

Recovery of Cerium and Zeolite from Spent Fluidized Catalytic Cracking Catalyst

Victor Pretell, Dr¹, Williams Ramos, MSc¹, Carlos Ubillas, Ing¹, and Herbert Manrique, MSc¹

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretellh@uni.edu.pe, wramosv@uni.edu.pe, carlos.ubillas.a@uni.pe, hmanrique@uni.edu.pe

Abstract- Fluidized Catalytic Cracking (FCC) catalysts are widely employed in the petrochemical industry and typically contain rare earth oxides (La_2O_3 , Ce_2O_3) at concentrations ranging from 1 to 3.5 % w/w, depending on the producer and raw material being processed. It is estimated that over 400,000 tons of spent FCC catalyst (Ecat) are generated annually worldwide, primarily being disposed of in safety landfills. Consequently, Ecat represents a potential secondary source of lanthanides such as cerium. The characterization of Ecat from a local refinery was conducted, analyzing metal content by ICP-AES, thermogravimetric analysis, and FTIR spectroscopy. Subsequently, acid leaching with HCl, followed by caustic and thermal treatment of the residual solid post-leaching, was performed to obtain zeolite. Ecat characterization revealed a cerium content of 0.17 % w/w, and TGA analysis determined a thermal treatment temperature of 500 °C. Acid leaching resulted in a 58.44% w/w cerium recovery at a temperature of 70 °C, utilizing 4 M HCl, six hours of contact time, and an L/S ratio of 5 mL/g. The solid extracted after acid leaching was mixed with powdered NaOH in a 1:1 ratio, and heated to 500°C for 1.5 hours, resulting in the formation of type 4A zeolite.

Keywords— Ecat, cerium, zeolite, acid leaching, spent catalyst.

Recuperación del Cerio y Zeolita del Catalizador Gastado de Craqueo Catalítico Fluidizado

Victor Pretell, Dr¹, Williams Ramos, MSc¹, Carlos Ubillas, Ing¹, and Herbert Manrique, MSc¹
¹Universidad Nacional de Ingeniería, Perú, vpretellh@uni.edu.pe, wramosv@uni.edu.pe, carlos.ubillas.a@uni.pe, hmanrique@uni.edu.pe

Resumen— Los catalizadores de craqueo catalítico fluidizado (FCC) son usados en la industria petroquímica y contienen óxidos de tierras raras (La_2O_3 , Ce_2O_3) en concentraciones que están entre el 1 al 3.5 % p/p dependiendo del productor y la materia prima que se vaya a procesar. Se estima que anualmente se generan más de 400 000 toneladas de catalizador gastado de FCC (Ecat) en todo el mundo, los cuales mayormente se disponen en rellenos de seguridad. Entonces el Ecat representa una posible fuente secundaria de lantánidos como el cerio. Se realizó la caracterización del Ecat de una refinería local analizando el contenido de metales por ICP-AES, el análisis termogravimétrico y el espectro FTIR. Luego la lixiviación ácida con HCl y finalmente el tratamiento cáustico y térmico del sólido remanente después de la lixiviación para obtener una zeolita. La caracterización del Ecat mostró que el contenido de cerio era de un 0.17 % p/p y el análisis TGA determinó que la temperatura de tratamiento térmico sería 500 °C. En la lixiviación ácida se obtuvo una recuperación de un 58.44 % p/p de cerio a la temperatura de 70 °C, empleando HCl 4 M, seis horas de tiempo de contacto y una relación L/S de 5 mL/g. El sólido extraído después de la lixiviación ácida se mezcló con NaOH en polvo en proporción 1:1, y se calentó a 500 °C por 1.5 h y se obtuvo una zeolita tipo 4A.

Palabras clave—Ecat, cerio, zeolita, lixiviación ácida, catalizador gastado.

I. INTRODUCCIÓN

En 1800 en los inicios de la revolución industrial la población humana ascendía a mil millones de personas y se estima que consumió 19 EJ de energía, en 2022 la población creció hasta 7900 millones de habitantes y el consumo de energía fue de 606 EJ, en 222 años la población se multiplicó por ocho y el consumo de energía por 32 [1], [2], entonces el crecimiento poblacional está directamente relacionado con el consumo de energía. Del total de energía consumida al 2022, el 76 % correspondió a energías fósiles derivadas del petróleo, gas y carbón. El petróleo es importante en el transporte terrestre, marítimo y aéreo, tanto de carga como de pasajeros, donde se emplean las gasolinas, diésels, turbo jet y residuales marinos, los cuales se obtienen del proceso de refinación.

La refinación del petróleo consta de cuatro macroprocesos: procesos de separación, conversión, tratamiento y servicios auxiliares [3]. El craqueo catalítico fluidizado (FCC, por sus siglas en inglés) es un proceso clave en los procesos de conversión de las modernas refinerías de petróleo. Desde su introducción en 1942 ha demostrado una gran versatilidad para convertir las moléculas de hidrocarburos

de baja calidad y alto peso molecular como los residuales de vacío, residuales atmosféricos, petróleo crudo, en otras más ligeras y valiosas como el diésel, gasolina, gas licuado de petróleo (GLP) y propileno [4], [5], [6], [7], [8]. El craqueo de hidrocarburos de cadena larga es el proceso más importante en la refinación del petróleo; aunque el método para craquear estos hidrocarburos ha evolucionado a lo largo de los años, el objetivo final siempre ha sido el mismo, es decir, obtener combustibles de mejor calidad [8], [9]. Hoy en día, prácticamente todo el craqueo catalítico que se lleva a cabo en las refinerías se realiza mediante el proceso de FCC, lo que demuestra su gran importancia [9]. Según [10] al año 2020 había 400 unidades de FCC operando en todo el mundo y, según [11] al año 2013 se procesaron 14.4 millones de barriles por día (MBPD) de gasóleo en el proceso de FCC a nivel mundial. En Perú, la refinería La Pampilla y la refinería Talara cuentan con el proceso de FCC con una capacidad de procesamiento de 13.5 y 25 mil barriles por día respectivamente [12], [13].

