

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Caracterização por Ressonância Magnética de Catalisadores Desativados de FCC após Processo de Remediação Eletrocinética

AUTORES:

Raquel Folmann Leonel, Renata B. Guimarães Valt, Luciana Schmidlin Sanches, Maria José J. Santana Ponte, Haroldo de Araújo Ponte

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Paraná

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba-PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8ºPDPETRO.

**CARACTERIZAÇÃO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA DE
CATALISADORES DESATIVADOS DE FCC APÓS PROCESSO DE
REMEDIÇÃO ELETROCINÉTICA**

Abstract

The electrokinetic remediation process, through the application of electric potential and different electrolytes, aimed mobilizing and removing contaminant metals in spent catalytic cracking catalysts. In this study, electrokinetic remediated FCC spent catalysts were studied. The selected electrolytes were sodium citrate, sulfuric acid or citric acid solutions. The XRD, XRF, and NMR techniques were used in order to evaluate the morphological and chemical changes. The electrokinetic remediation process tends to reorganize the internal structure of the catalyst, with recovering part of its crystallinity and removing a percentage of contaminants in the catalyst.

Introdução

O petróleo é um recurso energético de grande importância e sua alta utilização somada às atuais reservas exploradas, às modernas tecnologias de processamento e a cadeia logística consolidada confirmam seu lugar de destaque na economia nacional. O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos com pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de elementos metálicos em níveis traço, como V, Ni, Fe, Al, Na, Ca, Cu entre outros. Nas refinarias o petróleo percorre diversas etapas visando à obtenção de produtos de maior interesse e entre estas etapas o craqueamento catalítico transforma quimicamente as moléculas de modo a aumentar principalmente a fração de gasolina resultante.

O craqueamento catalítico faz uso de um catalisador para diminuir a energia de ativação e assim aumentar a velocidade das reações de quebra de hidrocarbonetos em condições mais brandas de pressão e de temperatura. Os catalisadores mais utilizados no mundo para obtenção de gasolina são sólidos ácidos: aluminossilicatos de estrutura porosa compostos por zeólitas e aditivos envoltos em uma matriz (TONETTO *et al.*, 2004).

O processamento de petróleos cada vez mais pesados e/ou de resíduos de outros processos de conversão só faz aumentar o nível de contaminantes intrínsecos ao óleo que se depositam sobre o catalisador. Esses contaminantes ficam impregnados no catalisador, penetram na estrutura zeolítica e levam ao seu colapso parcial. Após o uso e desativação dos mesmos, estes são denominados resíduos – catalisadores de equilíbrio (*e-cat*) ou catalisadores desativados (MATHIEU *et al.*, 2014; BUSCA *et al.*, 2014).

Vermeiren & Gilson (2009) reportam a utilização global de 627.000 toneladas anuais de catalisadores de FCC. Após sua utilização na refinaria esse material torna-se um resíduo perigoso, pois possui metais potencialmente carcinogênicos e é inflamável. Como resíduo perigoso deve ter uma disposição adequada em aterros controlados, mas ainda assim representa um passivo ambiental para as refinarias. O reaproveitamento destes catalisadores exauridos vem sendo estudado em diversas pesquisas, entre as quais o processo de remediação eletrocinética.

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

A remediação eletrocinética consiste na aplicação no material de uma diferença de potencial elétrico em conjunto com a circulação de eletrólitos, proporcionando a remoção de contaminantes dos catalisadores. Assim, nesta eletrorremediação ocorre uma interface entre o sólido a ser tratado e o eletrólito que o envolve favorecendo a transferência de cargas entre os eletrodos do sistema.

Os principais mecanismos de transporte eletrocinético são a eletrosmose e a migração iônica. A aplicação de potencial elétrico em meio úmido, geralmente aquoso, favorece à movimentação do fluido entre os eletrodos por eletrosmose devido às interações na dupla camada difusa na interface sólido/fluido. Os contaminantes dispersos são mobilizados por advecção; se estes possuem cargas também sofrem migração iônica, e a direção da migração é ditada pela polaridade do contaminante: os ânions migram em direção ao ânodo e os cátions em direção ao cátodo. A velocidade de migração depende da mobilidade iônica efetiva das espécies no meio (YEUNG *et al.*, 1997; GAVRILESCU *et al.*, 2009).

A utilização da técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si e ^{27}Al para catalisadores fornece informações estruturais que auxiliam na caracterização dos ambientes químicos e de coordenação do silício e do alumínio. Os espectros de RMN são gráficos da probabilidade de absorção (ou emissão) de energia em função da frequência, em que importa a posição, a intensidade e a forma das bandas. Essas informações dependem da natureza dos núcleos magnéticos e das características do ambiente eletrônico, em que os núcleos se encontram imersos, e das relações de posição entre núcleos de mesmas moléculas. Assim os núcleos magnéticos funcionam como sondas informativas da estrutura molecular (GIL e GERALDES, 2002).

