

ARAŞTIRMA MAKALESİ

PETROL ENDÜSTRİSİNDE KULLANILAN HİDROİŞLEM KATALİZÖR ATIKLARINDAN METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANILMASI

Ercan AÇMA*, Cem OKTAYBAŞ**, Şeref SÖNMEZ*

İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Maslak-İSTANBUL**Sarkuysan A. Ş., İSTANBUL*

Geliş Tarihi: 01.11.2001

RECOVERY OF METALLIC VALUES FROM HYDROTREATING CATALYST WASTES USED IN PETROLIUM INDUSTRY

SUMMARY

In this study, the recovery of metallic values from spent hydrotreating catalysts which are used in the removal of impurities, especially sulphur and in the hydrogenation of hydrogen-carbon bonds by using alkali fusion – leaching - chemical precipitation methods was investigated. Experimental results show that by using alkali fusion of spent catalysts at 750°C for 2.5 hours followed by water leaching, molybdenum was dissolved with 86% efficiency. Molybdenum in the leachate was recovered by means of precipitation with H₂S as MoS₃. Precipitate from water leaching was again leached at 95°C for 5 hours with 350g H₂SO₄/l, where up to 83.2% and 61% of cobalt and aluminum were dissolved, respectively. At the end of the precipitation process following acidic leaching, the solution with 31g/l of Al and 2.4g/l of Co was treated with NaOH solution at pH = 4.5 and 99.8% of the aluminum present was recovered without cobalt contamination. From the remaining solution (2.3g/l Co, 0.1g/l Al) consisting of cobalt after Al(OH)₃ precipitation, cobalt was precipitated as Co(OH)₂ with the efficiency of 99.5% at 70°C and at pH 9. Reviewing the overall process, total recovery efficiencies were nearly 85.9%, 60.3% and 81.5% for molybdenum, aluminum and cobalt, respectively. The solid products obtained, may then be sold directly or may be used as raw materials in metal production.

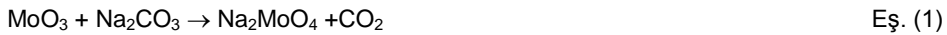
ÖZET

Bu çalışmada, petrol rafinerilerinde, başta kükürt olmak üzere safsızlıkların giderilmesi ve hidrojen-karbon bağlarının düzenlenmesi amacıyla kullanılan, atık hidrojenasyon katalizörlerinden metalik değerler alkali füzyon – liç - kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak geri kazanılmaya çalışılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlar, katalizör atıklarının 750°C sıcaklıkta, 2,5 saat süre ile alkali füzyon işlemine tabi tutulması ve ardından yapılan suda liç işlemi ile, molibdenin %86 verim ile çözeltilmeye alınabileceğini göstermektedir. Liç çözeltisinden molibden, H₂S ile çöktürme ile MoS₃ olarak elde edilmiştir. Suda çözümlendirme işleminden çıkan katı 95°C'de, 5,0 saat sürede 350g H₂SO₄/l çözeltisi ile liç edildiğinde katı atıktaki kobaltın %83,2'si, alüminyumun ise %61'i çözeltilmiştir. Asidik liç işleminden sonra oluşan ve 31g/l Al ile 2,4g/l Co içeren çözeltiden, oda sıcaklığında ve pH değeri 4,5 olan NaOH çözeltisi ilavesi ile yapılan çöktürme işlemi sonucunda, çözeltide bulunan alüminyumun %99,8'i kobalt kirlenmesi olmaksızın Al(OH)₃ şeklinde çöktürülmüştür. Al(OH)₃ çöktürme işleminden geriye kalan kobaltlı çözeltiden (2,30g/l Co, 0,1g/l Al) 70°C sıcaklığında ve pH değeri 9,0'da %99,5 verimle Co(OH)₂ olarak çöktürülmüştür. Prosesin tamamı göz önüne alındığında toplam geri kazanım verimleri ortalama olarak molibden için % 85,9, alüminyum için %60,3 ve kobalt için %81,5 olarak elde edilmiştir. Elde edilen katı ürünler, doğrudan satılabilir ya da metal üretimine yönelik hammadde olarak kullanılabilirler.

