

Utilização do refugo de catalisador usado nas unidades petroquímicas de craqueamento catalítico fluído (FCC) na composição de fritas cerâmicas.

Ulisses Soares do Prado^(1,2), José Roberto Martinelli⁽²⁾, José Alfredo da Silveira e Souza⁽³⁾, Luciano Luis Silva⁽³⁾

(1) LINING – Repr. Consult. & Projetos Ltda ulissesprado@uol.com.br

(2) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

(3) Endeka Ceramics

RESUMO

As unidades de Craqueamento Catalítico Fluído (FCC) das petroquímicas geram grande quantidade de refugo de catalisador usado no processo de craqueamento do gásóleo. Avaliou-se neste trabalho, a potencialidade do uso desse resíduo na produção de fritas de vidro aplicadas aos revestimentos cerâmicos, substituindo matérias primas importantes como o caulim. Foram formuladas fritas com diferentes quantidades de resíduo na sua composição e comparadas com fritas comerciais. Nas fritas obtidas estudou-se a influência e a ação do resíduo no seu processamento, nas propriedades da frita e do vidrado correspondente, assim como a influência do resíduo nas características estéticas do vidrado. Este estudo mostra rota alternativa para a disposição do resíduo gerado nas unidades de FCC.

Palavras-chave: resíduo de catalisador; FCC; fritas

INTRODUÇÃO

Resíduo de catalisador das UFCC

Nas Unidades de Craqueamento Catalítico Fluído (FCC), os catalisadores são os principais componentes ativos responsáveis pela redução do peso atômico das

moléculas de gásóleo, transformando-o em produtos mais nobres como gasolina, óleo diesel e gás liquefeito de petróleo (GLP). O principal componente do catalisador são as zeólitas sintéticas de elevada área superficial, aditivadas principalmente com terras raras que melhoram o desempenho da catálise ⁽¹⁾.

O catalisador vai diminuindo sua capacidade de catálise durante o uso, sendo substituído continuamente no processo. Durante o craqueamento ele vai sendo impregnado com os metais oriundos do petróleo, principalmente níquel e vanádio, que farão parte da composição do catalisador usado, além dos elementos pré-existentes ⁽²⁾.

O catalisador retirado do processo é denominado de catalisador gasto ou usado ou “E-cat” e representa um volume considerável de resíduos sólidos gerados, pois para cada 1000 toneladas de gásóleo processado são gerados cerca de 2 toneladas de catalisador gasto. Embora não seja classificado como um resíduo perigoso pelas normas ambientais vigentes e classificado pela ABNT como resíduo classe II, os grandes volumes gerados requerem investimentos na busca de alternativas para sua disposição.

No Brasil este catalisador é fabricado pela Fábrica Carioca de Catalisadores S.A. (FCCSA) desde 1984⁽³⁾ que é uma associação das gigantes mundiais na área de petróleo: Petrobrás e Albemarle Corporation. São produzidas cerca de 27.000 toneladas anuais de catalisador para esse fim, que é aproximadamente a quantidade de resíduo gerado. No âmbito mundial estima-se um descarte de 500.000 toneladas anuais de catalisadores usados das petroquímicas ⁽⁴⁾.

Alternativas para disposição do resíduo

O catalisador usado pode ser reaproveitado na própria unidade de FCC ou em outras unidades com menor nível de exigência. Quando a concentração de metais no e-cat é baixa ele pode ser “blendado” com o catalisador novo de reposição.

Muitos trabalhos de pesquisa e solicitações de patentes sugerem aplicações para reuso ou reaproveitamento do catalisador usado ⁽²⁾.

- Como agente adsorvente no tratamento de esgotos e efluentes
- Como agente absorvente de líquidos indesejáveis de líquidos derramados
- Como fonte para recuperação de metais, principalmente níquel e vanádio

- Utilização do resíduo na composição de cerâmicas vermelhas e em massas de revestimentos cerâmicos
- Utilização do resíduo na fabricação de cimento portland

Dentre todas as alternativas, a utilização do resíduo no cimento portland, tem-se mostrado a mais viável, pois o catalisador usado tem atividade pozolânica que pode ajudar no desenvolvimento da resistência do cimento durante o processo de hidratação do cimento ^(5,6). Além disso, os grandes volumes envolvidos na produção de cimento portland podem absorver os grandes volumes de catalisador gasto gerado nas petroquímicas e hoje é o principal destino desse resíduo.

