

## Desenvolvimento de cerâmica refratária utilizando resíduos de catalisadores petroquímicos

PEDROSO, M.A.<sup>1</sup>, PROF., D. MYMRINE, V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Programa Interdisciplinar de Pós Graduação em Engenharia, PIPE, UFPR

<sup>2</sup>Laboratório de Tecnologia Ambiental, UFPR.

**Resumo** - A produção de catalisador catalítico pela empresa FCC S.A. para a indústria petroquímica brasileira é de 25mil t/ano, que após passar pelo processo de craqueamento, não sofre mais regeneração, sendo descartado com umidade próxima de 70%. Para aumentar eficiência econômica e ambiental de aproveitamento deste catalisador rejeitado, sem secagem preliminar, foi desenvolvido o método de utilização dele como matéria-prima principal em composições com caulim, cinza e vidro para produção de cerâmica comum e refratária. As misturas destes componentes foram queimadas a temperaturas de 1100°C, 1200°C, 1250°C e 1300°C. As cerâmicas com 30% e 40% em peso de catalisador gasto, sinterizadas à 1250° ou 1300°C têm resistências à flexão de 10,8 – 12,9 MPa. Após a queima das misturas, a interação química dos componentes iniciais foi determinada através de métodos de RXD, MEV e EDS, sintetizando minerais novos como Diopsida  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ , Nefeline  $(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4$ , Lazurita  $\text{Na}_8[\text{Al}_2\text{SiO}_4]_6[\text{SO}_4,\text{S}]_2$ , Magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Albita  $\text{Na Al Si}_3\text{O}_8$  e alto teor de fase amorfa vítrea.

Palavras-chave: Catalisador gasto. Interação físico-química. Cerâmicas comum. Cerâmicas refratárias.

## Development of refractory ceramic using waste of petrochemical catalysts

**Abstract** –The manufacturing of catalytic catalysts by the company FCC SA. for the Brazilian petrochemical industry is 25,000 tons per annum, which after going through the cracking process cannot undergo regeneration any longer, being wasted with humidity near 70%. To increase the economical and environmental efficiency of the use of this rejected catalyst, without preliminary drying, a method of using it as main raw material in composition like kaolin was developed, as well as in ash and glass for the manufacturing of common (regular) and refractory ceramic. The mixture of these components were burnt at temperatures of 1100°C, 1200°C, 1250°C and 1300°C. The ceramics with 30% and 40% in weight of wasted catalyst, sintered in 1250° or 1300°C have flexion resistance of 10,8 – 12,9 MPa. After burning the mixtures, the chemical interaction of the initial components was determined by the methods of RXD, MEV and EDS, synthesizing new minerals like Diopside  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ , Nepheline  $(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4$ , Lazurite  $\text{Na}_8[\text{Al}_2\text{SiO}_4]_6[\text{SO}_4,\text{S}]_2$ , Magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Albite  $\text{Na Al Si}_3\text{O}_8$  and high content of vitreous amorphous phase.

Key words: Catalyst waste. Physical – chemical interaction, Common ceramics, Refractory ceramics.

## Introdução

A quantidade de catalisadores de hidroprocessamento descartados como resíduos sólidos da indústria petroquímica tem aumentado. A crescente demanda por combustíveis com baixo teor de enxofre força o aumento da capacidade de produção da indústria.

No processo de craqueamento catalítico - FCC (*Fluid catalytic craking*), a carga, (gasóleo proveniente da destilação a vácuo, e que seria utilizado como óleo combustível) entra em contato com um catalisador a uma temperatura elevada, ocorrendo a ruptura (*craking*) e rearranjo das cadeias moleculares, originando uma mistura de hidrocarbonetos que serão posteriormente fracionados.

Este catalisador é um pó granular, de alta área superficial, à base de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), constituído basicamente de: um componente ativo (zeólita); uma matriz ativa (alumina); uma matriz inerte (caulim); uma matriz sintética (sílica) e ingredientes funcionais [1].

Com o uso, o catalisador vai perdendo sua atividade devido ao nível de impregnação de coque e envenenamento com metais pesados. Assim este resíduo industrial é classificado segundo ABNT-NBR 10004 como resíduo perigoso de classe I, posto que contém metais pesados e compostos cancerígenos presentes no coque [2].

