

CARACTERÍSTICAS DOS RESÍDUOS DE CATALISADOR GERADOS NO BRASIL E AS POTENCIALIDADES DO SEU REUSO

U. S. Prado¹, J. R. Martinelli², H. Vieira², L. L. Silva³, V. N. C. Costa⁴

¹Lining - Repr. Consult & Projetos, ²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN/SP, ³Endeka Ceramics, ⁴Fábrica Carioca de Catalisadores S.A.

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cid. Universitária - São Paulo 05.508-900
ulissesprado@uol.com.br

RESUMO

Os catalisadores utilizados nas unidades de FCC (Fluid Catalytic Cracking) geram, em algumas de suas unidades, resíduo conhecido como catalisador gasto não recuperável. Neste trabalho, três desses resíduos foram caracterizados por meio de espectroscopia de fluorescência de raios X, difração de raios X, distribuição granulométrica e microscopia eletrônica. Os resultados obtidos foram comparados entre si e, baseado em trabalhos anteriores que discutem o reuso desse resíduo, suas características e a posição geográfica das unidades geradoras, são propostas alternativas para seu aproveitamento na indústria cerâmica objetivando aumentar o leque de aplicações desse material.

Palavras-chave: resíduo de catalisador; FCC; reuso.

INTRODUÇÃO

A gênese do resíduo de catalisador

As unidades onde este resíduo é gerado fazem a conversão dos hidrocarbonetos pesados em produtos nobres em um meio catalítico, que utiliza como catalisador zeólitas sintéticas aditivadas com terras raras que melhoram o desempenho da catálise.

Com o uso, o catalisador diminui sua capacidade de catálise sendo substituído continuamente no processo. O catalisador retirado do processo pode ser recuperado em outras unidades ou descartado como resíduo.

No Brasil são gerados cerca de 25 mil toneladas por ano de resíduo de catalisador (¹).

No presente trabalho foram estudados os resíduos de três unidades de craqueamento catalítico e, baseados nas suas características, nos desenvolvimentos propostos na literatura e na situação geográfica de cada unidade, fez-se uma análise sobre as possibilidades do seu reaproveitamento.

Características do catalisador gasto não recuperável

O catalisador virgem é composto basicamente de zeólita sintética com elevada área superficial e aditivos como sílica, alumina e caulim ⁽²⁾. A zeólita apresenta uma estrutura sílico-aluminosa complexa contendo pequenos teores de terras raras (principalmente lantânio) que confere maior estabilidade estrutural, melhorando suas propriedades mecânicas ^(3,4).

O catalisador retirado das unidades de craqueamento está impregnado com metais oriundos do petróleo, principalmente níquel e vanádio, que farão parte da composição do catalisador usado, além dos elementos pré-existentes.

O catalisador gasto é classificado como resíduo não perigoso, Classe II, segundo a ABNT NBR 10.004/2004. Embora haja controvérsias na literatura sobre sua inerticidade, há referências que o classificam como inerte ⁽⁵⁾, segundo os testes de lixiviação e solubilização normatizados pelas NBR's 10.005 e 10.006/2004, respectivamente.

Alternativas para disposição do catalisador gasto não recuperável

Cerquize ⁽⁶⁾ levantou inúmeras alternativas para a reutilização do catalisador gasto, dentre as quais podem ser destacadas:

- agente adsorvente para tratamento de esgotos;
- fontes de recuperação de metais, principalmente Ni e V;
- utilização do resíduo na composição de cerâmicas vermelhas;
- agente absorvente de líquidos indesejáveis derramados;
- utilização em Cimento Portland.

Dentre estas aplicações, o uso em cimento portland é a mais estudada e a mais referenciada na literatura, seja como carga para coprocessamento ou como pozolana. A atividade pozolânica apresentada pelo resíduo o coloca como matéria prima potencial para fabricação de cimento portland ^(7,8) ou para a composição de argamassas ^(9,10). No Brasil, o uso em cimento portland tem sido praticamente o

único destino do catalisador usado, num balanço comercial bem desfavorável aos geradores do resíduo. Segundo Corradi ⁽¹⁾ são destinados às cimenteiras brasileiras 25.000 toneladas por ano do catalisador usado.