Utilização do catalisador gasto em fritas cerâmicas

A incorporação de resíduos industriais em fritas cerâmicas já foi estudada. A estrutura amorfa do vidro pode absorver quantidade significativa de diferentes elementos e se dosado adequadamente permite inertizar os elementos inconvenientes ⁽⁷⁾.

A grande produção de frita cerâmica apresenta uma real possibilidade de reutilização do resíduo de catalisador mesmo que dosado em pequenas quantidades na frita. No Brasil em 2008 foram produzidos pela indústria de coloríficos quase 500 mil toneladas de produto, entre fritas, compostos, engobes e granilhas ⁽⁸⁾, todos passíveis de usar resíduos na sua composição.

Escardino et al ⁽⁹⁾ estudaram a utilização do E-cat como fonte de Al_2O_3 e SiO_2 , substituindo o caulim na composição de fritas e os resultados obtidos mostraram a viabilidade dessa proposta.

Na introdução de um resíduo na composição do vidro, não apenas as propriedades físico-químicas devem ser avaliadas e comparadas; as propriedades óticas são fundamentais, principalmente porque as características estéticas ou visuais do produto final são determinantes na análise da sua viabilidade. Alguns metais que compõe o Ecat como o Ni e V, e mesmo as terras raras, dependendo da quantidade e estado de oxidação, podem conferir ao vidro uma coloração específica ^(10,11).

MATERIAIS E MÉTODOS

Resíduo do FCC

No presente trabalho foi utilizado o catalisador gasto oriundo da Refinaria Henrique Lage da Petrobrás (REVAP) localizada em São José dos Campos – SP. O resíduo usado foi caracterizado com determinação da composição química por espectrometria de fluorescência de raios X (Shimadzu mod. EDX-720), distribuição granulométrica (granulômetro Cilas 1064), área superficial (Micrometrics ASAPO 2010) e microestrutura do pó por microscopia eletrônica de varredura (MEV-Philips XL30).

Fritas e Vidrados

Para avaliar a influência do resíduo na composição da frita, foram usadas duas fritas comerciais de grande consumo como padrão identificadas como FTM (frita transparente para cerâmica monoporosa) e FMB (frita mate base). A primeira frita é do tipo transparente e a segunda do tipo mate. Em ambos os casos o caulim foi substituído pelo resíduo em 5, 10, 50 e 100% em peso. Os demais componentes da formulação da frita foram mantidos constantes, conforme resumido na tabela 01.

Tabela 01: Formulações e Identificação das Fritas Estudadas

PADRÃO	TIPO	MATÉRIAS PRIMAS	% SUBSTITUIÇÃO DE CAULIM	% TOTAL DE RESÍDUO NA MASSA
		Ac. Bórico, Quartzo,	0	0
		BaO ₂ ,	5	0,75
FTM	Transparente	Dolomita, ZnO ₂ ,	10	1,5
		Calcário,	50	7,5
		Caulim (15%)	100	15,0
		Ac. Bórico, Quartzo,	0	0
		Dolomita, ZnO ₂ , Albita,	5	1,5
FMB	Mate	Calcário,	10	3,0
		Caulim (30%)	50	15,0
			100	30,0

As misturas foram colocadas em cadinho aluminoso e fundidas em forno à gás na temperatura 1450°C com patamar de 40 minutos para homogeneização do fundido. O líquido foi vertido em água fria para obtenção da frita. Avaliou-se também a potencialidade dessas fritas para aplicação em vidrados nos revestimentos cerâmicos. Noventa gramas de fritas foram adicionadas a 10g de caulim e 50ml de água e posteriormente moídas em moinho de bolas excêntrico de alta alumina com carga de bolas igual a 60% do volume interno em massa por 25 min. A dispersão foi aplicada por pistola de pulverização em um corpo cerâmico de 15x15 cm (“biscoito”). Após secagem, o “biscoito” vidrado foi queimado em forno túnel contínuo de rolos a gás e ar aquecido (CIFEL) a 1130°C/30 min.