1. GİRİŞ

Hidrojenasyon, destilasyon sırasında bir katalizör yardımı ile petrol fraksiyonlarındaki hidrojen bağlarının düzenlenmesini ve safsızlıkların (kükürt, azot, vanadyum gibi) uzaklaştırılmasını kapsayan oldukça geniş bir grup işlemin genel adıdır. Bu amaç için alüminaya emdirilmiş oksit halinde ağırlıkça % 6,2-12,0 Mo ve % 2,5-3,7 Co içeren Co-Mo katalizörleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tip katalizörler bozulmaya (zehirlenmeye) ve bileşim değişimine karşı son derece yüksek bir dirence sahip olup, kolaylıkla yenilenerek, aktivitelerinde bir kayıp olmaksızın uzun süre kullanılabilirler [1]. Ekonomik ömrünü tamamlamış katalizörlerin içerdiği metallerin selektif olarak geri kazanılması gerekmektedir. Özellikle molibdenin geri kazanımı konusunda bir çok literatür çalışması bulunmaktadır. Örneğin, sodyum klorür ve su buharı ile kavurma, suda liç, NH_4VO_3 halinde vanadyum çöktürme ve solvent ekstraksiyon adımları izlenerek %77 molibden kazanım verimine ulaşılmıştır [2, 3]. Foguene ve arkadaşlarının (1994) çalışmalarında [4], arsenik içeriği yüksek olan katalizörlerin sıcak alkali liçi ile Mo, V, As ve Al'un bir kısmı çözeltiye alınmış, çözelti asitlendirilerek safsızlıklardan temizlenmiş ve iyon değişimi yöntemi ile saf amonyum molibdat çözeltisi elde edilmiştir. Konuyla ilgili diğer araştırmalarda petrol rafinerilerinde kullanılan hidrojenasyon katalizör atıklarından molibdenin ekstraksiyonu ile ilgili olarak tiyofosfonik asit liçi ve çözeltiden Cyanex 301 ve 302 tipi iyon değiştiricilerle molibdenin ekstraksiyonu [5], bu katalizör atıklarının ısı radyasyon yöntemiyle işlenmesi [6], katalizör atıklarından vanadyum ve molibden kazanılması için bu katalizörlerin amonyak ve NaOH çözeltileriyle doğrudan liçi [7], yine hidrojenasyon atıklarının H_2SO_4 ve HNO_3 karışımıyla liç edilmesi, çözeltinin işlenmesiyle elde edilen molibden ve kobalt hidroksit bileşiklerinden ısı parçalama ve hidrojen redüksiyonuyla molibden ve kobalt metal tozlarının üretimi [8] ve de atık hidrojenasyon petrol katalizörlerinin doğrudan H_2SO_4 ile liçini ve içindeki metalik değerlerin çeşitli pH değerlerinde PIA-8 tipi bir solventle ekstraksiyonunu kapsayan [9] çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

Görüldüğü gibi literatürde atık hidrojenasyon katalizörlerinin işlenmesinde kavurma ve alkali füzyon ya da doğrudan asidik veya bazik liç ile başlayan çeşitli yöntemler bulunmaktadır. Ancak bu yöntemlerden çoğu, metallerin selektif olarak kazanılmasından önce bir kavurma işlemi ile karbon ve kükürdün katalizörden uzaklaştırılmasını önermektedir. Ayrıca birçok proses, sodyum karbonat veya diğer kimyasallarla bir alkali füzyon işlemi kapsamaktadır. Bu işlem esnasında;



reaksiyonu gereğince molibden suda çözünür bir bileşik halini almaktadır. Çözeltiye alınan molibden çözeltiye CaCl_2 veya kireç ilavesi ile CaMoO_4 şeklinde ya HNO_3 ilavesi ile molibdenik asit halinde ya da hidrojen sülfür ile molibden sülfür olarak çözeltiden çöktürülebilmektedir [10].