El proceso de FCC consta de cinco etapas, que son: a) pretratamiento de la carga, b) conversión, c) recuperación de calor y presión, d) separación de efluentes y e) tratamiento de productos. Como se puede ver en la Fig. 1, la carga —normalmente fracciones de petróleo de alto punto de ebullición denominadas gasóleo de vacío pesado (HVGO) provenientes de la unidad de destilación al vacío de crudo— se precalientan entre 149 a 400 °C, se atomizan con vapor y se cargan al riser donde se mezclan con el catalizador regenerado caliente proveniente del regenerador, esto ocurre en la parte inferior del riser. La proporción de catalizador a gasóleo en la parte inferior del riser es mayor que uno, siendo 5.5 una proporción típica. La temperatura en el fondo del riser está alrededor de 550 °C, [5], [11], [14]. En el riser la mezcla reactante se expande debido a la reacción de craqueo, ya que se forman gases, y la mezcla de catalizador/carga (gasóleo) se desplaza rápidamente hacia la parte superior del riser, con velocidades alrededor de 40 m/s. El tiempo de contacto típico en el riser es del orden de segundos [11]. El catalizador cubre el ciclo del riser al regenerador en segundos. Esto origina erosión superficial debido a los fuertes impactos del sólido (catalizador); por lo tanto, las superficies internas del riser, despojador y regenerador están equipadas con una estructura de anclaje y un revestimiento refractario interior grueso [5]. La temperatura del catalizador varía entre 500 °C y 760 °C, mientras se desplaza a gran velocidad por el riser. Esto implica que el catalizador está sometido a severas condiciones de reacción. Debido a ello, el catalizador se desactiva. Conservadoramente, se estima que una partícula típica de

Digital Object Identifier: (only for full papers, inserted by LACCEI).
ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).
DO NOT REMOVE

catalizador de FCC tiene una vida útil promedio del orden de un mes [11]. En el tope del riser, la temperatura cae a alrededor de 500 °C, ya que el craqueo catalítico es un proceso endotérmico y consume la energía que lleva el catalizador regenerado [11]. La reacción del craqueo ocurre en el riser entre 500-540 °C y 2.5-3.0 bar [14]. La mezcla catalizador, carga craqueada sale del riser e ingresa al despojador donde se separa en un doble ciclón el catalizador gastado de los productos de craqueo, se inyecta vapor para separar los productos del catalizador, el catalizador gastado se extrae por el fondo del despojador y cae por gravedad hacia el regenerador [5], [11], [14]. A medida que la carga se craquea endotérmicamente en el riser, sobre el catalizador se va depositando una sustancia carbonácea llamada coque, metales venenosos para el catalizador como níquel y vanadio y sufre la acción de las altas temperaturas del proceso, todo esto origina su desactivación gradual y pérdida de actividad [5], [8], [14] y el catalizador deviene en catalizador gastado que se transporta al regenerador, donde el coque se quema en estado fluidizado mediante la inyección de calor y aire [5], [11]. La combustión exotérmica del coque en el regenerador genera calor, que constituye el principal suministro térmico para la reacción de craqueo endotérmico en el riser, lo que hace necesario un equilibrio térmico entre el riser y el regenerador. Los gases de combustión — CO, CO₂, H₂O, SO_x y NO_x—generados en el regenerador, que son ricos en calor, se envían a la caldera de CO y al compresor de gas de recuperación para recuperar algo de energía para otras aplicaciones corriente abajo antes de ser emitidos a la atmósfera junto con partículas finas de catalizador [5], [8]. El catalizador se regenera y se reutiliza continuamente. Dependiendo de las condiciones operativas (como la disponibilidad de oxígeno), la temperatura del regenerador puede llegar hasta 760 °C [11]. Como no es posible actualmente retirar selectivamente el catalizador gastado, las refinerías retiran una pequeña porción del inventario completo del regenerador en intervalos fijos (generalmente diarios) y reemplazan el catalizador retirado con catalizador fresco. Cuando esta práctica se realiza durante un período más prolongado, se alcanza un estado más o menos constante en la distribución del tiempo de vida del catalizador, que se denomina catalizador de equilibrio, o Ecat. Dependiendo del tamaño de la unidad de FCC y los parámetros operativos, las tasas de retiro del catalizador pueden oscilar entre 1 y 30 toneladas por día [11]. En el despojador la carga craqueada está en estado gaseoso y una vez separado el catalizador gastado esta mezcla gaseosa se envía a la unidad de fraccionamiento para recuperar los productos de alto valor comercial —naftas craqueadas, gasolina, LCO (Aceite cíclico ligero) y GLP—, mientras que la corriente de lodo de catalizador y residual se recicla al riser [5], [14].