Avaliou-se também a potencialidade dessas fritas para aplicação em vidrados nos revestimentos cerâmicos. Noventa gramas de fritas foram adicionadas a 10g de caulim e 50ml de água e posteriormente moídas em moinho de bolas excêntrico de alta alumina com carga de bolas igual a 60% do volume interno em massa por 25 min. A dispersão foi aplicada por pistola de pulverização em um corpo cerâmico de 15x15 cm (“biscoito”).

Após secagem, o “biscoito” vidrado foi queimado em forno túnel de laboratório contínuo de rolos a gás e ar aquecido (CIFEL) a 1130°C/15 min. A mesma dispersão também foi usada para preparação de corpos de prova para ensaios dilatométricos, após lingotamento em um gabarito de material refratário. O corpo de prova foi submetido à mesma queima do biscoito vidrado e retificado em esmeril até atingir dimensões aproximadas de 50x6x6 mm para ensaio no dilatômetro. As análises dilatométricas foram realizadas em equipamento BP Engenharia Mod. 3000-20.

Realizou-se o teste comparativo de escorrimento das fritas obtidas em relação a frita padrão para ambos os tipos (FTM e FMB) em mufla elétrica.

Foram preparados corpos de prova para a comparação entre as fritas após o tratamento térmico em forno industrial por monoqueima. As fritas transparentes foram aplicadas como vidrado em cerâmica monoporosa que foi queimada em ciclo de 1145°C durante 42min. As fritas mate foram aplicadas como granilha em peça de porcelanato queimado em ciclo de 1195°C durante 45min. As granilhas foram preparadas a partir da fração granulométrica entre # 30 e 60 mesh, onde 15g da mesma foram adicionada a 30 gramas de cola e aplicada ao corpo cerâmico.

Avaliou-se a influência do resíduo nas propriedades óticas dos vidrados obtidos nas peças queimadas no forno industrial no Espectrofotômetro HUNTERLAB mod. Ultrascan Pro para iluminante D65.

A resistência química das fritas foi avaliada segundo a norma ABNT NBR 13818/1997, Anexo H: “Determinação da Resistência ao Ataque Químico”. A avaliação foi feita frente aos reagentes Ácido Cítrico (alta concentração) e KCl e KOH (baixa e alta concentração) segundo os parâmetros prescritos na norma.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

São apresentados a seguir os resultados da caracterização do resíduo usado. A análise química confirma a presença do lantânio e dos contaminantes metálicos, Níquel e Vanádio (tabela 2). A análise granulométrica do resíduo mostra que o “Ecat” apresenta diâmetro de partícula bem definido com diâmetro médio de 72,41 μm (Figura 1). As fotomicrografias (Figura 2) ilustram essa distribuição e a morfologia dos grãos do catalisador usado.

A área superficial medida no resíduo foi de 141 m^2/g , bem menor que a área do catalisador virgem que é em média de 350 m^2/g .

Tabela 02: Análise Química do Resíduo

Componente (% em peso)	Teor (% em peso)
SiO ₂	50,197
Al ₂ O ₃	44,925
La ₂ O ₃	2,129
P ₂ O ₅	0,801
V ₂ O ₅	0,697
Fe ₂ O ₃	0,641
NiO	0,504
CaO	0,045