Yapılan çalışma, Kırıkkale-TÜPRAŞ Rafinerisi'nden getirtilen atık hidrojenasyon katalizörlerinden metalik değerlerin alkali füzyon – liç - kimyasal çöktürme yöntemi kullanılarak geri kazanılması amacına yöneliktir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

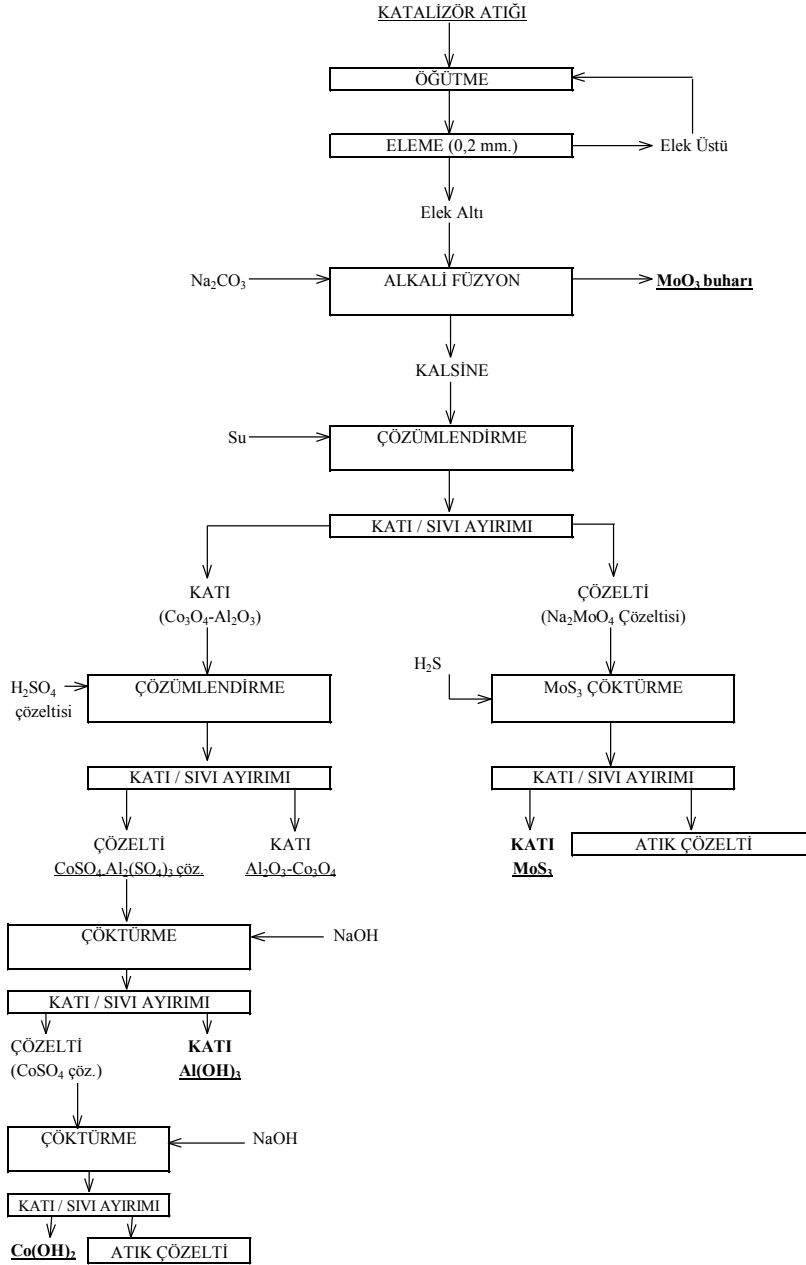
Deneylerde kullanılan atık katalizör numunesi Kırıkkale-TÜPRAŞ Rafinerisi'nden temin edilmiştir. Numune çakmaktaşı görünümünde ve ortalama 5-7mm tane boyutunda

olduğu için öncelikle atık katalizör, tamamı 0,2mm'nin altına gelecek şekilde öğütülmüştür. Yapılan elek analizine göre numunenin ortalama tane boyutu 80µm civarındadır. Deneysel çalışmalar kavurma, alkali füzyon, suda liç, molibden sülfür çöktürme, asidik liç, alüminyum hidroksit çöktürme ve kobalt hidroksit çöktürme deneylerini kapsamaktadır.

