

Desmetalización de un catalizador gastado y regenerado de FCC por el método de lixiviación ácido-básica

Demetalization of a FCC expended catalyst, regenerated by the acid-basic lixiviation method

Manuel Fernández¹, Yajaira Guillén², Ángel Rivas³

¹ Pericia Calidad de Gas / Gerencia Departamental de Química Analítica / INTEVEP S.A, Los Teques, Venezuela. E-mail: fernandezmlu@pdvsa.com

² Pericia de Catálisis / Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación / INTEVEP S.A, Los Teques, Venezuela.

³ Pericia de Conversión de Residuales / Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación / INTEVEP S.A, Los Teques, Venezuela.

Recibido 23/10/2019

Aceptado para publicación 04/11/2019

Resumen

En el siguiente trabajo se muestran los resultados obtenidos de la regeneración vía desmetalización de un catalizador gastado de FCC mediante un tratamiento de lixiviaciones sucesivas ácido-básica, para remover los metales contaminantes vanadio y níquel, utilizando como agentes lixiviantes el hidróxido de amonio (NH₄OH) al 20 % p/p y el ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 10% p/p. El método de lixiviación implicó el contacto del catalizador gastado primero con una solución de NH₄OH y luego con una solución de H₂SO₄ por 3h cada una. La caracterización en cuanto al contenido de metales, propiedades texturales y morfología del catalizador, antes y después de las lixiviaciones, se realizó mediante las técnicas de espectroscopia de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES), fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD), propiedades texturales por adsorción de N₂ y microanálisis por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (SEM-EDS). Al catalizador desmetalizado se le realizaron pruebas de micro actividad catalítica en lecho fijo, para verificar si el catalizador aún presentaba actividad. Los resultados obtenidos indicaron que la extracción de Ni fue de 40 % p/p y de V del 58 % p/p, observándose que el catalizador disminuyó en un 15 % aproximadamente su actividad catalítica en cuanto al porcentaje de conversión después de la desmetalización.

Palabras Claves: *Desmetalización, Lixiviación, Catalizador gastado.*

Abstract

In the following work, results obtained from the demetallization of an FCC catalyst used as an additive in the removal of sulfur contained in naphtha streams are shown. A regenerated spent catalyst was subjected to leaching acidic-basic as treatment to remove the contaminating metals (i.e. vanadium and nickel), using as leaching agents 20 % w/w ammonium (NH₄OH) and 10 % w/w sulfuric acid (H₂SO₄). The leaching method involved contacting the spent catalyst first with a solution of NH₄OH for 3 h and then with a solution of H₂SO₄ for 3 h. Metal content, textural properties and morphology of the catalyst, before and after leaching, was performed using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), textural properties and dispersive energy spectroscopy by scanning electron microscopy (SEM-EDS). Micro-activity tests in fix bed were performed to verify the catalyst activity from demetallized catalyst. The obtained results indicated that Ni and V extraction was 40 % w/w and 58 % w/w, respectively; and the catalytic activity was reduced by about 15 % in terms of the conversion rate after the demetallization procedure.

Keywords: *Demetallization, Leaching, Spent catalyst.*

Highlights

1. El acondicionamiento del catalizador de la FCCU empleando la metodología de lixiviación básica-ácida, según la patente N° US8636967 B2 para recuperar metales de catalizadores, permitió la remoción de vanadio y níquel sin afectar significativamente la estructura cristalina de la fase zeolítica presente en el catalizador.
2. Se mantuvo la actividad catalítica del catalizador posterior a la aplicación de la metodología de lixiviación ácido-básica.
3. Se mantuvo la volumetría de los cortes típicos de una FCCU posterior a la aplicación de la metodología de lixiviación ácido-básica.

© Sociedad Venezolana de Catálisis.

Resumen Gráfico / Graphical Abstract



1. Introducción

Los catalizadores gastados o de equilibrio (ECat) de la unidad de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCCU) representan un “pasivo ambiental” en las refinerías y un alto costo económico, por lo que su reutilización implicaría un ahorro en los costos de reposición del catalizador fresco. Una manera de poder reutilizar estos catalizadores, sería colocarlos como aditivos en la misma unidad para disminuir el contenido de azufre en la nafta craqueada. Para ello es necesario acondicionarlos, ya que durante el proceso de craqueo el catalizador puede perder actividad por la disminución del área superficial, así como por la contaminación por metales pesados presentes en el crudo, azufre y coque, a las condiciones del proceso de craqueo catalítico.