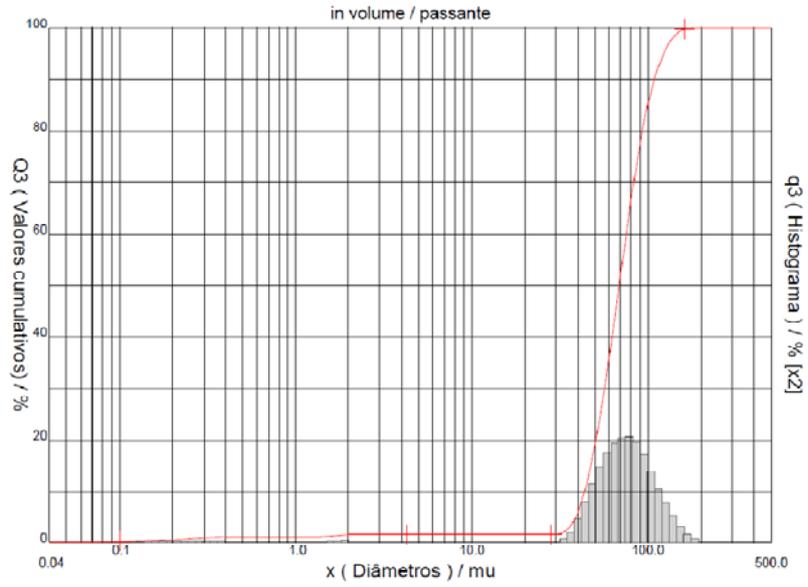


Figura 01: Distribuição granulométrica do resíduo estudado

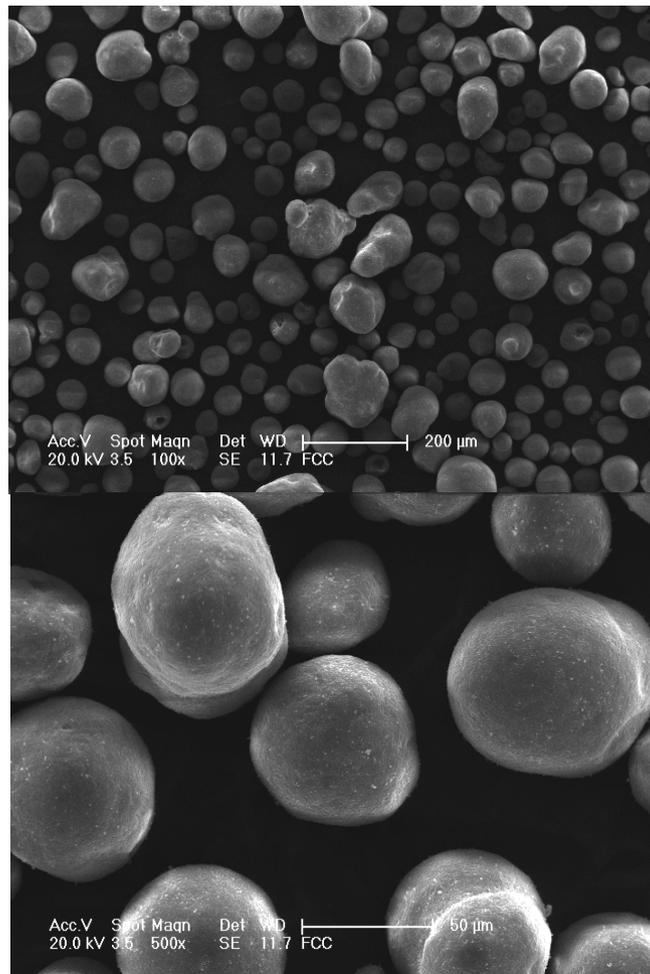


Figura 02: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura do “E-cat”

Os resultados dilatométricos dos vidrados obtidos a partir das fritas da tabela 01 estão apresentados na tabela 03. Pode-se observar que mesmo com grandes quantidades de substituição do caulim pelo resíduo, o coeficiente de dilatação (α) e a temperatura de amolecimento (P_a) não apresentaram alterações substanciais. A figura 3 mostra a comparação do escorrimento com os padrões cujo resultado confirma a pequena diferença da P_a com a adição do resíduo.