Deneysel çalışmalarda öğütme işlemleri SIEBTECHNIK marka titreşimli değirmenle, elemeler RETSCH marka titreşimli eleme makinasıyla, termik işlemler Nüve marka MF 120 model fırınla, liç ve çöktürme işlemleri IKAMAG RCT marka ve FRAMO marka M22/1 model ısıtıcı-karıştırıcılarla, kimyasal analizler PERKIN-ELMER 1100B atomik absorpsiyon spektrofotometresi ve LEYBOULD-HERAEUS marka CSA 2003 model karbon kükürt cihazıyla, çözeltilerin karıştırılması IKA WERK marka RW 20 model üstten karıştırıcıyla, pH ölçümleri SCHOTT marka CG840 model pH-metrede, ürün karakterizasyonları ise RIGAKU-RINT marka x-ışınları difraktometresiyle yapılmıştır. Öğütülmüş numunenin kimyasal analizi Tablo 1'de, deneysel çalışmaların nasıl uygulandığı ise Şekil 1'de gösterilmiştir.

Tablo 1. Katalizör numunesinin kimyasal bileşimi

Element	% Miktar (Ağırlıkça)	Element	% Miktar (Ağırlıkça)
Mo	9,69	Ni	0,025
Co	2,65	Cd	0,028
Al	45,33	Zn	0,018
Si	0,94	C	0,048
Fe	0,40	S	0,440
		Oksitlere bağlı O	Kalan

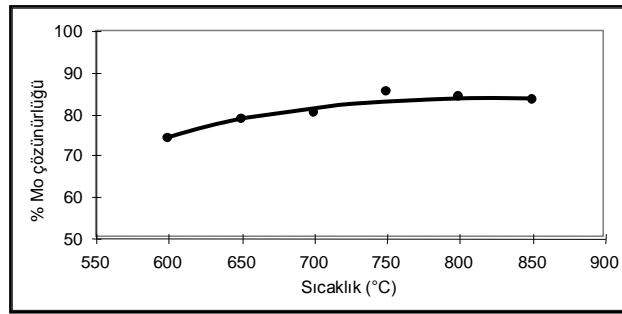


Şekil 1. Hidroişlem katalizörlerinden metalik değerlerin geri kazanılması için kullanılan deneysel yöntem.

3. DENEYSEL SONUÇLAR

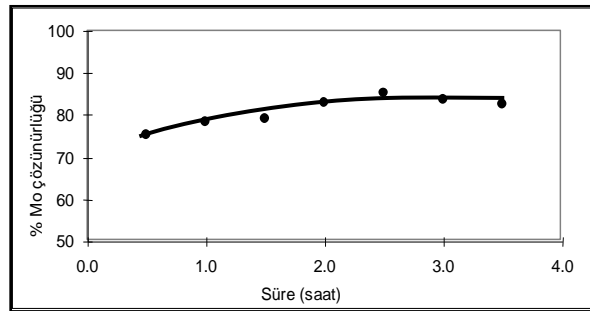
3.1. Alkali Füzyon ve Molibden Kazanma Deneyleri