Para acondicionar un catalizador ECat es necesario regenerarlo a través de un proceso de calcinación y posteriormente remover la mayor cantidad de metales contaminantes. La remoción de los metales contaminantes de un catalizador ECat sin afectar la estructura del catalizador representa un reto, ya que por lo general durante el proceso se destruye su estructura, dado que lo importante es remover los metales y no reutilizar el catalizador. La metodología de lixiviación representa una alternativa económica y sencilla para remover metales contaminantes de catalizadores gastados, metodología utilizada para la remoción de vanadio y níquel en catalizadores de hidrotreamiento gastados, removiéndose hasta un 88 % de estos metales presentes en el catalizador [1,2]. La patente US8636967 B2 utiliza la metodología de lixiviación para recuperar metales de catalizadores a partir de un producto pesado obtenido de un proceso de hidroconversión que utiliza un aditivo carbonoso [3].

Los metales catalíticos y no catalíticos se concentran en una fase residual para su posterior extracción [3]. La preparación de un aditivo para remover azufre en naftas a partir de un catalizador gastado de craqueo catalítico no ha sido realizada anteriormente, ya que sólo se ha utilizado la metodología para remoción de metales en catalizadores de hidrotratamiento. En este trabajo se evaluó la metodología de la patente N° US8636967 B2 para el acondicionamiento de un catalizador gastado o de equilibrio que permita su reutilización como soporte para preparar un aditivo con miras a remover azufre en naftas craqueadas, teniendo presente que lo ideal es no afectar la estructura del catalizador de equilibrio regenerado, es decir, que el tratamiento de lixiviación mantenga en lo posible la relación silicio/aluminio del mismo. Por tales razones, se plantea utilizar la metodología de lixiviación ácido-básica de la patente N° US8636967 B2 para acondicionar el catalizador gastado de la FCCU.

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales

Se utilizaron como agentes lixiviantes los reactivos hidróxido de amonio (NH_4OH) Fluka, Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) Riedel de Haen y un catalizador regenerado de equilibrio (REGCAT).

2.2. Metodología experimental

Se extrapoló la metodología planteada en la patente US8636967 B2 adaptadas a catalizadores gastados con base sílice-alúmina. Inicialmente se prepararon soluciones de hidróxido de amonio y de ácido sulfúrico al 20% p/p y 10% p/p, respectivamente. Se pesaron 200 g del catalizador REGCAT y se dejó en contacto con una solución de hidróxido de amonio a 80°C, en agitación constante por tres horas. Luego, fue lavado hasta alcanzar pH= 7 en las aguas de lavado y secado a 100 °C, para seguidamente dejarlo en contacto con la solución de ácido sulfúrico igualmente a 80°C bajo agitación constante por 3h. Posteriormente se lava hasta alcanzar pH=7 en las aguas de lavado y secarlo a 100 °C. Finalmente el sólido obtenido se calcina a 620 °C, la cual es la temperatura típica de preparación de los catalizadores gastados antes de su evaluación de actividad.

El catalizador REGCAT fue caracterizado antes y después de aplicar la metodología de lixiviación ácido-básica mediante las técnicas de espectroscopia de emisión atómica de plasma inductivamente acoplado (ICP-AES), fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (XRD), determinación de propiedades texturales mediante la adsorción física de nitrógeno empleando la metodología de cálculo de materiales cristalinos con isothermas tipo II por el método Brunauer-Emmet-Teller (BET) y microscopía electrónica de barrido por energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).

La evaluación de actividad catalítica del catalizador de equilibrio regenerado (REGCAT) se realizó en una unidad de micro actividad en lecho fijo (MAT, por sus siglas en inglés Micro Activity Test) a una temperatura de 525 ° C, en atmósfera de nitrógeno con una carga de gasóleo de vacío (VGO, por sus siglas en inglés Vacuum gas oil). La actividad catalítica se determinó a tres diferentes relaciones de catalizador/aceite siendo esta la relación entre el catalizador y la carga alimentada (Cat/Oil por sus siglas en inglés) donde se define la carga como nafta virgen, hidrotratada o VGO. Este análisis se realiza con el objeto de conocer el desempeño del catalizador REGCAT y los materiales obtenidos después de aplicar la lixiviación, específicamente a los Cat/Oil= 4, 5 y 6.