Tabela 03: Propriedades dos Vidrados Estudados

TIPO	PROPRIEDADE	% Substituição de caulim				
		0	5	10	50	100
FTM	α ($\times 10^{-7} \times ^\circ\text{C}^{-1}$)	56,1	54,8	56,5	52,5	54,8
	P_a ($^\circ\text{C}$)	743	754	741	762	754
FMB	α ($\times 10^{-7} \times ^\circ\text{C}^{-1}$)	48,4	49,7	50,4	50,7	46,3
	P_a ($^\circ\text{C}$)	967	976	976	962	953

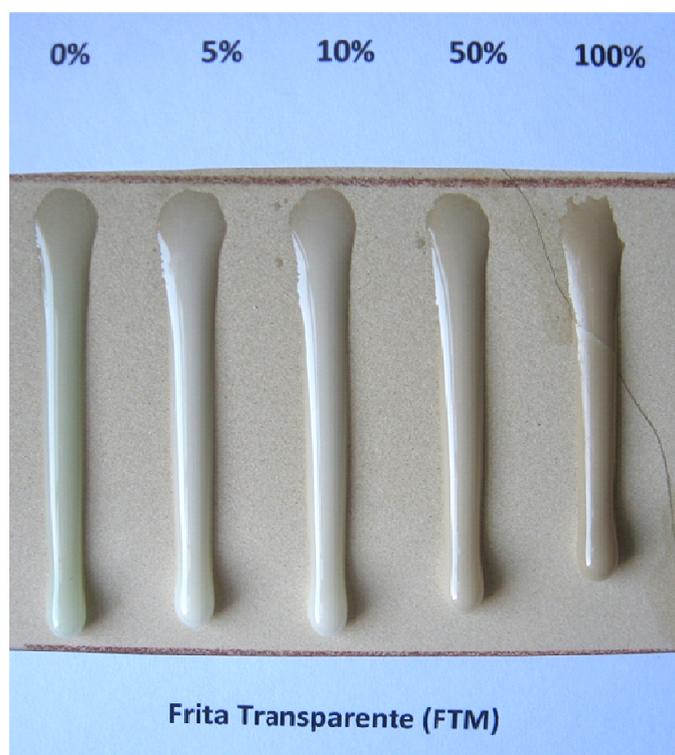


Figura 03: Teste de escorrimento comparativo entre a frita FTM padrão e as composições estudadas em mufla etétrica à 800°C

O resultado das coordenadas cromáticas apresentadas na tabela 04 mostram que na frita transparente com substituição do caulim pelo resíduo em até 10% não há interferência significativa na transparência e na cor do vidrado. No entanto, observa-se um escurecimento do vidrado quanto maior a quantidade de resíduo conforme apresentado no comparativo entre as fritas na figura 4. Foi também observado o escurecimento da frita mate (FMB), a qual foi aplicada como granilha e o resultado está apresentado na figura 5. Em ambos os casos, observa-se uma tendência para a tonalidade “âmbar” com o aumento do resíduo nas composições.

Tabela 04: Coordenadas cromáticas das fritas estudadas

TIPO	Coordenadas Cromáticas CIE-lab	% Substituição de caulim				
		0	5	10	50	100
FTM	L	87,51	87,78	87,43	85,87	84,23
	a	-0,15	0,36	0,37	0,47	0,65
	b	4,85	4,42	4,66	6,50	8,52
	DE	-	0,71	0,56	2,41	4,99
FMB	L	87,95	86,85	86,77	85,20	82,94
	a	0,12	0,04	-0,21	0,18	0,44
	b	4,13	4,83	4,90	6,90	8,93
	DE	-	1,30	1,45	3,90	6,94

Referências:

- $L = (0)$ preto / (100) branco
- $a = (-)$ verde / $(+)$ vermelho
- $b = (-)$ azul / $(+)$ amarelo
- $DE = ((dL)^2 + (da)^2 + (dB)^2)^{1/2}$

A comparação da resistência química entre o padrão e as formulações propostas segundo a Norma ABNT NBR 13318/97 não mostrou diferenças apreciáveis.