Escardino et al ⁽¹¹⁾ mostraram a possibilidade da utilização do resíduo de catalisador na obtenção de fritas cerâmicas, posteriormente reavaliadas por Prado et al ⁽¹²⁾ onde o caulim foi substituído parcialmente pelo resíduo. Esta substituição foi possível devido a similaridade da relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre o caulim e o resíduo do catalisador.

A recuperação das terras raras do resíduo foi estudada no passado e essa possibilidade está voltando a ser considerada devido à escassez de terras raras no mercado mundial nos últimos anos ^(13,14). As terras raras presentes nos catalisadores tem aplicações importantes na indústria de alta tecnologia: baterias de veículos híbridos, painéis solares e turbinas eólicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram estudados os catalisadores de três unidades de craqueamento catalítico, que aqui nomearemos como refinaria 1, 2 e 3. A composição química dos resíduos foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios X (Shimadzu, mod. EDX-720) e a perda ao fogo por calcinação em mufla elétrica aquecida a 900°C por 4 horas. A distribuição granulométrica foi determinada por espalhamento de um feixe de laser utilizando-se um granulômetro Cilas modelo 1064. As fases presentes no resíduo foram determinadas por difração de raios X em equipamento Rigaku, mod. Multiflex, e a morfologia do pó observada em microscópio eletrônico de varredura (Hitachi TM 3000).

Foi determinada também a refratariedade simples do resíduo da refinaria 1 segundo a norma ABNT NBR 6222/1995: "Determinação do Cone Pirométrico Equivalente".

Além da caracterização dos catalisadores gastos não recuperáveis, foi verificada a viabilidade da substituição do caulim por resíduo em fritas cerâmicas, como proposto em trabalhos anteriores ^(11,12). Para essa verificação foram feitas fusões de fritas compostas por quartzo, calcário, ácido bórico, dolomita, nitrato de potássio, óxido de zinco e 15% em massa de caulim em forno a gás a 1460°C. O caulim foi substituído pelos resíduos estudados nas proporções indicadas na Tabela

1, e as fritas obtidas submetidas a teste comparativo de escorrimento em mufla elétrica a 800°C conforme procedimento apresentado em trabalho anterior (12).

Tabela 1: Teor de substituição do caulim por resíduo na composição das fritas.

Fritas Estudadas	Teor de Substituição do Caulim pelos Resíduos Estudados (%)		
	Refinaria 1	Refinaria 2	Refinaria 3
A*	-	-	-
B	50	-	-
C	-	50	-
D	-	-	50
E	100	-	-
F	-	100	-
G	-	-	100

A*: Frita padrão (sem substituição de caulim por resíduo)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise química dos resíduos mostrou similaridade composicional entre eles (Tabela 2) sendo basicamente compostos por SiO₂ e Al₂O₃, além do La₂O₃ e dos metais incorporados na catálise (Fe₂O₃, V₂O₃ e NiO).

No teste de perda ao fogo observa-se uma redução de 2 a 5% da massa dos resíduos provavelmente devido à oxidação do carbono residual do processo e a evaporação da água adsorvida.

Tabela 2: Composição química dos resíduos.

% em Massa	RESÍDUO		
	Refinaria 1	Refinaria 2	Refinaria 3
Al ₂ O ₃	49,4	45,3	43,2
SiO ₂	44,4	47,8	48,8
La ₂ O ₃	2,8	2,3	2,8
V ₂ O ₅	1,2	1,1	1,9
NiO	0,8	1,0	1,1
Fe ₂ O ₃	0,8	1,2	0,9
Outros	0,6	1,3	1,3
Perda ao Fogo (% m)	4,9	2,2	3,8

Os difratogramas de raios X mostram que o catalisador usado é basicamente composto de zeólita assim como o catalisador virgem. Há também a presença de alumina β nos três catalisadores (Figura 1).