A produção brasileira, pela Fabrica Carioca de Catalisadores, é de cerca de 25 mil t/ano, sendo integralmente destinada a síntese de catalisadores utilizados no craqueamento do petróleo. Em níveis mundiais, o catalisador que é descartado do processo chega a 12 mil t/ano nos Estados Unidos e acima de 10 mil t/ano na Europa, sendo que 30% em peso é reciclado [3]

A utilização de catalisador gasto como matéria-prima de outros produtos de valor é uma opção atrativa do ponto de vista ambiental e econômico. Alguns estudos vêm sendo realizados visando o reaproveitamento deste rejeito, como a utilização do resíduo catalítico em fritas para aplicação em cerâmicas [4], a fabricação de tijolos com o resíduo em substituição parcial ao cimento [5], produção de argamassas e pastas de cimento com o catalisador gasto [6,7] e utilização do catalisador gasto como matéria-prima pra vidro-cerâmico de anortita [8].

No Brasil a principal forma de aproveitamento deste material é a utilização em cimenteiras – devido as suas propriedades pozolânicas, fazendo parte do clínquer, e contribuindo como parte dos esforços tecnológicos para diminuir as emissões de CO<sub>2</sub> das fábricas cimenteiras [9].

Mas tendo em vista que os catalisadores gastos possuem um teor de alumina dentro da faixa de interesse para serem usados como matérias-primas para a produção de cerâmica refratária, este trabalho irá explorar esta possibilidade [3-10-11].

## Materiais e Métodos

Nesta pesquisa o catalisador gasto foi caracterizado como a matéria prima pelos ensaios de fluorescência de raio X, difração de raio X e granulometria. Deste modo confirmou-se que os teores de alumina e sílica do catalisador gasto estão dentro da faixa de interesse para a utilização em cerâmica refratária.

TABELA 1 – TEOR DE ELEMENTOS PRINCIPAIS NOS COMPONENTES USADOS

| Elementos                      | Teor de elementos, % de peso |        |       |       |
|--------------------------------|------------------------------|--------|-------|-------|
|                                | Catalisador                  | Caulim | Cinza | Vidro |
| SiO <sub>2</sub>               | 52,9                         | LAMIR  | 21,9  | 75,2  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 31,3                         | LAMIR  | 34,7  | 0,8   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,4                          |        | 3,5   | 0,8   |
| CaO                            | 6,0                          |        | 27,8  | 8,3   |
| MgO                            |                              |        | 1,7   | 3,2   |
| Na <sub>2</sub> O              | 9,4                          |        | 2,0   | 10,7  |
| K <sub>2</sub> O               |                              |        | 0,7   | 0,3   |
| MnO                            |                              |        | -     | 0,6   |
| SO <sub>3</sub>                |                              |        | 0,7   | 0,2   |
| TiO <sub>2</sub>               |                              |        | 3,5   | -     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  |                              |        | -     | 0,9   |
| CO <sub>2</sub>                |                              |        | 3,1   | -     |
| P.F.                           |                              |        |       | 0,3   |

Foram manufaturados corpos de prova de composição: caulim comercial, catalisador gasto, cinza e vidro, de forma a verificar a influência da temperatura de

sinterização e da adição do catalisador sobre as propriedades das cerâmicas obtidas.

A necessidade de acrescentar cinza foi determinada durante formulação nº1 quando se observou excesso de umidade na amostra.

As matérias-primas foram dosadas conforme a Tabela 2, e homogeneizadas em moinho periquito durante aproximadamente 3 min. Para conformação dos corpos de prova, foi utilizado o método de prensagem uniaxial. Os corpos de prova de cada formulação foram feitos na forma de um paralelepípedo com dimensões 60mm x 20mm x 7mm, em uma prensa hidráulica com 10MPa. Depois secos em estufa a 110° C por 24 h. Para cada formulação foram moldados em média 12 corpos de prova. Os corpos de prova foram queimados em forno elétrico nas temperaturas de 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, com taxa de aquecimento de 150K/h e um patamar de 30min.