Desta forma, esse trabalho visa investigar as alterações sofridas pelo catalisador após o processo de remediação eletrocinética com utilização de diferentes eletrólitos. Foram utilizadas, em paralelo, as técnicas de Difração de Raios-X, Fluorescência de Raios-X e Ressonância Magnética Nuclear de forma a avaliar as alterações resultantes.

Metodologia

Neste trabalho foram estudados catalisadores desativados de petróleo oriundos do processo de craqueamento catalítico. Estes foram tratados eletroquimicamente através da aplicação de potencial elétrico de 11 V em meio aquoso ácido (solução de ácido sulfúrico 1 mol/L ou ácido cítrico 1 mol/L) ou meio aquoso alcalino (solução de citrato de sódio 1 mol/L) pela técnica de remediação eletrocinética, descrita em detalhes no artigo de Valt *et al.* (2015).

A composição química das amostras antes e após o processo de eletroremediação foi aferida pela técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX), com equipamento Philips PW 2400, sendo realizada a leitura da radiação fluorescente emitida após excitação com radiação eletromagnética de alta frequência.

As análises de Difração de Raios-X (DRX) nas amostras foram realizadas em um difratômetro Shimadzu operando com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A radiação utilizada provém de lâmpada de CuK ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$), o passo foi de 0,02 graus e a velocidade de escaneamento de $2^\circ/\text{min}$. A porcentagem de cristalinidade foi calculada em relação à amostra de catalisador virgem, através da comparação das intensidades dos índices de Miller recomendados pela ASTM D 3906-80 (planos 331, 333, 440, 533, 648, 660, 555, 664).

Os ensaios de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) com rotação da amostra em torno do ângulo mágico (RMN-MAS) foram realizados em equipamento Bruker Avance 400 MHz com rotor

cilíndrico de zircônia de 4 mm para amostras sólidas, frequência de giro de 5 kHz, janela de aquisição de 52,08 kHz e 512 scans acumulados.

Resultados e Discussão

A caracterização dos catalisadores em estudo pode ser conferida na TABELA 1. Para comparação dos resultados foi incluído na tabela o catalisador novo – isento de contaminações e com cristalinidade de referência (100%). O catalisador desativado (**Des**) e as amostras tratadas pelo processo de remediação eletrocinética com os respectivos eletrólitos utilizados, seja **RH** – ácido sulfúrico, **RA** – ácido cítrico e **RC** – citrato de sódio também são apresentados.

TABELA 1 – CRISTALINIDADE E TEOR DE CONTAMINANTES

	Si/Al global	% Cristalinidade	% Fe	% V	% Ni
Novo	1,51	100	-	-	-
Des	1,11	26,40	0,630	0,168	0,314
RH	1,23	38,25	0,425	0,111	0,258
RA	1,14	33,27	0,497	0,096	0,213
RC	1,13	-	0,460	0,167	0,256

A composição majoritária do catalisador é de óxidos sílica e alumina, por se tratar de uma zeólita dispersa numa matriz de aluminossilicatos. Como mostra a TABELA 1 para o catalisador desativado, os metais presentes como elementos traço do petróleo, ferro, níquel e vanádio, se depositaram sobre o catalisador durante o processo de FCC. Após a remediação eletrocinética foram removidos percentuais variáveis de contaminantes, especialmente quando o eletrólito utilizado foi ácido. Maiores quantidades de níquel e vanádio foram removidas com o eletrólito de ácido cítrico e maior quantidade de ferro foi removida com o eletrólito de ácido sulfúrico. Observou-se um aumento de cristalinidade no catalisador após as remediações ácidas, bem como um aumento da razão Si/Al para todas as remediações.

A FIGURA 1 apresenta o difratograma do catalisador desativado.