El catalizador de FCC está compuesto de cuatro componentes principales a) zeolita Y o su tipo modificado, b) matriz (sílica o alúmina o una mezcla de ambas), c) aglutinante y d) carga (caolinita). Estos componentes se mezclan y se someten a un proceso de secado por

pulverización para formar partículas de catalizador microesféricas con tamaños típicos de 60-80 μm [15], [9]. La zeolita es la principal responsable de la actividad del catalizador en lo que respecta a las reacciones de craqueo y suele contener, en su red cristalina, los llamados lantánidos o tierras raras (RE), que van desde el lantano hasta el lutecio, incluyendo el itrio y el escandio. Estos metales actúan como cationes de compensación en el cristal de zeolita; dando estabilidad estructural al catalizador, aumentando su vida útil, e incrementan su acidez, otorgándole mayor actividad [16], [17]. Los catalizadores de FCC, que tienen a la zeolita Y como componente principal, operan bajo condiciones severas, especialmente durante el paso de regeneración con la presencia de vapor, aire y alta temperatura. Como consecuencia, los catalizadores de FCC experimentan la dealuminación, la cual aumenta la relación Si/Al e influye en la actividad y selectividad de los catalizadores. Los óxidos de tierras raras (La₂O₃ y CeO₂) limitan la magnitud de la dealuminación de la zeolita. Estos óxidos mejoran la actividad, selectividad y estabilidad térmica e hidrotérmica de los catalizadores de FCC [18], [15].

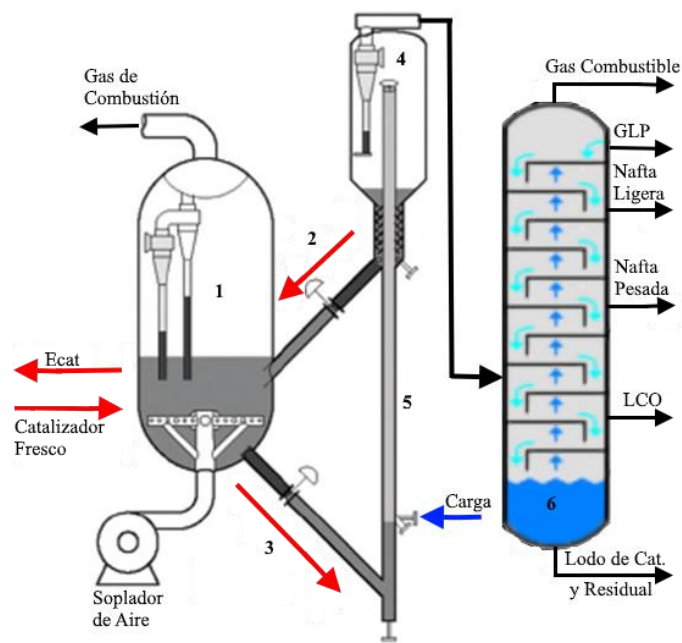


Fig. 1 Esquema del proceso de craqueo catalítico fluidizado.
1) Regenerador, 2) Catalizador gastado, 3) Catalizador regenerado, 4) Despojador, 5) Riser, 6) Columna fraccionadora. Adaptado de [5] y [11]

La producción de los catalizadores de FCC es del orden de 840 000 toneladas métricas por año y representan una uso importante de las tierras raras (lantánidos), básicamente La y Ce. El uso de La, por ejemplo, permite un craqueo de petróleo altamente eficiente desde el punto de vista energético, y casi la mitad del consumo mundial de La₂O₃ se destina a la producción de los catalizadores de FCC [19].

Debido a las condiciones severas de craqueo y la presencia de contaminantes en la materia prima (generalmente

níquel, vanadio, hierro y sodio), los catalizadores de FCC ven reducida su actividad de craqueo a lo largo del tiempo de procesamiento y necesitan ser reemplazados por un catalizador fresco (Fig. 1). El catalizador descartado se denomina catalizador de equilibrio (Ecat) o catalizador gastado de FCC, anualmente se genera alrededor de 400 000 toneladas de Ecat en el mundo y su destino principal es su co-procesamiento en industrias cementeras o su disposición en rellenos de seguridad, siendo este último la alternativa más empleada. Este valor está aumentando cada vez más debido al procesamiento de materias primas más pesadas en las refineries y a la creciente demanda de combustibles más limpios [6], [16], [20].

Los catalizadores de craqueo catalítico fluidizado (FCC), ampliamente utilizados en la industria petroquímica, contienen óxidos de tierras raras en concentraciones que gradualmente han aumentado a lo largo de los años, en la actualidad la concentración promedio está entre el 1 al 3.5 % p/p, dependiendo del productor y la materia prima a tratar [21], principalmente lantano, y cantidades menores de cerio, praseodimio y neodimio. Por lo que los catalizadores de craqueo catalítico fluido gastados (Ecat) representan una posible fuente secundaria de lantánidos o tierras raras como el lantano y cerio [22]. Hasta ahora, ha habido muy poco interés en el reciclaje de tierras raras a partir de catalizadores FCC. La mayoría de los estudios se centran en la recuperación de tierras raras de catalizadores de FCC mediante la lixiviación con soluciones ácidas [7], [23].

Para recuperar los metales del Ecat se pueden aplicar dos métodos: a) hidrometalurgia y b) pirometalurgia. En la hidrometalurgia se disuelven los metales presentes en el catalizador por lixiviación en ácidos o bases. En la pirometalurgia se emplean tratamientos térmicos como la calcinación o fundición para separar los metales de los catalizadores agotados [20]. El proceso hidrometalúrgico consta de tres etapas: lixiviación, purificación de la solución lixiviada y recuperación de metales [7].

