flinn, R. A.; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* **1963**, *2*, 53.
24. Raison, P.; Dixit, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 14.
25. Afonso, J. C.; Lajter, K.; *Bol. Tec. Petrobrás* **1995**, *38*, 195.
26. Karachi, J.; Patente Americana, 4.444.128, 1991.
27. Luire, L.; "Handbook of Analytical Chemistry". Eds. Mir, Moscou, 1978, Tabela 38.
28. Weast, R. "Handbook of Chemistry and Physics". CRC Press, Boca Raton, USA, 63rd ed., 1982, section C.
29. Eijsbouts, S. J.; van Gestel, J. N. M.; van Veen, J. A. R.; de Beer, V. H. J.; Prins, R.; *J. Catal.* **1991**, *131*, 412.
30. Morales, A.; Prada-Silvy, R.; León, V.; *Atas do 12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, eds. IBP **1990**, vol 1, 591.
31. Afonso, J. C.; Lajter, K.; Góes, R. S.; *Bol. Tec. Petrobrás* **1996**, *39*, aceito para publicação.