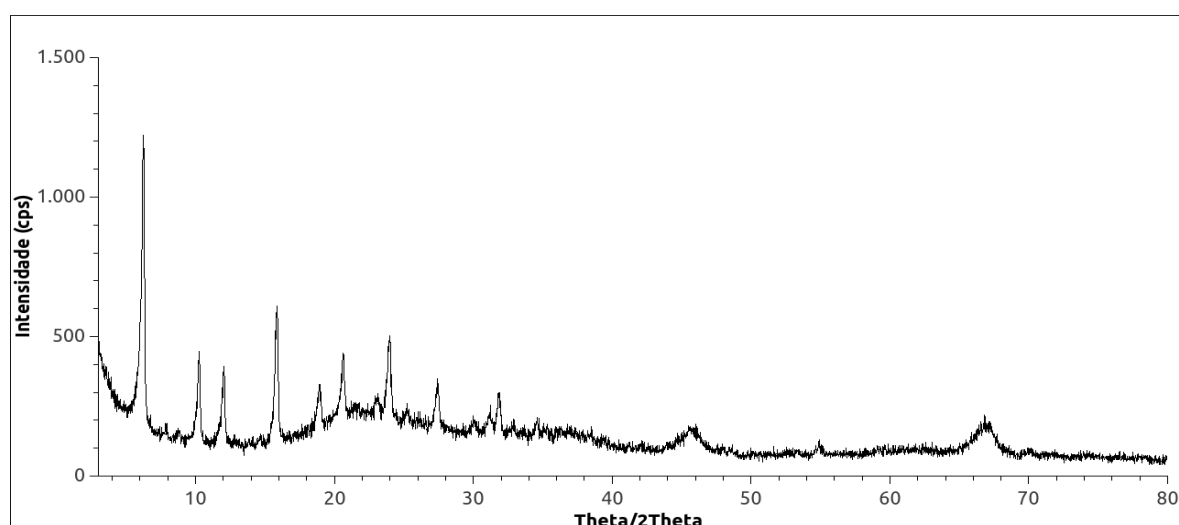


FIGURA 1 – DIFRATOGRAMA DO CATALISADOR DESATIVADO.

A análise da difração de raios X permitiu identificar as fases zeólita Y e alumina. A zeólita é o principal elemento ativo do catalisador, que lhe confere características ácidas, essenciais à operação de craqueamento. A alumina faz parte da matriz e também contribui para o craqueamento de moléculas grandes de hidrocarbonetos que não conseguiriam penetrar nos poros da zeólita. Na FIGURA 2 são apresentados os difratogramas das amostras após a remediação.

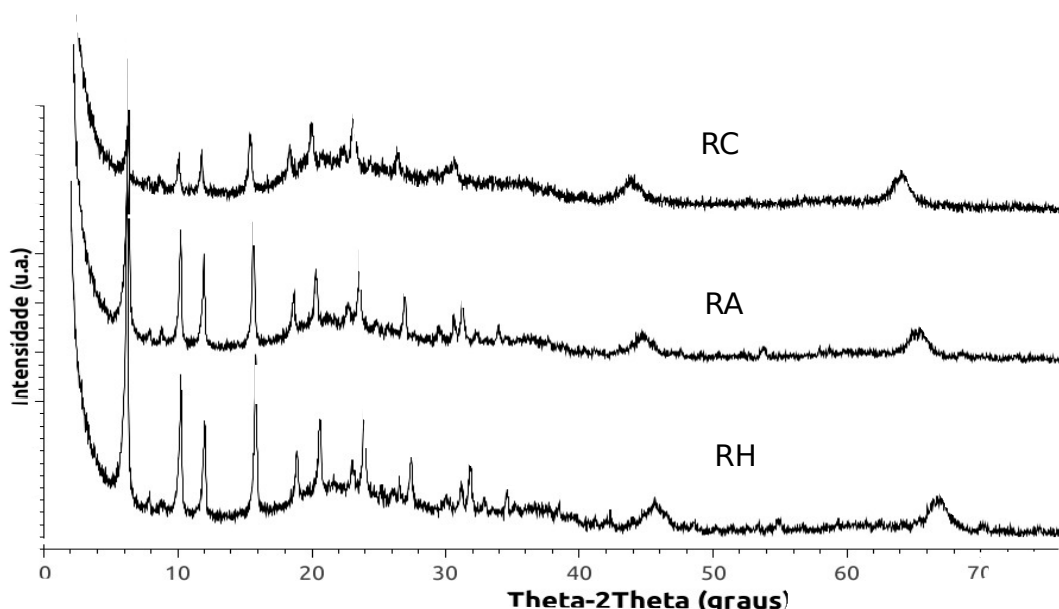


FIGURA 2 – DIFRATOGRAMAS DOS CATALISADORES REMEDIADOS.

Após a remediação as fases identificadas permanecem as mesmas, com variações na intensidade dos picos. As amostras remediadas com ácidos apresentaram uma melhora na cristalinidade, como apresentado na TABELA 1 e refletidas nas maiores intensidades dos picos correspondentes à zeólita Y. O leve deslocamento da linha base em todos os difratogramas indica a presença de material amorfo, possivelmente aluminossilicatos constituintes da matriz que conferem resistência mecânica ao catalisador.

Para efeito de comparação são apresentados os espectros de RMN do catalisador novo em conjunto com os espectros dos catalisadores desativados e remediados. Na FIGURA 3 são apresentados os espectros de ^{29}Si RMN MAS.

