

RECONVERSIÓN DE CATALIZADORES AGOTADOS DE FCC PARA SU USO EN PURIFICACIÓN DE EFLUENTES ACUOSOS

Maximiliano R. Gonzalez¹, Andrea M. Pereyra^{1,2}, Elena I. Basaldella¹

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas Dr. J.J. Ronco (CINDECA) (CONICET-CIC-UNLP), calle 47 N° 257, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional, calle 60 y 124, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

maximi_gonz@yahoo.com.ar

RESUMEN: Se plantea la utilización de un catalizador FCC agotado como materia prima para sintetizar materiales zeolíticos, obteniéndose un sólido micrométrico con un alto contenido de zeolita NaA. El material zeolitizado se emplea a su vez para la eliminación del cromo trivalente presente en soluciones acuosas, comprobándose que presenta una gran capacidad de retención de Cr(III). Estos cationes pesados quedan contenidos en el seno de la fase sólida, la cual a su vez puede incluirse minoritariamente en formulaciones cementíceas sin alterar las propiedades de las mismas. Los estudios realizados ofrecen un esquema factible para el desarrollo de un proceso tecnológico amigable con el ambiente basado en la revalorización de un residuo industrial.

PALABRAS CLAVE: zeolitas, catalizadores FCC, aditivos cementíceos.

La producción de gasolina en refinerías se realiza tradicionalmente por craqueo catalítico en lecho fluidizado. Las modernas unidades de FCC son procesos continuos que operan las 24 horas del día durante 2 a 3 años, antes de realizar las paradas programadas para mantenimiento de rutina (1). A nivel mundial, la producción de estos catalizadores es de aproximadamente 300 mil toneladas/año (2), por lo cual el catalizador agotado constituye un desecho sólido de difícil manejo y comprometida disposición final. En la actualidad, la mayor parte de estos residuos son solidificados y enterrados, aunque en algunos trabajos se detalla la posibilidad de añadirlos en la formulación de materiales para la construcción (3-7). Los catalizadores FCC que se usan en la actualidad contienen mayoritariamente compuestos de Si y Al, siendo la composición química correspondiente al catalizador usado en este estudio 50 %p/p de SiO₂, 45 %p/p de Al₂O₃; y el 5 %p/p restante distribuido entre otros componentes menores (8). Teniendo en cuenta lo expuesto, en este trabajo se buscó profundizar en el conocimiento de los métodos de síntesis de materiales zeolíticos a partir de materias primas no convencionales. Se investigó la factibilidad de que los productos obtenidos sean de utilidad para el desarrollo de nuevas tecnologías que contribuyan a la remediación y conservación del ambiente.

La síntesis de los materiales zeolíticos se llevó a cabo a partir del catalizador FCC agotado, empleando como pretratamiento del catalizador la activación por fusión alcalina con Na₂CO₃ (Baker, grado analítico). Luego, el material zeolítico se obtuvo por medio de síntesis hidrotérmica, utilizando NaAlO₂ comercial (36,5 %p/p Al₂O₃, 29,6 %p/p Na₂O, 33,9 %p/p H₂O), en un medio acuoso alcalino de NaOH (Carlo Erba, 98 %p/p). Se estudiaron como variables las condiciones de ensayo tales como composición química de la mezcla inicial y tiempo de reacción. Posteriormente, estos materiales sintetizados se probaron como captadores de cromo a través del método de contacto en sistema discontinuo. Las

materias primas usadas así como los materiales zeolíticos obtenidos antes y después de la incorporación de cromo fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), energía de dispersión de rayos X (EDX), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RMN), punto de cero carga (PZC) y adsorción de agua. Finalmente, se elaboraron morteros de cemento portland conteniendo como aditivo distintos porcentajes del material zeolítico intercambiado con cromo. Para el diseño de estos morteros se utilizaron relaciones en peso de agua/cemento y cemento/arena constantes. Se evaluaron los efectos de estas adiciones en las propiedades tecnológicas de los morteros conjuntamente con la capacidad de inmovilización de los contaminantes en los correspondientes morteros.

Los resultados obtenidos muestran que los materiales sintetizados a partir del catalizador FCC agotado presentaron un alto contenido de zeolita NaA. La fusión con Na₂CO₃ permitió lograr un producto rico en zeolitas a tiempos cortos de síntesis, comparables a los obtenidos en las síntesis tradicionales.

Las micrografías SEM (Fig. 1) del material zeolítico obtenido muestran que el producto mantiene la morfología del catalizador de partida, pues luego de la reacción todavía se observan las partículas esféricas originales de diámetros vecinos a los 60-100 µm. (Fig. 1.a).