Innocenzi, et al. [24] aplicaron el proceso hidrometalúrgico para la recuperación de La y Ce a partir del Ecat. Los ensayos de lixiviación se llevaron a cabo con diferentes ácidos fuertes (HCl, HNO₃, H₂SO₄), empleando una relación sólido/líquido (S/L) igual al 15 %, a 25 °C y 80 °C según el ensayo específico. Después de 3 horas, se retiraron muestras de la solución de lixiviación, se filtraron, y diluyeron 1:10 con agua destilada acidificada y se analizó el contenido de La y Ce por espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-OS). Después de la lixiviación, se llevaron a cabo ensayos de recuperación de La y Ce mediante dos técnicas hidrometalúrgicas diferentes: precipitación selectiva y extracción con solventes. Según los resultados experimentales, se propusieron dos procesos: en el primero, las tierras raras se recuperaron como dobles sulfatos mediante precipitación selectiva con hidróxido de sodio después de la lixiviación con ácido sulfúrico. El segundo enfoque consistió en la disolución del polvo mediante ácidos, la extracción con

solventes mediante ácido (2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA), la desorción y la precipitación de oxalatos de La y Ce utilizando ácido oxálico. Los experimentos mostraron que la extracción con solventes resultó beneficiosa en términos de lograr una mayor calidad en los productos finales con una pureza superior al 98 %. [24].

Leone et al. [25] proponen un nuevo proceso para recuperar cerio y lantano del Ecat combinado con la reutilización del residuo sólido de lixiviación para la producción de zeolitas sintéticas. En los ensayos de lixiviación ácida, se preparó 100 mL de la solución ácida a la concentración deseada y se mezcló con 20 g de Ecat. La mezcla se agitó a 100 °C durante 2 horas. Las soluciones de lixiviación se filtraron y se utilizaron para la precipitación selectiva de La y Ce. La recuperación de La y Ce se realizó por precipitación con ácido oxálico. Después de la lixiviación y la filtración, las soluciones obtenidas se neutralizaron con NaOH (solución de HCl y HNO₃) y NH₃ para solución de H₂SO₄ a pH 4.0 y 3.3, respectivamente. Los residuos sólidos de lixiviación se mezclaron con NaOH en una relación de masa igual a 1:1.2. La mezcla se calentó en un horno de mufla a 427 °C durante 1.5 horas y, después de enfriarse, se mezcló con agua destilada. La solución se agitó a temperatura ambiente por 8 horas y luego se calentó a 90 °C por 24 horas. El sólido se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro y luego se secó a 100 °C durante 24 horas [25]. Se obtuvieron tres zeolitas diferentes utilizando los residuos sólidos de la lixiviación con ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico. Las propiedades químicas y físicas de las zeolitas fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas espectroscópicas, incluyendo la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) acoplada con la espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS) para evaluar la morfología superficial. El análisis de Difracción de Rayos X (XRD), el Brunauer–Emmett–Teller (BET) y la Espectroscopía Infrarroja (FT-IR) se utilizaron para caracterizar la estructura de las zeolitas. La zeolita es un material sólido y poroso ampliamente utilizado como adsorbente en diferentes procesos, especialmente en tratamientos de aguas residuales. [25].

La investigación explora la posibilidad de recuperar cerio y zeolita a partir del catalizador de equilibrio (Ecat) del proceso de craqueo catalítico fluidizado. Se busca caracterizar el Ecat y determinar las condiciones operativas del proceso de lixiviación ácida para maximizar la recuperación de cerio.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Materiales

1) *Catalizador de equilibrio (Ecat)*: Se obtuvieron dos kg de Ecat de una refinaria en la ciudad de Lima, Perú. Las muestras se almacenaron en potes herméticos (ver Fig. 2) y fueron usadas, así como se obtuvieron sin ningún pretratamiento previo.



Fig. 2 Muestra de catalizador de equilibrio.

2) *Reactivos*: Se empleó ácido clorhídrico 37 % ACS, ácido nítrico 69 % ACS e hidróxido de sodio PA.

B. Caracterización del catalizador de equilibrio (Ecat)

1) *Determinación del área superficial*: Para la caracterización del Ecat se procedió a realizar la determinación del área superficial según el método BET, utilizando un analizador Gemini VII 2390t de Micromeritics Instrument Corporation. Previamente, se desgasificó la muestra con nitrógeno seco por un periodo de 3 horas.

2) *Densidad real por el método del picnómetro*: Se pesa el picnómetro vacío (W_p), se añade un gramo de Ecat y se registra el peso del picnómetro y del Ecat (W_{p+m}). Se añade agua destilada hasta llenar el picnómetro, se registra el peso (W_{p+m+a}). Se vacía el picnómetro y se llena con agua destilada y se registra el peso (W_{p+a}). Con los datos obtenidos se calcula la densidad real usando la ecuación (1).

$$\rho_{real} = \frac{1}{1 + \left(\frac{W_{p+a} - W_{p+m+a}}{W_{p+m} + W_p} \right)} \quad (1)$$

Donde:

W_p : Peso del picnómetro (g)

W_{p+a} : Peso del picnómetro más agua destilada (g)

W_{p+m} : Peso del picnómetro más el Ecat (g)

W_{p+m+a} : Peso del picnómetro más Ecat más agua destilada (g)

3) *Densidad aparente a granel*: Para determinar la densidad aparente del Ecat, se utilizó una probeta de 20 mL y se pesó en una balanza analítica. Se añadió una cantidad de Ecat hasta alcanzar un volumen de 20 mL. Para calcular la densidad, se divide el peso registrado entre el volumen medido.

4) *Contenido de metales*: A una muestra de 2 g de Ecat se le añade 25 mL de agua regia (25 % HNO_3 conc. más 75 % HCl conc.). La mezcla se calienta en una plancha de calentamiento a 125 °C durante 8 horas con agitación magnética en dos ocasiones. Una vez fría, la solución se filtra, se mide el volumen final de la solución y se afora a 50 mL con agua

destilada. Luego se procede al análisis de metales por ICP-AES.