Alkali füzyon deneylerinde Na_2CO_3 ile karıştırılan atık katalizördeki molibdenin eritiş ve suda liç metoduyla çözeltilmesi amaçlanmıştır. Demir potalarda yapılan eritiş deneylerinde teorik miktarın %175 fazlası Na_2CO_3 ilavesiyle ve 1/2,5 katı/sıvı oranında 75°C sıcaklıkta 2 saat süre ile 400dev/dak'da karıştırma yapılarak molibdenin en iyi şartlarda çözeltilmesi alınabileceği tespit edilmiştir. Optimal Na_2CO_3 ilavesi ve suda liç şartları kullanılarak 750°C 'deki eritişlerde en yüksek molibden çözünürlüğüne erişildiği Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Sudaki molibden çözünürlüğünün alkali füzyon sıcaklığı ile değişimi (Alkali eritiş şartları: 2,5 saat, %175 stokiyometrik Na_2CO_3 , liç şartları: 1/2,5 katı/sıvı oranı, 75°C , 2 saat, 400 dev/dak).

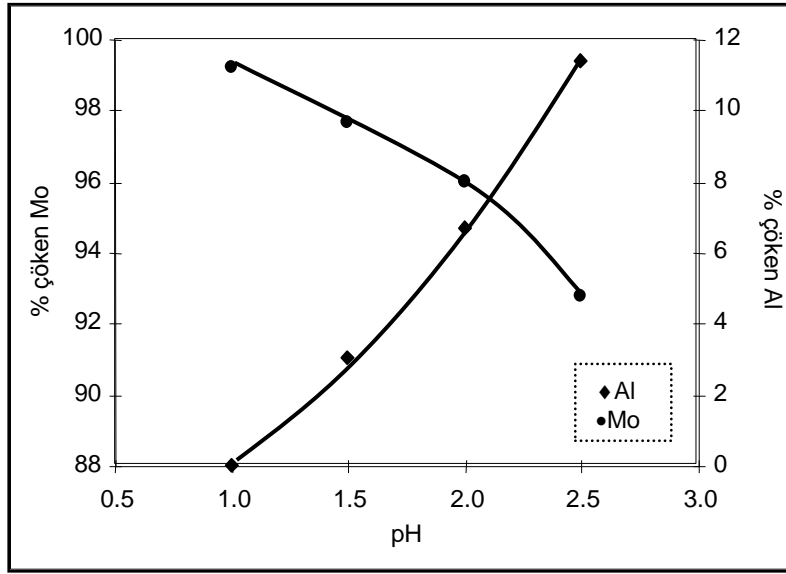
Bu sıcaklıktaki alkali eritişte molibdenin yeterli miktarda çözeltilmesi için 2.5 saatlik eritiş süresi gereklidir (Şekil 3).



Şekil 3. Molibden çözünürlüğünün alkali füzyon süresi ile değişimi (750°C , %175 stokiyometrik Na_2CO_3).

Bu grup deneylerde teorik miktarın %175 fazlası Na_2CO_3 ilavesi ile 750°C 'de, 2,5 saat süre ile alkali eritiş yapılarak ortalama tane boyutu $80\mu\text{m}$ olan atık katalizördeki toplam molibdenin %86'sı çözeltilmektedir. Kazanılmayan molibdenin miktarının ortalama %4'ü atık katalizördeki spinel yapıların içinde kalırken ortalama %10'u ise buharlaşarak kaybolmaktadır.