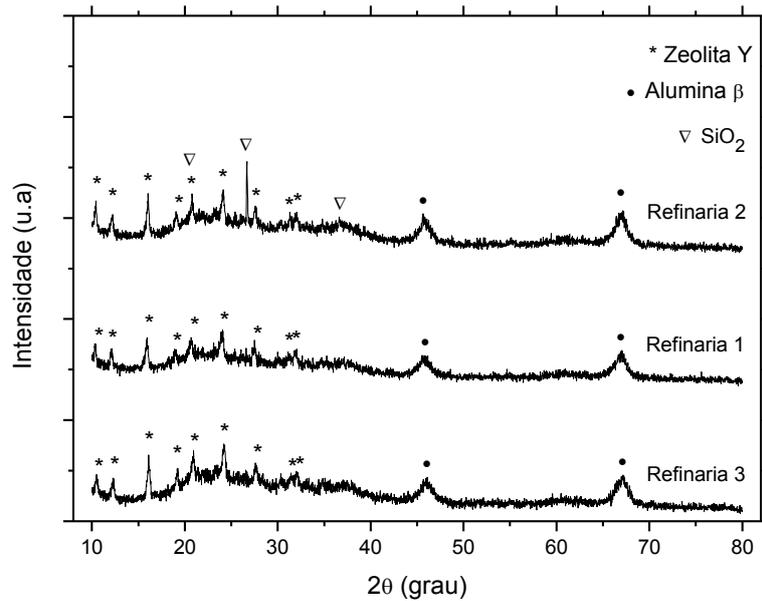


Figura 1: Difratogramas de raios X dos catalisadores gastos não recuperáveis.

A análise granulométrica mostrou para os três resíduos uma distribuição de tamanho de partículas homogênea na faixa de 50 - 150µm, (Figura 2). Dentre os resíduos avaliados, o proveniente da **refinaria 2** mostrou um espectro granulométrico um pouco mais grosso, mas nada relevante para as aplicações que serão discutidas posteriormente.

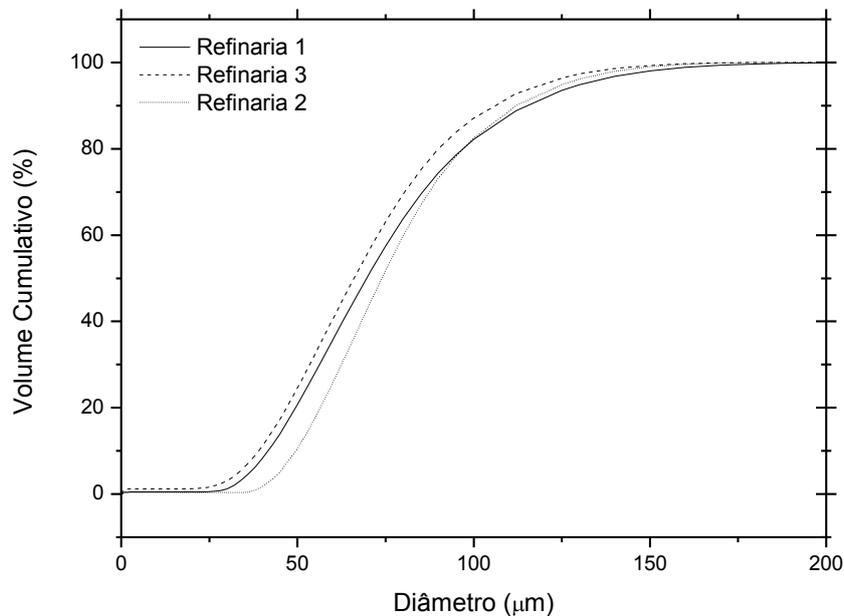


Figura 2: Distribuição granulométrica dos catalisadores gastos não recuperáveis.

As micrografias (Figura 3) mostram que as partículas do resíduo apresentam-se com formato esférico que contribui para a fluidez do pó e facilidade nas operações unitárias de transporte e mistura em processos fabris que utilizarem o resíduo.