5) *Análisis termogravimétrico*: La conducta térmica y estabilidad del Ecat se realizó empleando un analizador TGA 4000 de Perkin Elmer. El análisis se efectuó en un rango de temperatura entre 30 °C a 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 20 cm³/min. La muestra que se procesó tiene contenido de humedad menor a un 10 % y se almacenó en un desecador un mínimo de doce horas antes de ser usada. Todos los datos obtenidos en el análisis termogravimétrico fueron procesados con el software Pyris v 13.

6) *Análisis por espectrometría FTIR*: Se efectuó un análisis del espectro infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) para así determinar la presencia de los grupos funcionales más importantes. Todos los espectros se obtuvieron en un espectrofotómetro Spectrum Two de Perkin Elmer. Los espectros se realizaron en un rango de número de onda de 450 a 4000 cm⁻¹ con resolución de 4 cm⁻¹ y 60 escaneos.

C. Lixiviación ácida

Después de la revisión bibliográfica, se decidió trabajar con ácido clorhídrico. Se descartó el ácido nítrico, un ácido fuerte oxidante, porque el cerio podría oxidarse fácilmente, produciría hidrólisis y precipitación. También se descartó el ácido sulfúrico, porque llevaría a la formación de precipitados, y habría que realizar una lixiviación secundaria y tostación para obtener una solución acuosa [26]. Se colocó 2.5 g de Ecat en un matraz de 50 mL, se añadió un volumen de HCl —2 M o 4 M— de tal modo que la relación L/S (mL/g) este en el rango dado en la Tabla I, se puso una pepa magnética, se tapó y se colocó en una plancha de calentamiento hasta alcanzar la temperatura objetivo —40 °C o 70 °C— y se calentó por el tiempo especificado —3 h o 6 h. La agitación se mantuvo constante en todos los experimentos. El montaje del equipo se muestra en la Fig. 3.

TABLA I
DISEÑO EXPERIMENTAL

Variables	Condiciones Experimentales	
	Min	Max
Temperatura (°C)	40	70
Concentración Ácido (M)	2	4
Tiempo (h)	3	6
Relación L/S (mL/g)	3	5

Terminado el tiempo especificado, se deja enfriar y luego se filtró al vacío por un filtro de 0.45 µm. El sólido retenido en el filtro se lavó tres veces con 10 ml de agua destilada cada vez. Todo el líquido recolectado (incluyendo el agua de lavado) se diluyó a 100 mL con agua destilada en una fiola y pasó a análisis del contenido de metales por ICP-AES. Todos

los experimentos de lixiviación se realizaron por duplicado, lo que dio como resultado 32 experimentos.



Fig. 3 Lixiviación ácida del Ecat.

El sólido recuperado se llevó a la estufa para su secado a 120 °C por 24 h, luego se envasó y almacenó para uso posterior. Se determinó el rendimiento de la recuperación de cerio según la ecuación (2).

$$Rend. = \left[\frac{\frac{C.V}{1000.W}}{\frac{C_o}{100}} \right] \cdot 100 \quad (2)$$

Donde:

C: Concentración del cerio recuperado (mg/L)

V: Volumen de la solución que contiene el cerio (L)

W: Peso de la muestra de Ecat (g)

C_o: Concentración inicial de cerio en el Ecat (% p/p)

D. Obtención de zeolita

3) *Obtención de zeolita:* El sólido obtenido después del filtrado del paso de la lixiviación ácida se mezcló con NaOH en polvo en proporción 1:1, se calentó a 500 °C por 1.5 h, se enfrió y se disolvió en agua, se agitó por 8 h y luego se calentó a 90 °C por 24 h, el sólido final se lava hasta pH 7, se secó a 100 °C por 24 h y se caracterizó el producto efectuando el análisis termogravimétrico y análisis espectrométrico FTIR.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización del catalizador de equilibrio (Ecat)

En la Tabla II y Tabla III se presentan los resultados obtenidos en la caracterización del catalizador de equilibrio. Los valores reportados en la Tabla II están en concordancia con investigaciones similares [7], [20], [21], [26] que mencionan concentraciones similares. Respecto a las concentraciones de metales, no hay valores referenciales, pues el catalizador de FCC básicamente está adaptado a las necesidades de la refinería —ciclo de producción de gasolinas

o diéseles, adición de aditivos como la zeolita ZSM-5, etc.— y a la carga que se está procesando [21].

TABLA II
CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR DE EQUILIBRIO

Parámetro	Valor
Área superficial BET (g/m ²)	126
Densidad real (g/mL)	1.009
Densidad aparente a granel (g/mL)	0.913

TABLA III
CONTENIDO DE METALES EN EL CATALIZADOR DE EQUILIBRIO

Metales	Concentración (% p/p)							
	Al	Ca	Ce	Fe	K	Na	Ti	V
ICP-AES	25.57	0.06	0.17	0.51	0.05	0.21	0.56	0.13

En la Fig.4 se presenta una fotografía tomada con aumento al catalizador de equilibrio, se puede apreciar la forma esférica y la heterogeneidad en el tamaño y la presencia del coque adsorbido en la superficie.



Fig. 4 Fotografía del catalizador de equilibrio sin tratamiento.

En la Fig. 5 se muestra el termograma realizado al Ecat, se puede apreciar que a partir de 500 °C hasta 900 °C el catalizador no muestra pérdida apreciable de masa, es decir, se mantiene estable y que entre la temperatura ambiente a 200 °C se pierde el 2 % de masa y entre 200 °C y 500 °C se pierde 1 % adicional, pérdida que básicamente está asociado con la combustión del coque depositado en el Ecat y al contenido de humedad de la muestra. Basados en estos resultados, se decidió trabajar a 500 °C para el proceso de recuperación de la zeolita. Resultados similares son reportados por [27].