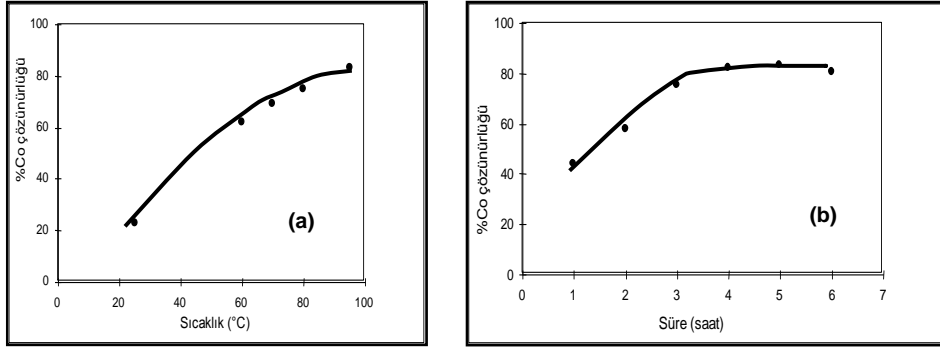
Optimal şartlardaki alkali füzyon ve suda liç deneylerinden elde edilen sodyum molibdat çözeltileri 20g Mo/l ve 1g Al/l konsantrasyonundadır. Bu çözeltilerden 25°C'de değişik pH değerlerinde H₂S geçirilerek MoS₃ çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'den görüleceği gibi çözelti bazikleştikçe molibden çökme oranı azalmakta, alüminyumun çökmesi ise artmaktadır. Optimal pH değeri 1'dir ve bu pH değerinde çözeltilerdeki Mo'nun %99,2'si, Al'un ise %0,01'i esas bileşeni MoS₃ olan sülfürlü bir faz olarak çökelmektedir.



Şekil 4. Çöken Mo ve Al miktarına pH değerinin etkisi (25°C).

3.2. Kobalt ve Alüminyum Kazanma Deneyleri

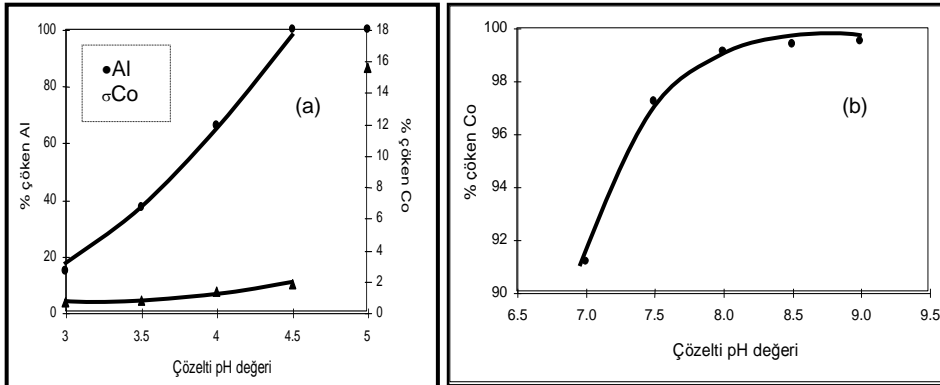
Atık katalizörlere uygulanan alkali eritme ve suda çözündürme işlemleri sonunda elde edilen katı artıktaki yapılan X-ışınları incelemelerinde yapıda alüminyum oksit (γ -Al₂O₃), kobalt oksit (Co₃O₄), molibden oksit (MoO₃) ve kobalt alüminat (Al₂CoO₄) bulunduğu tespit edilmiştir. Bu liç artığında ortalama olarak % 0,35 Mo, %2,84 Co ve %50,17 Al bulunmaktadır. Liç artığındaki kobalt ve alüminyumun selektif olarak kazanılabilmesi için sıcak H₂SO₄ liçi ve kontrollü kimyasal çöktürme önerilen en uygun yöntemdir [1, 11]. Yapılan asidik liç deneylerinde 350g/l H₂SO₄ konsantrasyonu ve 1/10 katı/sıvı oranı kullanılmıştır. Bu şartlarda Şekil 5'den görüldüğü gibi optimal sıcaklık 95°C, süre ise 5 saattir.



Şekil 5. Asidik liçte katalizörden çözünen kobalt verimine sıcaklığın (a) ve sürenin (b) etkisi (350 g/l H₂SO₄, 1/10 katı/sıvı oranı, 400dev/dak).