O ensaio de refratariedade simples (NBR 6222/1995) para o resíduo da **refinaria 1**, apresentou Cone pirométrico Equivalente (CPE) igual a 35, o que equivale a Refratariedade Simples de 1785°C (Figura 4). Pela similaridade de composição química os demais resíduos devem apresentar o CPE próximo ao obtido com o resíduo da **refinaria 1**.

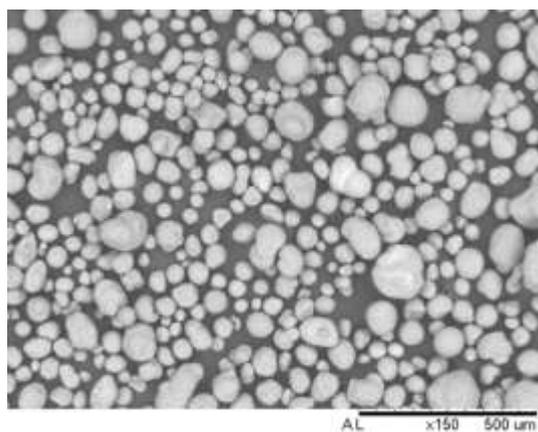
O teste de escorrimento comparativo entre uma frita padrão e as fritas com adição dos resíduos estudados mostraram similaridade de comportamento independente do tipo e da quantidade de resíduo adicionado, conforme mostrado na Figura 5.

Além do reuso do resíduo do catalisador gasto na indústria do cimento portland, esses ensaios mostraram a potencialidade em algumas aplicações.

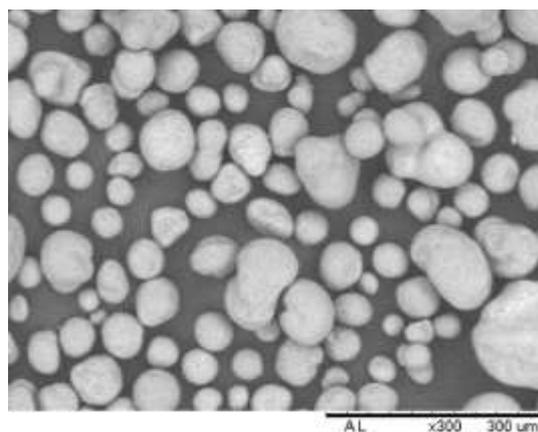
Primeiro, os resíduos das unidades brasileiras de craqueamento catalítico são muito parecidos, de tal forma que podemos tratá-los como um só material para a maioria das aplicações que serão propostas em seguida.

O uso do resíduo de catalisador na fabricação de fritas cerâmicas, cujo potencial já foi demonstrado previamente, foi confirmado neste trabalho. Até o momento, só foram realizados testes preliminares com os resíduos das unidades de craqueamento catalítico que a priori não divergem dos trabalhos que utilizaram outros resíduos de catalisador.

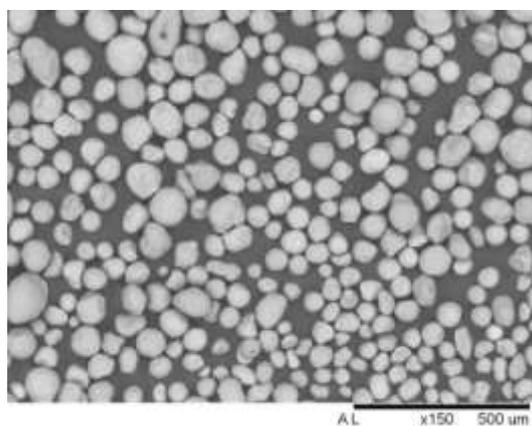
O resultado do teste prático de escorrimento mostrou que, mesmo substituindo todo o caulim pelo resíduo, a fusão e a viscosidade da frita é similar à frita padrão, independente da origem do resíduo testado.