TABELA 2 - RESISTÊNCIA À FLEXÃO DAS COMPOSIÇÕES COM O CRESCIMENTO DE TEMPERATURA DE QUEIMA

| n° | Composições, %   |        |       |       | Resistência à flexão, MPa |         |         |         |         |
|----|------------------|--------|-------|-------|---------------------------|---------|---------|---------|---------|
|    | Catalizador      | Caulim | Cinza | Vidro | 1000 °C                   | 1100 °C | 1200 °C | 1250 °C | 1300°C  |
| 1  | 40               | 40     | 20    | -     | 5,49                      | 6,32    | 9,97    | 7,92    | 10,77   |
|    | Desvio padrão, % |        |       |       | 0,32                      | 0,58    | 0,69    | 0,91    | 0,93    |
| 2  | 50               | 25     | 25    | -     | 5,44                      | 5,31    | 8,94    | 7,45    | fundido |
|    | Desvio padrão, % |        |       |       | 0,74                      | 0,83    | 1,19    | 0,89    | -       |
| 3  | 50               | 40     | 10    | -     | 5,31                      | 5,92    | 9,53    | 7,00    | fundido |
|    | Desvio padrão, % |        |       |       | 0,49                      | 0,52    | 0,49    | 1,05    | -       |
| 4  | 30               | 50     | 20    | -     | 4,23                      | 9,86    | 11,71   | 12,89   | 11,06   |
|    | Desvio padrão, % |        |       |       | 0,27                      | 0,79    | 2,23    | 0,97    | 0,91    |
| 5  | 30               | 40     | 30    | -     | 3,77                      | 5,47    | 8,40    | 8,43    | 4,16    |
|    | Desvio padrão, % |        |       |       | 0,29                      | 0,41    | 0,38    | 0,79    | 0,81    |
| 6  | 40               | 40     | 15    | 5     | 4,43                      | 7,27    | 8,11    | 10,11   | 8,09    |
|    | Desvio padrão, % |        |       |       | 0,33                      | 0,80    | 0,61    | 0,55    | 1,71    |

FONTE: O autor (2011)

## Resultados e Discussão

Os valores de resistência à flexão de todas as composições da Tabela 2 tendem a crescer com aumento de temperatura de queima até 1200°C. Na T=1250°C as composições 2 e 3 apresentam taxa de crescimento negativa, justificado pela fundição parcial das amostras na próxima temperatura. A composição 5 tem crescimento muito pequeno. Na T=1300°C as amostras de composições 2 e 3 foram completamente fundidos e de composições 5 e 6 apresentaram sinais de fundição. As composição 1 e 4 mantiverem a integridade estrutural, sendo que somente a composição 1 apresentou aumento no valor de resistência na T=1300°C, depois de queda parcial na 1250°C. As amostras de composição 1 não demonstram indícios visuais de início de fundição.

A maior semelhança encontrada em porcentagens de matérias-primas entre as composições está nas composições 1 e 6, onde 5% de cinza foram substituídos por 5% de vidro. Usualmente alto teor de sódio na composição química do vidro provoca diminuição da temperatura inicial de fundição na composição 6 sob T=1300°C, ao contrário da composição 1.

Mas o maior valor da resistência na T=1300°C continua sendo a composição 4. Para explicar este fato e para entender os processos físico-químicos de todos os materiais da Tabela 2, a composição 4 foi escolhida para pesquisa através de todos os métodos físico-químicos disponíveis.