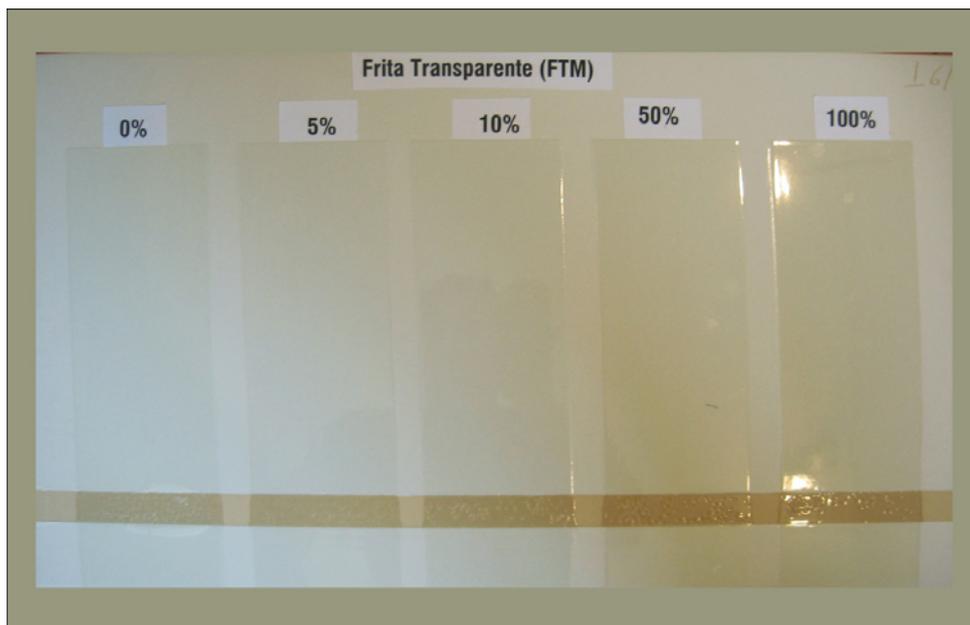


Figura 04: Aspecto dos vidrados transparentes obtidos com as fritas FTM

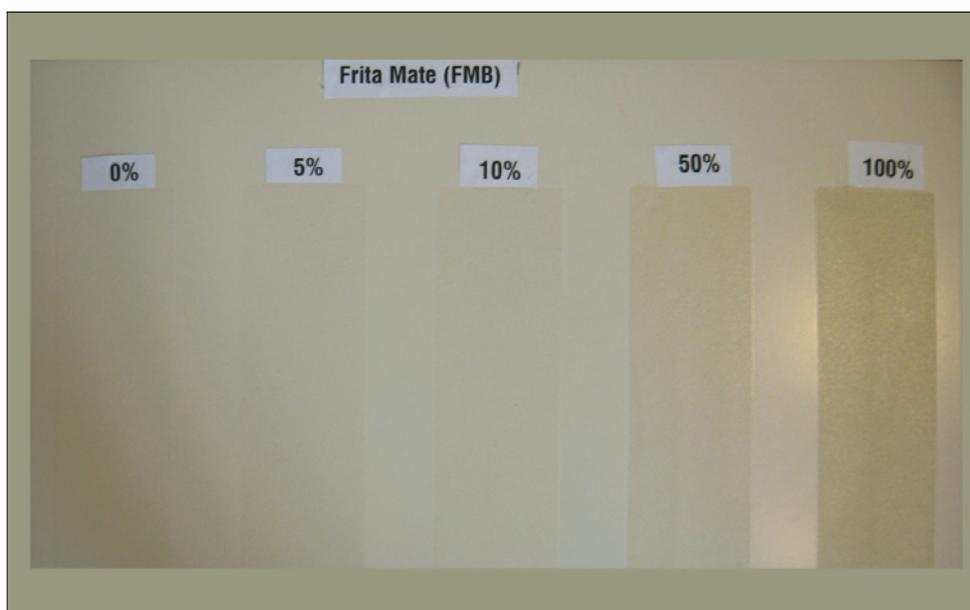


Figura 05: Vidradas com as Fritas tipo mate (FMB) aplicadas como granilha

CONCLUSÕES

Este trabalho mostrou que quando o resíduo do FCC é adicionado as matérias primas que compõe as fritas cerâmicas em substituição ao caulim, as propriedades dilatométricas, resistência química e fusibilidade não mostram variações significativas, mesmo com a substituição completa do caulim pelo “E-cat”.