En la Fig. 6 se presenta el espectrograma FTIR realizado al Ecat, en la región entre 450 cm⁻¹ al 1100 cm⁻¹ se presentan vibraciones de estiramiento y de flexión asociadas al Si-O, en la región alrededor de los 3000 cm⁻¹ se presenta una vibración de estiramiento asociada al enlace C-H, tanto [28] como [29]

presentan espectros FTIR similares al Ecat analizado aunque con variaciones significativas en la región alrededor de los 3000 cm^{-1} .

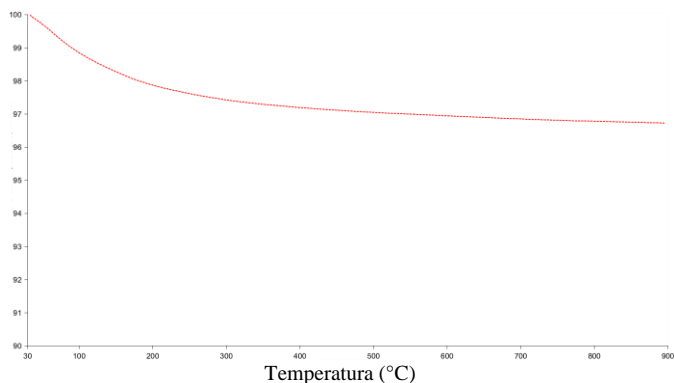


Fig. 5 Termograma del catalizador de equilibrio.

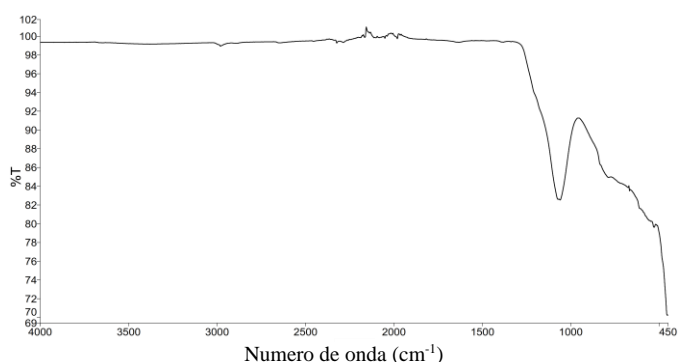


Fig. 6 Espectrograma FTIR del catalizador de equilibrio.

B. Lixiviación ácida

En la Tabla IV se presentan los resultados del rendimiento promedio en la recuperación de cerio obtenidos en la lixiviación ácida con HCl realizado al Ecat, se puede ver que el máximo porcentaje de recuperación de 58.44 % se logra a una temperatura de 70 °C con una concentración de HCl 4 M, seis horas de contacto y con una relación L/S de 5. Como se puede apreciar en la Fig. 7 la variable que tiene mayor efecto en el rendimiento de la recuperación de cerio es la concentración del ácido clorhídrico, a mayor concentración mayor rendimiento en la extracción del lantánido, la relación L/S es la siguiente variable con mayor efecto, a mayor relación L/S mayor rendimiento en la lixiviación, seguidamente se tiene la temperatura donde conforme aumenta la temperatura se obtiene mayor recuperación de Ce. La variable tiempo de contacto entre el Ecat y el ácido no tiene un efecto importante respecto a las otras variables analizadas. Analizando las variables combinadas el mayor efecto se da para la temperatura, concentración del ácido y relación L/S, seguida por el tiempo de contacto y la relación L/S. En [26] se reporta porcentajes de recuperación para cerio de alrededor del 95 % con una lixiviación ácida con HCl 1 M, relación L/S de 5.5 y tiempo de contacto de 24 h, no se reporta la temperatura del ensayo, asimismo se menciona que cuando se duplica la masa de catalizador para el mismo volumen de ácido se logra

incrementar ligeramente la eficiencia. Asimismo [27] reporta una recuperación de aproximadamente el 86 % de cerio realizando una lixiviación ácida con HCl 2 M, relación L/S 10, temperatura de 45 °C y un tiempo de contacto de 4.5 h y una velocidad de agitación de 200 rpm.

TABLA IV
RESULTADO DE LA LIXIVIACIÓN CON HCL AL CATALIZADOR DE EQUILIBRIO

Temperatura (°C)	Concentración (M)	Tiempo (h)	Relación (g/mL)	Rendimiento %
40	2	3	3	22.59
40	4	3	3	37.94
40	2	6	3	21.86
40	4	6	3	33.74
40	2	3	5	25.18
40	4	3	5	37.53
40	2	6	5	30.48
40	4	6	5	41.46
70	2	3	3	23.06
70	4	3	3	39.67
70	2	6	3	23.85
70	4	6	3	40.18
70	2	3	5	30.67
70	4	3	5	51.79
70	2	6	5	30.50
70	4	6	5	58.44

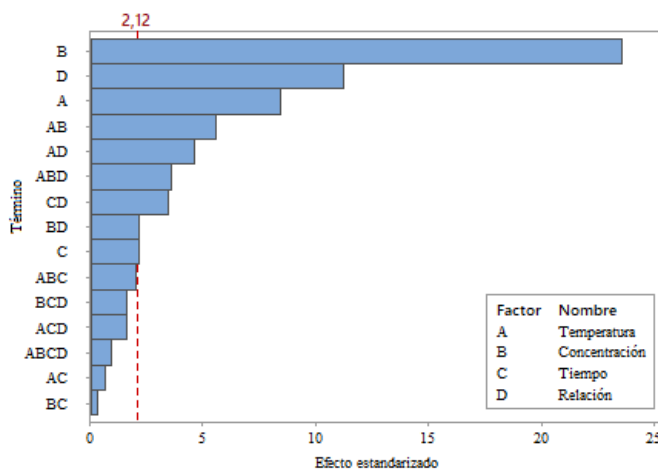


Fig. 7 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados (la respuesta es Rendimiento; $\alpha = 0.05$).