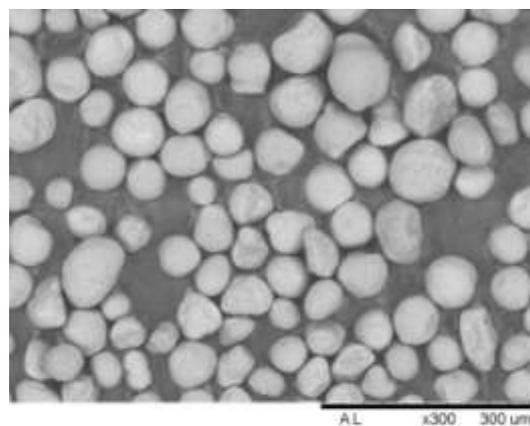
(A)



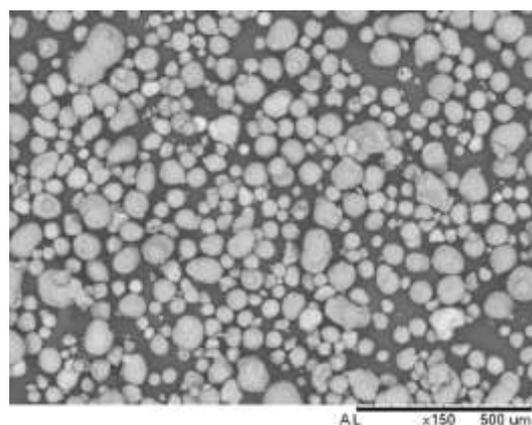
(B)



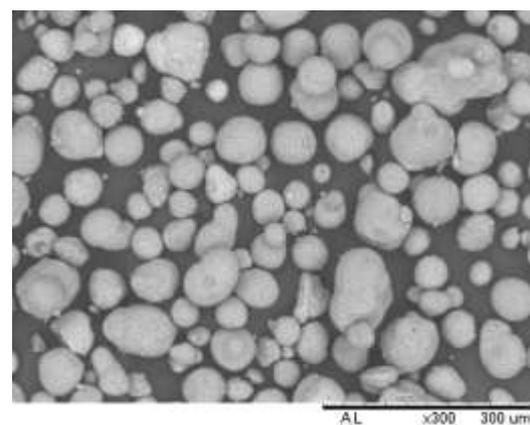
(C)



(D)



(E)



(F)

Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica dos catalisadores gastos provenientes das refinarias 1 (A, B), 2 (C, D) e 3 (E, F).



Figura 4: Corpo de prova do ensaio para determinação da refratariedade simples.



Figura 5: Comparação do escorrimento entre a frita padrão e as contendo os resíduos estudados.

Esses resultados preliminares mostram também potencial para aplicação do catalisador gasto em vidros de embalagem, como fonte de SiO_2 e Al_2O_3 , alternativa que ainda precisa ser estudada.

A refratariedade do material em questão é elevada, o que o habilita para uso em materiais refratários, substituindo agregados finos sílico-aluminosos ou mesmo aluminosos. Outro ponto a ser considerado é a elevada área superficial dos grãos do resíduo, característica que pode agregar muito no uso dos resíduos para obtenção de refratários mais isolantes. Não foram encontradas referências na bibliografia apontando para essa disposição, mas os resultados obtidos fornecem indícios para uma nova e promissora linha de pesquisa buscando outra alternativa para o uso de catalisadores gastos.

Como resíduo inerte, sua utilização em cerâmicas vermelhas pode ser considerada automática, necessitando apenas alguns ajustes de formulação para a incorporação do resíduo neste tipo de produto. Na indústria de revestimento podemos ver algum potencial, mas demandaria um estudo mais aprofundado.

Para que seja viabilizado o aproveitamento de qualquer resíduo o impacto do custo é fundamental, devendo ter pelo menos custo similar às matérias primas que estará substituindo. Como na maioria das vezes as matérias primas cerâmicas tem preço baixo, o frete é um importante fator na decisão da escolha da alternativa. Para aprofundar essa análise utilizamos o mapa publicado com a distribuição da indústria cerâmica no Brasil (¹⁵) e inserimos as geradoras dos resíduos estudados (Figura 6). A maioria das unidades de craqueamento catalítico se encontram próximas aos grandes centros da indústria de revestimento nacional, onde estão concentrados os principais produtores de fritas cerâmicas. O centro produtor de refratários também está próximo de pelo menos uma das unidades geradoras de resíduo. Quanto às cimenteiras e cerâmicas vermelhas, estas se encontram distribuídas por todo o território nacional e seriam alternativas para qualquer dos geradores de resíduo, desde que consigam a autorização do órgão ambiental local para sua destinação.