Tespit edilen asidik liç şartlarında molibdeni giderilmiş katalizördeki kobaltın %83,2'si, alüminyumun ise %61'i çözeltiye geçmektedir. Çözeltide CoSO₄ ve Al₂(SO₄)₃ halinde ortalama 31g Al/l ve 2,4g Co/l bulunmaktadır. Bu çözeltiden kobaltın kazanılabilmesi için önce NaOH ile pH ayarlanarak Al'un Al(OH)₃ şeklinde selektif olarak çöktürülmesi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 6(a)'dan görüldüğü gibi pH= 4,5'da hidroksit şeklinde en yüksek alüminyum çökme verimi (%99,8) ve en düşük kobalt kaybı (%1,8) elde edilmiştir. Bu pH değeri sülfatlı çözeltilerden alüminyum ve kobalt ayırımı için önerilen 4,1 pH değeri ile ve bu konudaki diğer çalışmaların sonuçlarıyla uyumaktadır [1, 12]. Asidik liç çözeltisinden alüminyumun uzaklaştırılmasından sonra elde edilen ve pH değeri 4,5 olan çözelti ortalama 2,3g/l kobalt ve 0,1g/l alüminyum içermektedir. Bu çözelti 70°C'ye ısıtıldıktan sonra yine NaOH ilavesiye pH=9'da kobaltın %99,5'i pembe renkli Co(OH)₂ olarak çöktürülebilmıştır (Şekil 6b). Bulunan optimal pH değeri, literatürde verilen ve bu tip çözeltilerden kobaltın hidroksit şeklinde çöktürülmesi için önerilen pH= 9,3 değerine oldukça yakındır [13].



Şekil 6. Çözelti pH değerinin (a) alüminyumun temizlenmesine (25°C), (b) çözeltiden kobaltın çöktürülmesine (70°C) etkisi.

4. DEĞERLENDİRME

Petrol endüstrisinde kullanılan atık hidrojenasyon katalizörlerinden molibden, gerekli stokiometrik miktarın 1,75 katı kadar Na_2CO_3 ilavesi ile, 750°C sıcaklığında, 2,5 saat süre ile alkali eritiş işlemine tabi tutularak ve hemen ardından bir suda liç işlemi yapılarak % 86 verim ile sodyum molibdat şeklinde çözeltiliye alınabilmektedir. Bu işlem sırasında az miktarda alüminyum çözeltiliye geçmekte, fakat molibdenin asidik ortamda sülfür şeklinde çöktürülmesi sırasında çözeltide kalmaktadır. Yapılan sülfür çöktürme deneylerinde molibden %99,2 verimle çökerken alüminyum çökme veriminin %0,01 seviyesinde kalması bunu doğrulamaktadır.

Alkali eritiş ve suda liç işleminden elde edilen katıda %0,35 molibden kaldığı görülmektedir. Bu kalıntının nedeni atık katalizör bünyesindeki spinel yapıdır. Molibden kazanımındaki diğer bir kayıp ise MoO_3 'ün 600°C üzerinde buhar fazına geçmeye başlamasıdır [14]. Gaz fazına geçen molibden tutulabildiğinde, molibdenin geri kazanım veriminin yaklaşık % 95 mertebelerine yükselmesi beklenmelidir.

Molibdeni giderilmiş atık katalizör 95°C 'de, 5 saat süre ile, 1/10 K/S oranında, 350g H_2SO_4 /l içeren çözeltili ile liç edildiğinde katı atıktaki kobaltın %83,2'si, alüminyumun ise %61'i çözeltiliye alınabilmektedir. Asidik liç işleminden çıkan ve 31g Al/l ile 2,4g Co/l içeren çözeltiden oda sıcaklığında, NaOH ilavesi ile pH değeri 4,5 kılınarak alüminyumun %99,8'i $\text{Al}(\text{OH})_3$ şeklinde çöktürülebilmektedir. Bu işlem sırasında kobaltın %1,8'i $\text{Al}(\text{OH})_3$ çökeleğine karışmaktadır.