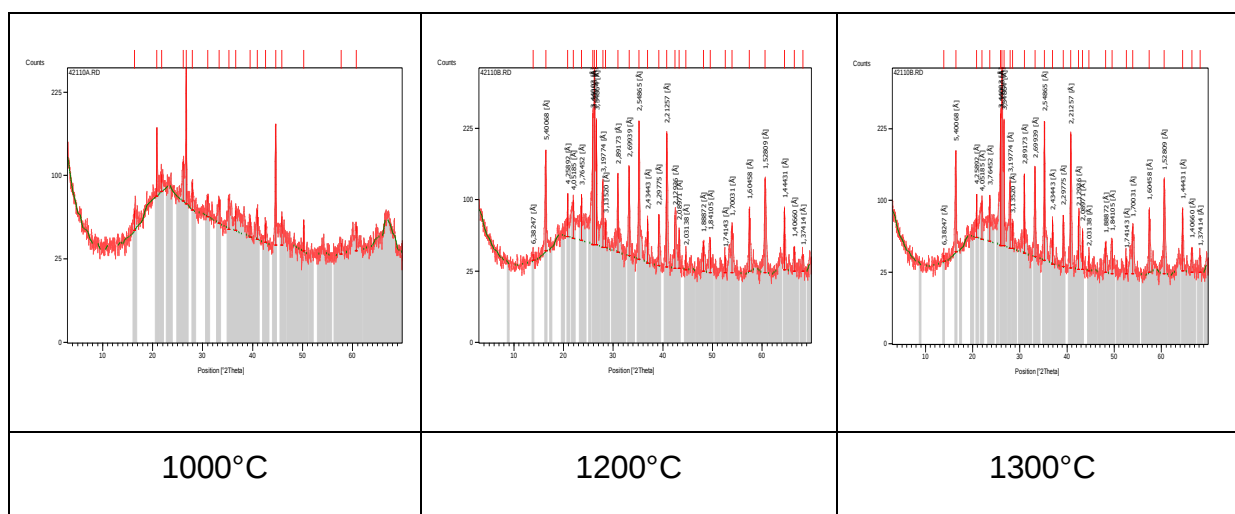


FIGURA 1 - Comparação dos difratogramas das cerâmicas de composição nº4.

A comparação dos difratogramas de raios-X (DRX) da composição 4 em diferentes temperaturas de queima (Figura 1), demonstra que a composição mineralógica sofre grande mudança entre 1000°C e 1200°C. A cerâmica sinterizada a 1000°C apresenta Quartzo  $\text{SiO}_2$  de baixa temperatura, Cristobalita  $\text{SiO}_2$  e Mulita  $\text{Al}_{4,64}\text{Si}_{1,36}\text{O}_{9,68}$  com presença significativa de fase amorfa. Com queima das amostras a 1200°C e 1300°C foram sintetizados cinco novos minerais: Diopside  $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ ; Nefeline  $(\text{K},\text{Na})\text{AlSiO}_4$ ; Lazurita  $\text{Na-Ca-Al-Si-O-S-Cl}$ ; Magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e Albita  $\text{Na Al Si}_3\text{O}_8$  com pequena diminuição de fase amorfa. A síntese destes minerais e ocorrência de fase amorfa, pode ser a razão do aumento das resistências de 4,23 MPa de 1000°C até 12,89 MPa com  $T=1200^\circ\text{C}$ .

Na análise química do catalisador residual (Tabela 1) obtida através da FRX apareceram como elementos principais:  $\text{SiO}_2$  - 53,9%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 32,0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 9,4 % e  $\text{CaO}$  - 6,0%. Eles continuam sendo predominantes na micro análises através de EDS.

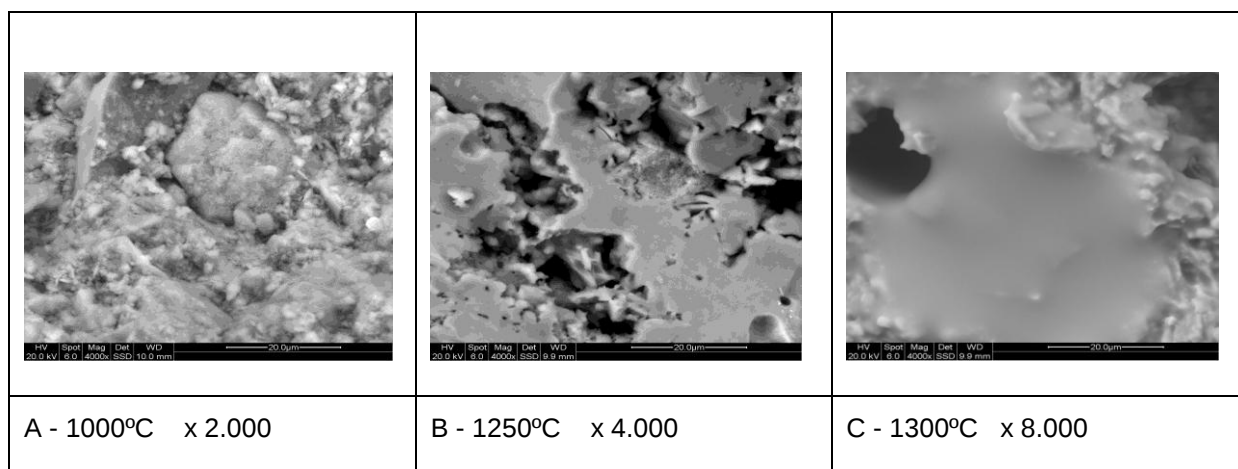


FIGURA 2 – Comparação de MEV das cerâmicas de composição nº4 nas diferentes temperaturas de queima.