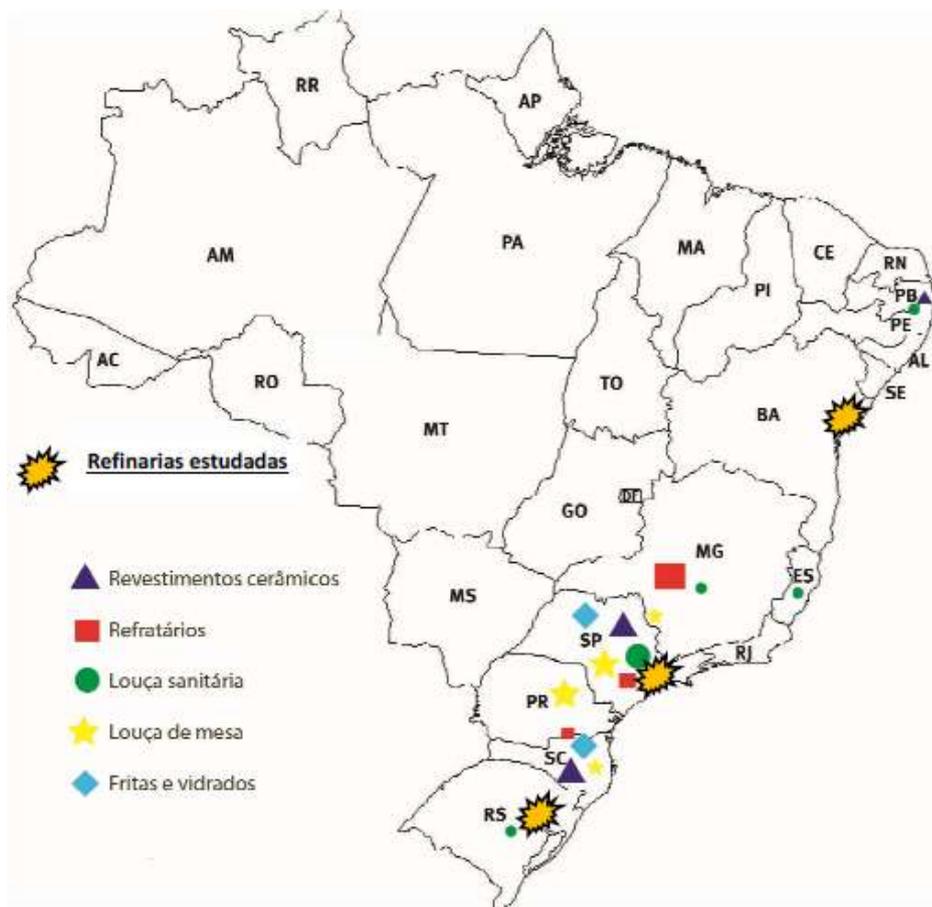


Figura 6: Localização das Unidades de Craqueamento Catalítico cujo resíduo foi estudado e da indústria cerâmica no Brasil.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram mostradas algumas alternativas para o uso do resíduo de catalisador gerado nas unidades brasileiras de craqueamento catalítico, além da já considerada atualmente, que é o uso na indústria cimenteira.

O uso desse resíduo na indústria de fritas cerâmicas e refratários mostrou-se viável, carecendo de testes industriais para comprovar essas possibilidades. A viabilidade do uso do catalisador gasto não recuperável na composição de massas de cerâmica vermelha, revestimentos cerâmicos e vidros parecem possíveis, mas ainda carecem de comprovação.