Al temizleme işleminden geriye kalan ve 2,3g Co/l ile 0,1g Al/l içeren çözeltiden 70°C 'de ve pH= 9'da %99,5 verimle pembe renkli $\text{Co}(\text{OH})_2$ çöktürülebilmektedir. Prosesin tamamı göz önüne alındığında toplam geri kazanım verimleri molibden için % 85,9, alüminyum için %60,3 ve kobalt için %81,5'tir. Kimyasal çöktürmeyle elde edilen ürünler doğrudan satılabilir ya da metal üretimine yönlendirilebilir kalitede bileşiklerdir. Bu bileşiklerden MoS_3 çökeleği % 0,08 alüminyum ve %0,02 kobalt; $\text{Al}(\text{OH})_3$ çökeleği %0,04 kobalt ve $\text{Co}(\text{OH})_2$ çökeleği ise %0,7 alüminyum içermektedir. Bu çalışmada ulaşılan deneysel sonuçlar literatürde önerilen yöntemlerde %90 civarındaki molibden ve kobalt geri kazanım verimlerine oldukça yakındır [1, 14]. Değerlendirme artığı olarak ortaya çıkan γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ yapısındaki ürün ise refrakter sanayinde kullanılabilir kalitededir.

KAYNAKLAR

- [1] Donaldson, J.D., Clark, S.J., Grimes, S.M., "Co in Chemicals, Monograph Series", The Cobalt Development Institute, Strobel&Sons, London, 1986.
- [2] Blossom, J.W., "Molybdenum, A Chapter from Mineral Facts and Problems, Bureau of Mines", United States Department of Interior, 1985.
- [3] Biswas, R.K., Wakihara, M., Taniguchi, M., "Recovery of Vanadium and Molybdenum from Heavy Oil Desulphurization Waste Catalyst", Hydrometallurgy, 14, 219-230, 1985.
- [4] Fogueue, M., Van Lierde, A., Dufresne, P., "The Behaviour of Arsenic During the Processing of Spent Co-Mo and Ni-Mo Catalysts", Second International Conference on the Recycling of Metals, Amsterdam-The Netherlands, 215-222, 19-21 October, 1994.

- [5] Saily, A., Tandon, S.N., "Extraction of Molybdenum by Thiophosphinic Acids and Its Recovery From Spent Co-Mo Catalyst and Cu Pyrites", *Chemia Analityczna*, 42, 1, 57-64, 1997.
- [6] Lunin, V.V., Miroshnichenko, I.I., Panteleev, D.M., Solovetskii, Y.I., "Extraction and Purification of Molybdenum From Deactivated Hydrodesulfurization Catalysts by Radiation-Thermal Treatment", *Kinetics and Catalysis*, 34, 4, 646-650, 1993.
- [7] Villarreal, M.S., Kharisov, B.I., Torres-Martinez, L.M., Elizondo, V.N., "Recovery of Vanadium and Molybdenum From Spent Petroleum Catalyst of PEMEX", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 12, 4624-4628, Dec 1999.
- [8] Rabah, M.A., Hewaidy, I.F., Farghaly, F.E., "Recovery of Molybdenum and Cobalt Powders From Spent Hydrogenation Catalyst", *Powder Metallurgy*, 40, 4, 283-288, 1997.
- [9] Zhang, P.W., Inoue, K., Yoshizuka, K., Tsuyama, H., "Recovery of Metal Values From Spent Hydrodesulfurization Catalyst by Solvent-Extraction with PIA-8", *Nippon Kagaku Kaishi*, 5, 407-412, 1995.
- [10] Trimm, D.L., "Deactivation, Regeneration and Disposal of Hydroprocessing Catalysts", *Proceedings of the Conference on Catalysts in Petroleum Refining, Kuwait*, 41-60, 1989.
- [11] Kirk, E.R., Othmer, D.F., "Encyclopedia of Chemical Technology", The Interscience Encyclopedia Inc., New York, 4, 200-214, 1954.
- [12] Jackson, E., "Hydrometallurgical Extraction and Reclamation", Ellis Horwood Limited, England, 1986.
- [13] Pourbaix, M., "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, Cebelbor-Brussels, 1966.
- [14] Gupta, C.K., "Extractive Metallurgy of Molybdenum", CRC Press, U.S.A., 1992.