Conforme mostra a figura 2-A, os resultados de MEV confirmam que para a composição 4, com queima a 1000°C, muitas partículas estão inicialmente separadas, com fraca interação química e com pequeno nível de fundição. Durante o processo de queima nas diferentes temperaturas, as partículas se transformam em estruturas densas, monolíticas, com superfícies vítreas (amorfas). Nas superfícies das amostras são bem visíveis as estruturas de poros esferoidais provenientes de gases e poros profundos com furos pretos.

As análises dos resultados da pesquisa das composições químicas das amostras cerâmicas de composições 1 e 4 sinterizados com  $T=1250^{\circ}\text{C}$  e  $T=1300^{\circ}\text{C}$ , confirmam a grande diferença entre elas à nível de áreas. As composições químicas obtidas não são parecidas, nem para as composições de matérias-primas principais – caulim e catalisador com altos teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ . Conforme a tabela 3, das composições analisadas, somente a composição 1 apresenta estes teores de matérias-primas, tanto na análise de área como na pontual.

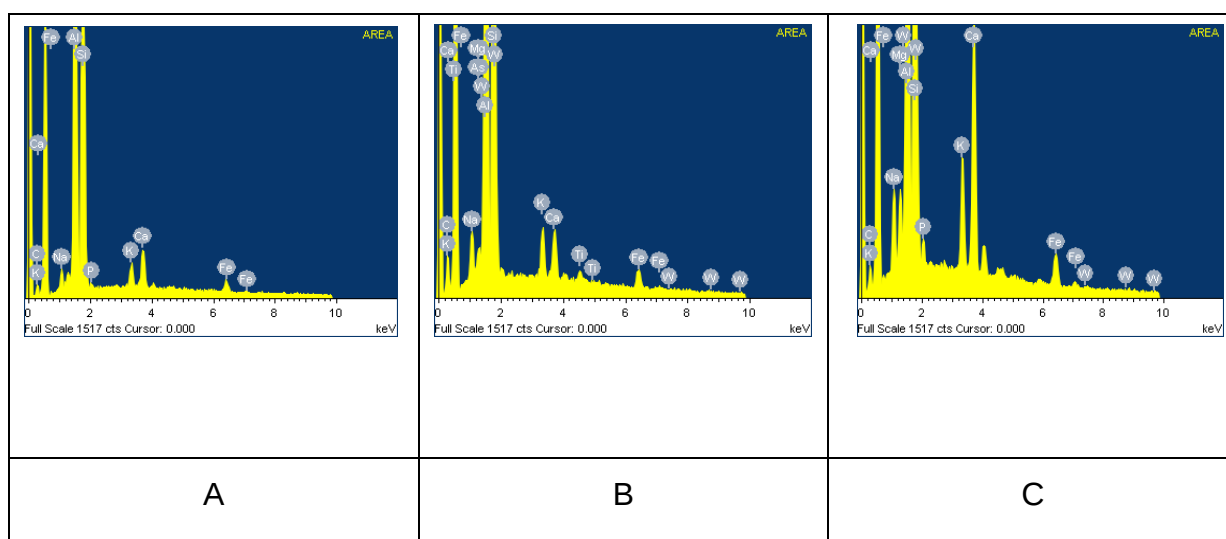


Figura 3. Curvas de micro-análise química por método de EDS:

A: amostra de composição 4 de  $T=1250^{\circ}\text{C}$ ;

B: composição 4 de  $T=1300^{\circ}\text{C}$ ;

C: composição 1 de  $T=1300^{\circ}\text{C}$ .

A figura 4 foi obtida através do MEV da composição 1, após queima a  $T = 1300^{\circ}\text{C}$ . Nesta são destacados os pontos 1-3, que se parecem com partículas de um corpo cristalino, com alto nível de coincidência na porcentagem de elementos químicos, apresentado na tabela 3. As pequenas diferenças são justificadas por erros do método e impurezas do corpo cristalino.