C. Zeolita

En la Fig. 8 y Fig. 9, se muestran los resultados del tratamiento realizado al sólido recuperado después de la lixiviación ácida. Comparando la Fig. 4 (Ecat sin tratar) y la Fig. 8, se aprecia que el Ecat ha sido transformado y ha perdido la morfología que tuvo inicialmente. El espectro FTIR

mostrado en la Fig. 9 se compara al espectro reportado en [30] y reproducido en la Fig. 10. Se puede apreciar que la zeolita obtenida es similar a la zeolita 4A.



Fig. 8 fotografía de la zeolita recuperada después de la lixiviación y tratamiento cáustico.

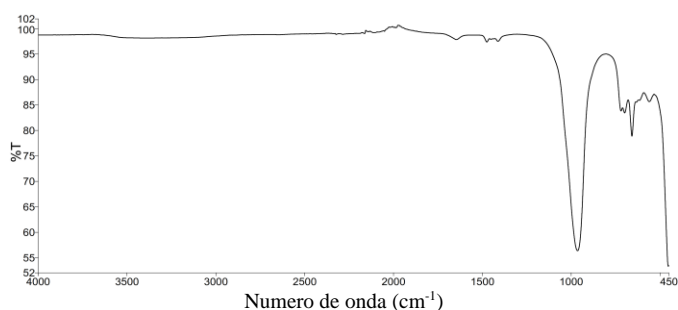


Fig. 9 Espectrograma FTIR de la zeolita recuperada.

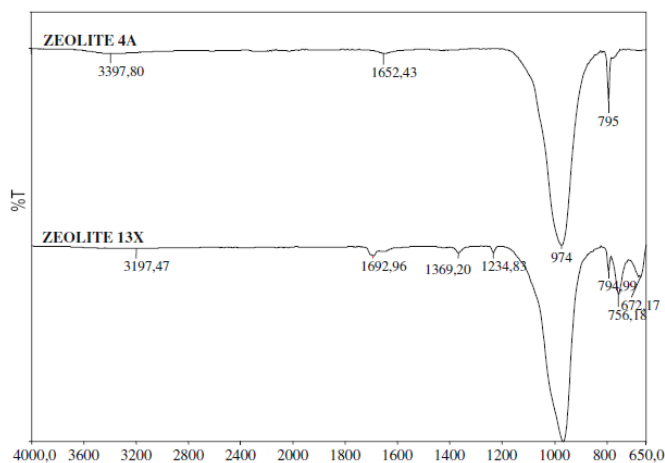


Fig. 10 Espectrograma FTIR de la zeolita 4A y 13X obtenido de [30].

IV. CONCLUSIONES

Se caracterizó el catalizador de equilibrio de FCC y se obtuvieron valores similares a los reportados en la literatura.

Se realizó la lixiviación ácida con HCl para recuperar el cerio del catalizador de equilibrio. El máximo porcentaje de recuperación fue 58.44 % y se logra a una temperatura de 70 °C con una concentración de HCl 4 M, seis horas de contacto y con una relación L/S de 5.

Se realizó el tratamiento cáustico al sólido extraído de la lixiviación ácida del catalizador de equilibrio y se obtuvo una zeolita que muestra características similares a la zeolita 4A.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería por el financiamiento del proyecto FIP-PF-28-2022.

REFERENCIAS

- [1] H. Ritchie, P. Rosado, and M. Roser, "Energy Production and Consumption," *OurWorldInData.org*, 2024. <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption> (accessed Jan. 28, 2024).
- [2] M. Roser and H. Ritchie, "Two centuries of rapid global population growth will come to an end," *Our World in Data*, 2018. <https://ourworldindata.org/world-population-growth-past-future> (accessed Jan. 28, 2024).
- [3] D. M. F. Azevedo, J. A. S. Silva, E. F. C. Servulo, V. L. A. Frescura, J. Dognini, and F. J. S. Oliveira, "Recovery of lanthanides from hydrocarbon cracking spent catalyst through chemical and biotechnological strategies," *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.*, vol. 54, no. 7, pp. 686–693, 2019, doi: 10.1080/10934529.2019.1579539.
- [4] D. Stratiev *et al.*, "Role of Catalyst in Optimizing FCC Performance During Cracking of H-Oil-Derived Gas Oils.pdf," *ACS Omega*, no. 6, p. 7626–7637, 2021, doi: <https://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c06207>.
- [5] A. Oloruntoba, Y. Zhang, and C. S. Hsu, "State-of-the-Art Review of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalyst Regeneration Intensification Technologies," *Energies*, vol. 15, no. 6, pp. 1–75, 2022, doi: 10.3390/en15062061.
- [6] M. Maidel, M. J. J. de S. Ponte, H. de A. Ponte, and R. B. G. Valt, "Lanthanum recycling from spent FCC catalyst through leaching assisted by electrokinetic remediation: Influence of the process conditions on mass transfer," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 281, no. February 2021, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119905.
- [7] L. P. Nguyen *et al.*, "Production of high purity rare earth mixture from iron-rich spent fluid catalytic cracking (FCC) catalyst using acid leaching and two-step solvent extraction process," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 35, no. 5, pp. 1195–1202, 2018, doi: 10.1007/s11814-018-0022-z.
- [8] A. Akcil, F. Vegliò, F. Ferella, M. D. Okudan, and A. Tuncuk, "A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash," *Waste Manag.*, vol. 45, pp. 420–433, 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.07.007.
- [9] A. Mohamed and M. Abbas, "Developing Regression Models for the Characterization of Spent Fluid Catalytic Cracking Catalyst," vol. 1, no. 1, pp. 1–9, 2016.
- [10] B. Alonso-Fariñas, M. Rodríguez-Galán, C. Arenas, F. Arroyo Torralvo, and C. Leiva, "Sustainable management of spent fluid catalytic cracking catalyst from a circular economy approach," *Waste Manag.*, vol. 110, pp. 10–19, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2020.04.046.
- [11] E. T. C. Vogt and B. M. Weckhuysen, "Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 20, pp. 7342–7370, 2015, doi: 10.1039/c5cs00376h.
- [12] G. Campos and J. Loc, "Refinería La Pampilla S.A.A. – Informe Anual," 2020. [Online]. Available: https://www.aai.com.pe/wp-content/uploads/2021/04/Relapasa_1220.pdf