3. Resultados y discusión

En la Tabla 1, se muestran los resultados de las propiedades texturales del catalizador REGCAT y del sólido obtenido después de aplicar la metodología de lixiviación sucesiva ácido-básica (Sólido *lixiviado*).

Tabla 1. Propiedades texturales del catalizador REGCAT y sólido lixiviado.

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	S_{micro} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
Catalizador _{REGCAT}	124	46	0,20	78
Sólido <i>lixiviado</i>	76	44	0,11	110

Se puede observar en los resultados obtenidos que el área y el volúmen de poro disminuyen al aplicarle la lixiviación ácido-básica, mientras el diámetro de poro promedio aumenta; por lo que se presume que la actividad catalítica del sólido será menor a la del catalizador de equilibrio regenerado, aun cuando el área microporosa se mantiene en el rango de error de la técnica.

Por otro lado, en la Tabla 2 se muestra el porcentaje de extracción de metales contaminantes, níquel y vanadio, del sólido lixiviado. Adicionalmente, en esta tabla se muestran los porcentajes de extracción de los principales metales que componen la estructura del catalizador, como lo son el aluminio y el silicio.

Tabla 2. Porcentaje de extracción de metales níquel, vanadio y los componentes principales del catalizador regenerado.

Metales	Porcentaje de extracción sólido <i>lixiviado</i> (%)
Vanadio	40
Níquel	58
Aluminio	46
Silicio	2

Se puede observar que la metodología aplicada al sólido provocó una remoción del 40% del vanadio y un 58% del níquel respecto al REGCAT, lo cual favorece el balance de metales (en masa) que se realiza en la unidad de craqueo catalítico. A su vez se reporta un bajo porcentaje de extracción del silicio, pero un importante porcentaje de remoción del aluminio, lo que infiere una afectación del soporte del catalizador evidenciada también en los valores de área superficial específica donde hay una disminución y un mayor diámetro de poro promedio. Este resultados sugiere que la variación en la concentración del aluminio extraído está asociada a la matriz del catalizador de FCC y no a la zeolita o fase activa que lo compone, ya que el área microporosa se mantiene en el error de la técnica de análisis.

En las Figuras 1a y 1b se muestran los difractogramas de rayos X observándose una variación en la estructura del sólido debido al tratamiento ácido-básico. En este caso, entre 10 y 25° 2θ se aprecia la ausencia de los máximos de difracción asociados al conjunto de la matriz del catalizador, típicamente una arcilla de tipo caolinita, y prevalecen las señales entre 25 y 30° 2θ asociados a la presencia de la faujasita ultraestabilizada (fase activa en un catalizador de FCC) y que son las señales empleadas para el cálculo de la celda unidad de un catalizador de la unidad de craqueo catalítico fluidizado.

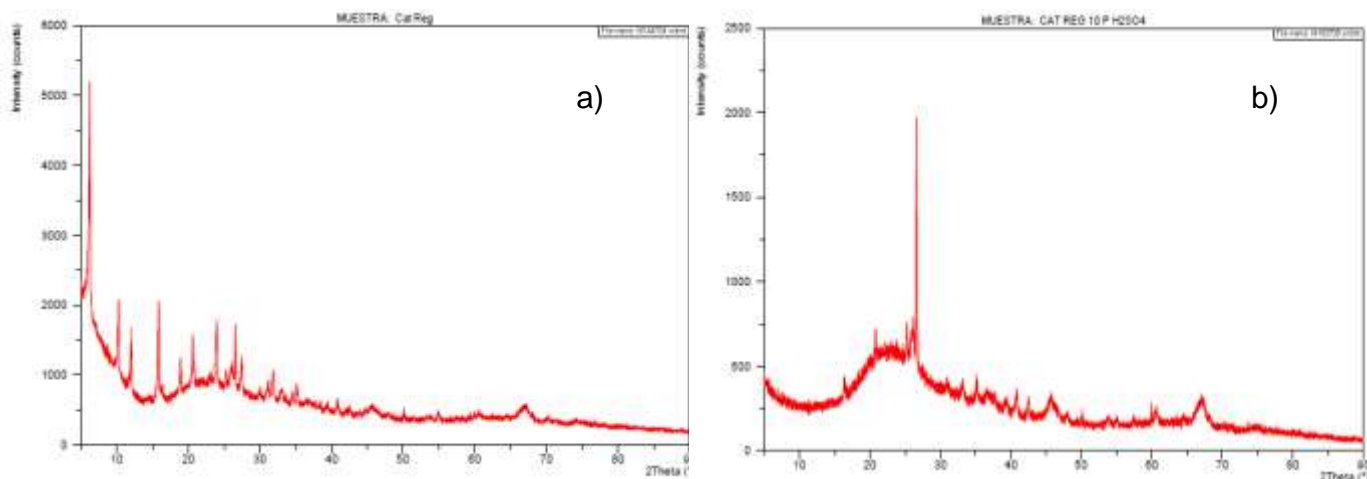


Figura 1. Difractogramas de: **a)** catalizador REGCAT y **b)** sólido lixiviado.