Adicionalmente, se aprecia en la Fig. 1.b. que toda la superficie de las partículas de catalizador está cubierta por aglomerados de cristales zeolíticos.

Por otra parte, las experiencias de intercambio catiónico realizadas utilizando soluciones conteniendo niveles tan altos como 135ppm de Cr(III) muestran que es posible llevar este valor por debajo de los límites permitidos utilizando una relación sólido (g)/líquido (L) = 3, lo que significa que sería de gran utilidad para la eliminación de Cr(III) y potencialmente lo sería para la de otros metales pesados contaminantes de efluentes acuosos.

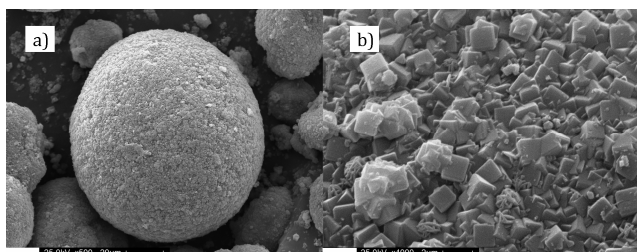


Figura 1. Micrografías SEM correspondientes al producto zeolítico obtenido luego de la síntesis. a) esfera de catalizador, magnificación X500, b) superficie de la esfera del catalizador, magnificación X4000

Se comprobó también que los morteros conteniendo no más de 5% de material zeolítico intercambiado presentan propiedades mecánicas similares a las de los morteros libres de este agregado. Adicionalmente, los ensayos de lixiviación registran niveles de concentración de cromo en la fase líquida cercanos a cero.

Se considera que es posible la transformación de catalizadores FCC agotados en productos zeolíticos de interés tecnológico, observándose un incremento significativo de la reactividad de la materia prima al implementar una etapa de pretratamiento (fusión alcalina empleando Na_2CO_3). Con esta metodología innovadora se logran valores de cristalinidad zeolítica del orden del 75%. Adicionalmente, la fusión con Na_2CO_3 permite acortar en forma marcada los tiempos de reacción, ya que se obtienen productos ricos en zeolita a tiempos cortos de síntesis, comparables a los usados en las síntesis tradicionales de zeolita NaA. Se comprueba que el material zeolitizado obtenido a partir del catalizador FCC agotado puede ser utilizado para la eliminación de cationes Cr(III) presentes en fase acuosa, siendo este proceso de gran utilidad para la eliminación de metales pesados contaminantes.

Por último, la fase sólida altamente contaminada con el catión pesado, obtenida después del intercambio iónico, puede incluirse minoritariamente en las formulaciones de cemento sin alterar las

propiedades del mismo, efectuando una inmovilización eficiente de metales pesados.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ing. Qco. J. Tara y la Tca. Qca. A. Ermili por la colaboración en la realización del trabajo experimental. M.R. Gonzalez agradece la beca postdoctoral de CONICET.

REFERENCIAS

- [1] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, *Zeolites and catalysis*, John Wiley & Sons, Federal Republic of Germany, **2010**.
- [2] L.R.M. Estevao, M. Le Bras, R. Delobel, R.S.V. Nascimento, "Spent refinery catalyst as a synergistic agent in intumescent formulations: influence of the catalyst's particle size and constituents"; *Polym. Degrad. Stab.* **88**, **2005**, 444-455.
- [3] N. Su, H.Y. Fang, Z.H. Chen, F.S. Liu, "Reuse of waste catalysts from petrochemical industries for cement substitution"; *Cem. Concr. Res.* **30**, **2000**, 1773-1783.
- [4] N. Su, Z.H. Chen, H.Y. Fang, "Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar"; *Cem. Concr. Compos.* **23**, **2001**, 111-118.
- [5] S.K. Antiohos, E. Chouliar, S. Tsimas, "Re-use of spent catalyst from oil-cracking refineries as supplementary cementing material"; *J. Chin. Particulol.* **4(2)**, **2006**, 73-76.
- [6] B. Pacewska, M. Burowska, I. Wilińska, M. Swat, "Modification of the properties of concrete by a new pozzolan A waste catalyst from the catalytic process in a fluidized bed"; *J. Cem. Concr. Res.* **32**, **2002**, 145-152.
- [7] J. Payá, J. Monzó, M. Borrachero, "Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements"; *J. Cem. Concr. Res.* **31**, **2001**, 57-61.
- [8] E.I. Basaldella, J.C. Paladino, M. Solari, G.M. Valle, "Exhausted fluid catalytic cracking catalysts as raw materials for zeolite synthesis"; *Appl. Catal. B* **66**, **2006**, 186-191.