- [13] PETROPERU, "Nueva Refinería Talara - Esquema del Proceso," 2024. <https://www.refineriatalara.com/esquema-de-proceso/> (accessed Jan. 28, 2024).
- [14] F. Ferella, V. Innocenzi, and F. Maggiore, "Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 108, pp. 10–20, 2016, doi: 10.1016/j.resconrec.2016.01.010.
- [15] P. Bai *et al.*, "Fluid catalytic cracking technology: current status and recent discoveries on catalyst contamination," *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, vol. 61, no. 3, pp. 333–405, 2019, doi: 10.1080/01614940.2018.1549011.
- [16] M. Maidel, M. J. Jerónimo de Santana Ponte, and H. de Araújo Ponte, "Recycling lanthanum from effluents of elektrokintetic treatment of FCC spent catalyst, using a selective precipitation technique," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 210, no. July 2018, pp. 251–257, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2018.08.001.
- [17] C. Sposato *et al.*, "Towards the circular economy of rare earth elements: Lanthanum leaching from spent FCC catalyst by acids," *Processes*, vol. 9, no. 8, pp. 1–15, 2021, doi: 10.3390/pr9081369.
- [18] N. Le-Phuc *et al.*, "Towards efficient extraction of La(III) from spent FCC catalysts by alkaline pre-treatment," *Miner. Eng.*, vol. 127, no. July, pp. 1–5, 2018, doi: 10.1016/j.mineng.2018.07.020.
- [19] M. P. Dewi, H. T. B. M. Petrus, and N. Okibe, "Recovering secondary ree value from spent oil refinery catalysts using biogenic organic acids," *Catalysts*, vol. 10, no. 9, pp. 1–15, 2020, doi: 10.3390/catal10091090.
- [20] Barrera A., Endara D., De la Torre E., and Manangón L., "Recuperación de Níquel, Vanadio y Molibdeno del Catalizador Agotado de la Unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)," *Rev. Politécnica-Septiembre*, vol. 36, no. 2, p. 59, 2015, [Online]. Available: https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/583/pdf
- [21] F. Ferella, I. D'Adamo, S. Leone, V. Innocenzi, I. De Michelis, and F. Vegliò, "Spent FCC E-Cat: Towards a circular approach in the oil refining industry," *Sustain.*, vol. 11, no. 1, 2019, doi: 10.3390/su11010113.
- [22] A. Amato *et al.*, "Sustainability analysis of innovative technologies for the rare earth elements recovery," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 106, no. December 2018, pp. 41–53, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2019.02.029.
- [23] K. Binnemans *et al.*, "Recycling of rare earths: A critical review," *J. Clean. Prod.*, vol. 51, pp. 1–22, 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2012.12.037.
- [24] V. Innocenzi, F. Ferella, I. de Michelis, and F. Vegliò, "Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 24, pp. 92–97, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2014.09.014.
- [25] S. Leone, F. Ferella, V. Innocenzi, I. De Michelis, and F. Vegliò, "Synthesis and characterization of zeolites from spent FCC catalysts," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 67, no. 2017, pp. 601–606, 2018, doi: 10.3303/CET1867101.
- [26] S. Ye, Y. Jing, Y. Wang, and W. Fei, "Recovery of rare earths from spent FCC catalysts by solvent extraction using saponified 2-ethylhexyl phosphoric acid-2-ethylhexyl ester (EHEHPA)," *J. Rare Earths*, vol. 35, no. 7, pp. 716–722, 2017, doi: 10.1016/S1002-0721(17)60968-2.
- [27] Z. Zhao *et al.*, "Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalysts using leaching and solvent extraction techniques," *Hydrometallurgy*, vol. 167, pp. 183–188, 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.11.013.
- [28] X. Chen *et al.*, "Synthesis, characterization and activity performance of nickel-loaded spent FCC catalyst for pine gum hydrogenation," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 12, pp. 6515–6525, 2019, doi: 10.1039/c8ra07943a.
- [29] J. S. Silva, R. Medeiros De Jesus-Neto, R. A. Fiuza, J. P. Gonçalves, A. J. S. Mascarenhas, and H. M. C. Andrade, "Alkali-activation of spent fluid cracking catalysts for CO₂ capture," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 232, pp. 1–12, 2016, doi: 10.1016/j.micromeso.2016.06.005.
- [30] M. Safak Boroglu and M. Ali Gurkaynak, "Fabrication and characterization of silica modified polyimide-zeolite mixed matrix membranes for gas separation properties," *Polym. Bull.*, vol. 66, no. 4, pp. 463–478, 2011, doi: 10.1007/s00289-010-0286-x.