Por otro lado, en las Figuras 2a y 2b se puede observar cómo es la morfología de REGCAT y del sólido lixiviado, determinada por SEM-EDS, y un reporte semicuantitativo de la composición elemental; se evidencia el cambio en el contenido de aluminio y silicio. En general las partículas conservan una morfología esférica, características del tipo de catalizador que requiere una FCCU para mantener la fluidización del sistema.

En las Figuras 3a, 3b y 3d en general se puede observar que la conversión, el rendimiento a gasolina y a gas seco generados con el sólido lixiviado es menor al del catalizador REGCAT, atribuido a la pérdida de las propiedades texturales. En la Figura 3a se puede observar la variación en la actividad catalítica, en cuanto al porcentaje de conversión de la carga en función de la relación Cat/Oil que presentó el Catalizador REGCAT, comparado con el sólido lixiviado. De igual manera, en la Figura 3b se puede observar el porcentaje de gasolina obtenido en función de la relación Cat/Oil, y en las Figuras 3c y 3d se muestra la variación de LCO y gas seco generados en función de la relación Cat/Oil. En la Figura 3c se observa un aumento en el rendimiento a aceites cíclicos livianos (LCO) que se produce con el sólido lixiviado, lo que indica que al extraer la matriz y tener una menor concentración de aluminio en el material resultante favorecen esta fracción, en consonancia con un mayor diámetro de poro observado por adsorción de N_2 sin afectar el rendimiento a gas seco, lo cual ocurre típicamente cuando los soportes son altamente activos y promueven reacciones de sobre craqueo. En general, promover el LCO permite tener una mayor flexibilidad a las fracciones de Diesel dependiendo del punto de corte final del refinador.

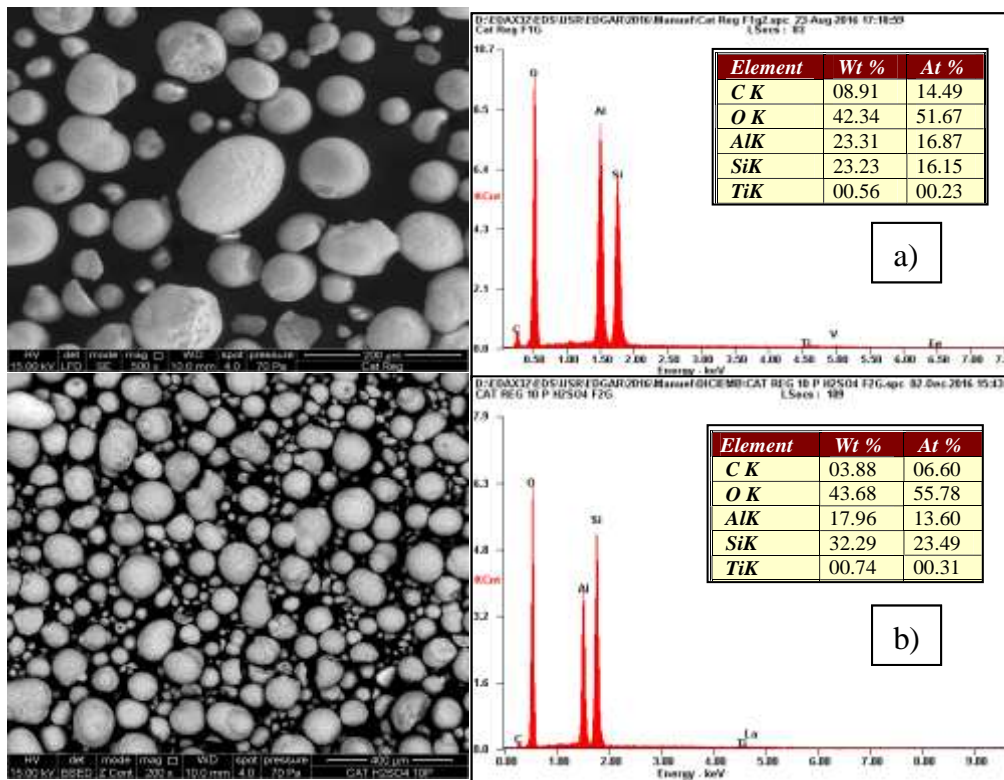


Figura 2. Micrografías del: a) catalizador REGCAT y b) sólido lixiviado.