A proximidade das unidades de craqueamento catalítico de alguns potenciais consumidores do resíduo pode ser um atrativo econômico importante para o efetivo desenvolvimento de novas possibilidades de sua utilização.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Procs. 11-51268-8, 12-21297-9 e 12-24000-7), FCCSA (Fábrica Carioca de Catalisadores), Endeka Ceramics e IBAR Ltda.

REFERÊNCIAS

1. CORRADI, S.R., "Ecoeficiência na Indústria do Petróleo: O Estudo do Craqueamento Catalítico na Petrobras", Dissertação de Mestrado em Gestão Empresarial, FGV, 2008.
2. MOTA, C.J.A., "Química e Tecnologia para o Desenvolvimento, Aplicações e Necessidades da Petrobrás à Produção de Gasolina", Química Nova, 18(2)202-209, 1995.
3. AGUIAR, E.F.S., "El Papel de Las Tierras Raras en Zeolitas y Catalizadores de Craqueo", FCC em Revista, 26, 3-11, 2001.
4. MENDONÇA, L.A., "Estudo da Viabilidade Técnica de Recuperação de Metais a Partir de Zeólitas Desativadas", Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, UFRJ, 2005.
5. GUILHERMINO, R.L., "Estudo de Laboratório de um Resíduo de Catalisador de Equilíbrio para Utilização em Alvenaria Civil", Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, COPPE/UFRJ, 2008.
6. CERQUIZE, F., "Catalizador de Equilíbrio y Medio Ambiente", FCC em revista, 22, 3-10, 2000.
7. OLIVEIRA, R.T., "Utilización de Catalizador de Craqueo Catalítico em La Fabricación de Cemento", FCC em revista, 10(4), 2-5, 1997.
8. SU, N., FANG, H.Y., CHEN, Z.N., LIU, F.S., "Reuse of Waste Catalyst from Petrochemical Industries for Cement Substitution", Cement and Concrete Research, 30, 1773-1783, 2000.
9. WU, J.H., "The Effect of Oil-cracking on Catalyst on the Compressive Strength of Cement Past and Mortars", Cement and Concrete Research, 30, 245-253, 2003.
10. HSU, K.C., HUANG, C., TSENG, Y. S., "Spent FCC Catalyst as a Pozzolanic Material for High-performance Mortars", . Cement & Concrete Composites, 26, 657-664, 2004.
11. ESCARDINO, A., AMOROS, J.L., MORENO, A., SANCHEZ, E., "Utilizing the Used Catalyst from Refinery FCC Units as Substitute from Kaolim in Formulating Ceramic Frits", Waste Management and Research, 13, 569-578, 1995.
12. PRADO, U.S., MARTINELLI, J.R., SOUZA, J.A.S., SILVA, L.L., "Utilização do Refugo de Catalizador Usado nas Unidades Petroquímicas de Craqueamento Catalítico (FCC) na Composição de Fritas Cerâmicas". Anais do 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Ipojuca-PE, 2011.
13. ZAJEC, O., "Controle da Matéria Prima e Tecnologias em Disputa", Le Monde Diplomatique Brasil, 40, 30-36, nov 2010.
14. RYDLEWSKI, C., COUTO, C., "A Tabela do Tesouro", Revista Época Negócios, 54, 110-115, ago 2011.
15. PRADO, U.S., BRESSIANI, J.C., "Panorama da Indústria Cerâmica Brasileira na Última Década", Anais do 56º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Curitiba-PR, 2012.

CHARACTERISTICS OF CATALYST RESIDUE GENERATED IN BRAZIL AND ITS POTENTIAL REUSE

ABSTRACT

A residue known as non-recoverable spent catalyst is generated by some FCC units (Fluid Catalytic Cracking) where a catalyst is used. In this work, residues from three different plants were characterized by X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction, particle size distribution, and scanning electron microscopy. The results were self- compared and, also compared with results based on previous studies which investigated the reuse of this residue, its characteristics and the geographical position of the generating plants. Alternatives to its use in the ceramics industry are now proposed to increase the range of applications of this material.

Keyword: *catalyst residue, FCC, reuse*