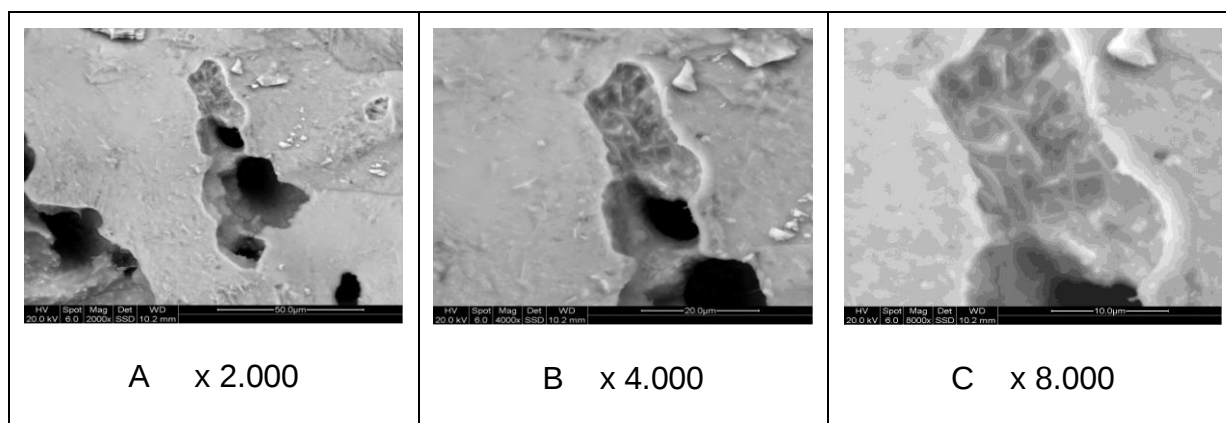


FIGURA 4 – Comparação de MEV das cerâmicas de composição 1 após de queima com temperaturas 1300°C.

Nas áreas próximas aos pontos identificados como cristal, encontram-se formas semelhantes. Possivelmente esta drusa de cristais foi sintetizadas no poro da amostra durante o resfriamento da substancia fundida.

TABELA 3. OS RESULTADOS DO ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS CERÂMICAS POR MÉTODO DE EDS (FIGURAS 2 – 4).

| COMPOSIÇÕES,<br>T°C | N°   | TEOR DOS PRINCIPAIS ELEMENTOS DE ÁREAS E DE PONTOS, % DE PESO. |       |       |       |      |      |      |
|---------------------|------|----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|------|------|
|                     |      | C                                                              | Al    | Na    | Si    | K    | Ca   | Fe   |
| Comp. 4<br>T°=1250° | Área | 6,67                                                           | 1,01  | 33,97 | 48,77 | 2,46 | 4,00 | 2,48 |
|                     | 1    | 9,67                                                           | 1,04  | 33,25 | 50,41 | 2,24 | 1,90 | 0,71 |
|                     | 2    | 8,12                                                           | 1,10  | 32,82 | 52,52 | 2,23 | 2,23 | 0,98 |
|                     | 3    | 9,48                                                           | 1,09  | 29,77 | 53,64 | 2,62 | 2,46 | 0,95 |
|                     | 4    | 7,96                                                           | 1,02  | 34,42 | 49,33 | 2,14 | 2,57 | 2,03 |
| Comp. 4<br>T°=1300° | Area | 36,61                                                          | 0,87  | 24,17 | 28,59 | 1,60 | 1,56 | 1,62 |
|                     | 1    | 19,42                                                          | 1,11  | 25,80 | 40,22 | 5,11 | 5,25 | 3,10 |
|                     | 2    | 12,53                                                          | 0,70  | 14,05 | 67,29 | 2,73 | 1,51 | 1,19 |
|                     | 3    | 12,27                                                          | 1,13  | 17,75 | 58,31 | 4,74 | 4,18 | 1,61 |
|                     | 4    | 64,19                                                          | 0,62  | 15,60 | 14,33 | 1,35 | 1,60 | 1,56 |
| Comp. 1<br>T°=1300° | Área | 4,68                                                           | 26,81 | 1,56  | 45,49 | 3,64 | 8,69 | 2,71 |
|                     | 1    | 34,03                                                          | 28,69 | 0,89  | 28,73 | 1,63 | 2,23 | 2,52 |
|                     | 2    | 33,71                                                          | 29,94 | 0,76  | 28,59 | 1,68 | 2,17 | 2,14 |
|                     | 3    | 34,13                                                          | 29,92 | 0,71  | 27,91 | 1,64 | 1,96 | 2,41 |
|                     | 4    | 31,87                                                          | 32,56 | 0,67  | 27,73 | 1,45 | 1,95 | 2,28 |
|                     | 5    | 35,47                                                          | 28,23 | 0,78  | 27,70 | 1,86 | 2,23 | 2,14 |