A substituição do caulim pelo resíduo depende do tipo de frita. Nas fritas do tipo transparente a limitação é maior porque o resíduo interfere negativamente na transparência, embora nesse trabalho tenha-se demonstrado que até 10% de substituição ainda se tem um resultado aceitável. Este “escurecimento” provavelmente esteja relacionado com a presença dos metais Ni e V e das terras raras no resíduo, especialmente do lantânio.

Nas fritas do tipo mate a tolerância a introdução do resíduo é bem maior, pois este tipo de frita é menos sensível a mudança de cor, especialmente quando usada como granilha.

Foi mostrado uma nova alternativa para reutilização do resíduo gerado em grande quantidade pelas petroquímicas. Além do resultado ambiental direto, com uma destinação mais adequada ao resíduo, pode-se conseguir um melhor resultado econômico com a substituição parcial ou até mesmo total de uma matéria prima importante na indústria de fritas.

AGRADECIMENTOS

A Wilma Jasinski Wicher Alves, bolsita de iniciação científica do CNPq, pelo apoio na realização das experiências, Dra Ivana Cosentino pelas análises de BET.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. ERQUIZE, F.,”Catalizador de Equilíbrio y Medio Ambiente”, FCC em revista, 22, 3-10, 2000.
3. ANTUNES, A.M.S., SOUZA, C.M.G., CHAMAS, C.I., AGUIAR, E.F.S., DUTRA, L.E.D., “The Brazilian FCC Catalyst Plant: an Exemple of a Successful Joint Venture between Petrobrás and Akzo Bringing about Technological Innovation”, Journal of Technology Transfer, 25, 37-42, 2000.
4. AFONSO, J.C., PONTES, A.B., SANTOS, E.S., MENEZES, M.S., AGUIAR, R.M., “Reciclagem Química de Zeólitas Comerciais Desativadas”, Química Nova, 27(2), 315-319, 2004.

5. OLIVEIRA, R.T., “Utilizacion de Catalizador de Craqueo Catalítico em La Fabricación de Cemento”, FCC em revista, 10(4), 2-5, 1997.
6. 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.
7. PRADO, U.S., SILVA, L.L., MARTINELLI, J.R., BRESSIANI, J.C., “Obtenção de Fritas Utilizando Resíduos Industriais: Uso de Resíduo Perigoso da Indústria de Alumínio – SPL”, Cerâmica Industrial, 13(6), 33-37, 2008.
8. MARSIS, C.J., BOSCHI, A.O., FERREIRA, A.L.B., COELHO, J.M., “A Indústria de Coloríficos no Brasil: Situação Atual e Perspectivas Futuras”, Cerâmica Industrial, 15(1), 13-18, 2010.
9. ESCARDINO, A., AMOROS, J.L., MORENO, A., SANCHEZ, E., “Utilizing the Used Catalyst from Refinery FCC Units as Substitute from Kaolin in Formulating Ceramic Frits”, Waste Management and Research, 13, 569-578, 1995.
10. NAVARRO, J.M.F., “El Vidrio - Ch 15: Propiedades Ópticas”, 2nd Ed., Ed. CSIC, Madrid, 1991.
11. SOCIETÀ CERAMICA ITALIANA, “Colore, Pigmenti e Colorazione in Ceramica – Ch 5: Pigmenti Ceramici per Smalti”, Ed. SALA, Modena/Italia, 2003.

ABSTRACT

Use of spent catalyst of the Fluid Catalytic Cracking Units (FCCU) to produce glass frits

Catalysts have been widely used in Fluid Catalytic Cracking Units (FCCU) to crack heavy oil. A large amount of spent catalyst is generated in this industrial process. This study investigates the use of spent catalyst from FCCU to produce glass frits which could be employed by the ceramic tile industry. The residue was used to replace the major raw materials such kaolin. The properties of frits and glazes were evaluated, as well the influence of that residue on the aesthetic characteristics of the glaze. Frits were produced with different amounts of spent catalyst and the new compositions were compared with commercial available frits. This study shows an alternative route for the disposal of the waste generated in the FCCU.

Key words: *spent catalyst, FCCU, glass frits*