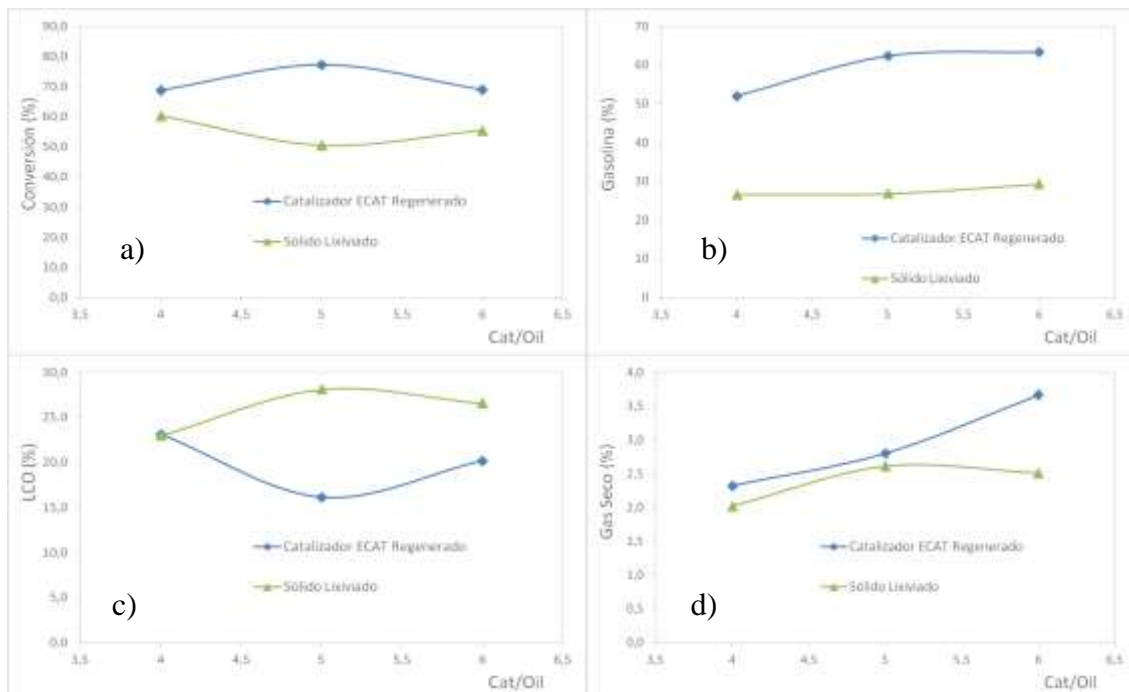


Figura 3. Variación en función de la relación Cat/Oil para el catalizador regenerado y sólido lixiviado a) conversión, b) rendimiento a gasolina, c) rendimiento a LCO y d) rendimiento a gas seco.

4. Conclusiones

El acondicionamiento del catalizador de la FCCU empleando la metodología de lixiviación básica-ácida, según la patente N° US8636967 B2 para recuperar metales de catalizadores, permitió la remoción de vanadio y níquel sin afectar significativamente la estructura cristalina de la fase zeolítica presente en el catalizador y manteniendo con una actividad promedio importante la volumetría de los cortes típicos de una FCCU, por lo que es factible que este catalizador gastado y lixiviado pueda ser re-utilizado en la preparación de aditivos sólidos y re insertados en la FCCU.

Referencias

1. <http://oil-vanadium.blogspot.com/2011/06/recuperacion-del-vanadio-de.html>. Fecha de consulta: 15/02/2017
2. A. Morales-Ramírez, A. Ramírez-López, F. Carrillo-Romo, G. Martínez-Romero, P. Vite-Martínez en ACI (2010) VOL. 1(2), pp. 15-24.
3. C. Canelón, A. Rivas, E. López, y otros en Patente US8636967 B2, INTEVEP SA, (2010).