A aproximação dos teores de elementos químicos também foi alcançada na composição 4, sinterizada a  $T=1250^{\circ}\text{C}$ , identificada pelos pontos 1-3, onde encontra-se estrutura semelhante ao cristal.

Os resultados experimentais desta pesquisa demonstram que os materiais obtidos com os rejeitos catalíticos podem substituir todos os blocos cerâmicos das classes 10 a 100, de acordo com a NBR 7171 (1992) de resistência uniaxial dos blocos cerâmicos para aplicação em alvenaria.

## Conclusões

1. O catalisador gasto apresenta teores de alumina e de sílica dentro da faixa de interesse de matérias-primas para utilização em cerâmicas comuns e refratárias.
2. Os maiores valores de resistências à flexão de cerâmicas comuns se encontra na composição nº 4 com adição de 30% em peso de catalisador gasto, alcançando teor de alumina de 38,5%, apresentando vantagem de resistência à flexão de até 12,86 MPa, superando se comparada com cerâmicas convencionais. Mas na temperatura  $1300^{\circ}\text{C}$  esta composição demonstra diminuição significativa na resistência - sinal de fundição total nas próximas temperaturas.
3. A composição que obteve comportamento refratário nas temperaturas de queima mantendo sua integridade estrutural foi a composição nº 1 com constante crescimento de resistência até 10,77 MPa na  $T=1300^{\circ}\text{C}$  e por isso com a esperança no crescimento da resistência mecânica em temperaturas maiores.

## Referências

- [1]- E. Abadie, **Processos de Refino**. Curitiba: Petrobras, 2002.
- [2]- Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 10004:Resíduos Sólidos:classificação (2004).
- [3]-Boletim Técnico Petrobras, **O problema do descarte de catalisadores industriais de hidrocarbonetos**, Rio de Janeiro, RJ 46,  $\frac{3}{4}$  (2003) 325-333.

- [4] Escardino, A. et al. **Utilizing the used catalyst from refinery FCC units as a substitute for kaolin in formulating ceramic frits.** Waste Management & Research (1995) 13, 569–578
- [5] Guilhermino, R.L. **Estudo de laboratório de um resíduo de catalisador de equilíbrio para utilização em alvenaria na construção civil.** Rio de Janeiro, 2008 UFRJ.
- [6] Paya,J.; Monzoa, J.; Borrachero, M.V. **Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements.** Cement and Concrete Research 31 (2001) 57±61.
- [7] Pacewska, B.; Bukowska, M.; Wilinska, I. **Effect of waste aluminosilicate material on hydration and properties of cement mortars.** Cemente & Concret Researche, v.32, pp. 1823-1830, 2002.
- [8] Sun, D.D. et al.**Recovery of heavy metals and stabilization of spent hydrotreating catalyst using a glass–ceramic matrix.** Journal of Hazardous Materials B87 (2001) 213–223
- [9]-C.A. Pinto, J. P. Gonçalves, P.M. Buchler. **The Use of Catalytic Craking Spent Catalysts as a Substitute for Cement to Reduce Carbon Dioxide Emissions.** Hydrocarbon World Volume 4 Issue 2: 84-85.
- [10]-L. P. Garcia, R. T. da Cruz, S. R. Bragança. **Uso do resíduo de catalisador de processo de craqueamento catalítico fluido de hidrocarbonetos em refratários silicoaluminosos.** Cerâmica 55 (2009) 145-150.
- [11]-Boletim Técnico Petrobrás. **Solubilização de Catalisadores Desativados em meio contendo Fluoreto**, Rio de Janeiro, 41 (3/4): 169-178, jul/dez.1998
- [12] Marafi, M.; Stanilaus, A. **Options and processes for spent catalyst handling and utilization.** Journal of Hazardous Materials B101 (2003) 123-132.