O espectro do catalisador novo é composto pela sobreposição dos sinais referentes aos componentes com silício tanto na matriz quanto na zeólita presentes no catalisador. São identificados ambientes de silício com as coordenações $[4\text{Si}, 0\text{Al}]$; $[3\text{Si}, 1\text{Al}]$ e $[2\text{Si}, 2\text{Al}]$ em -105,5; -100 e -95,1 ppm respectivamente, típicas do ambiente zeolítico onde há o compartilhamento de oxigênios nos tetraedros entre silício e alumínio. Em -110,5 ppm possivelmente está a contribuição da matriz em um pico referente à sílica amorfa.

No espectro do catalisador desativado destaca-se um pico intenso em -111,5 ppm correspondente ao silício coordenado nos tetraedros zeolíticos sem a presença de alumínio, $[4\text{Si}, 0\text{Al}]$ indicando que a zeólita sofreu processo de desaluminização após o uso na refinaria. O sinal da sílica amorfa foi deslocado para -116,2 ppm e é formado pela contribuição dos diferentes componentes com silício na matriz. Os espectros após a remediação eletrocinética apresentam os mesmos sinais do obtido para o catalisador desativado. Porém, a amostra remediada com citrato de sódio apresentou os

picos mais alargados, possivelmente, resultantes de um ambiente de silício distorcido em que não se descarta a presença de eletrólito residual na amostra.

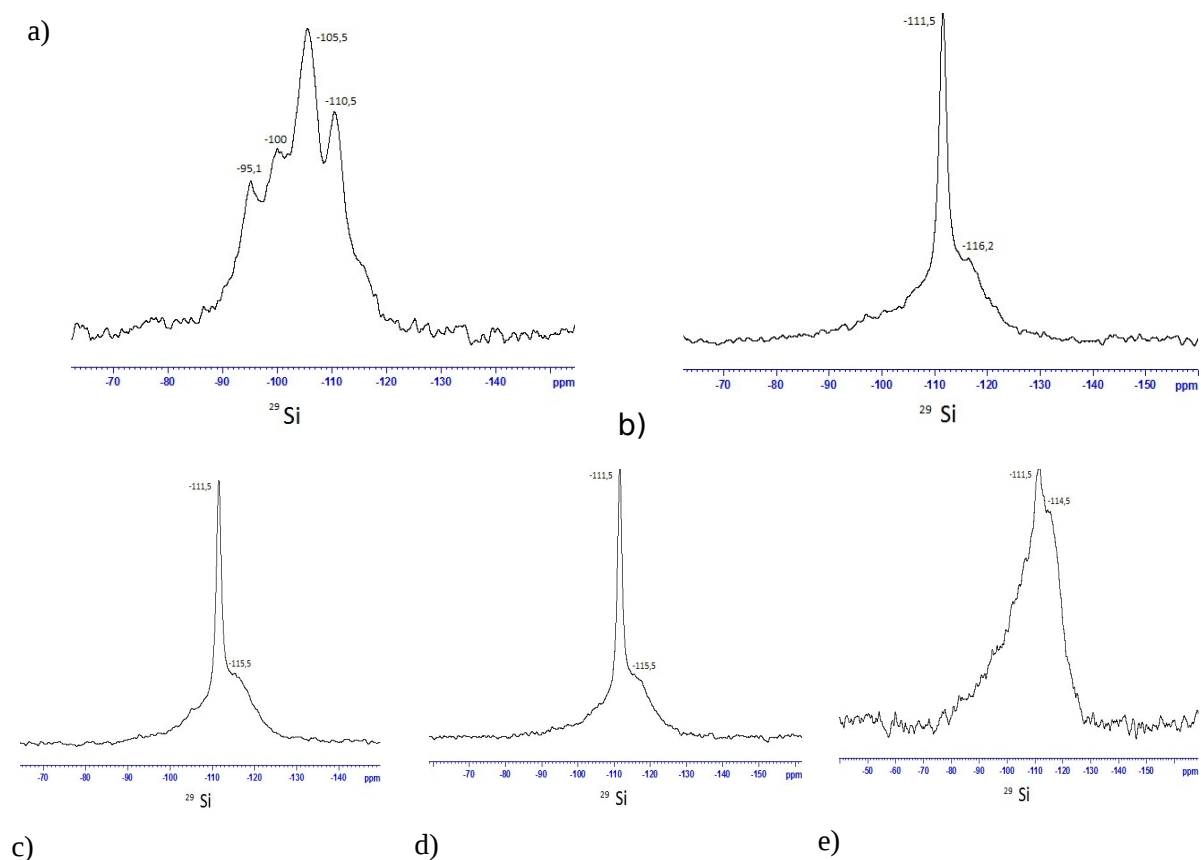


FIGURA 3 - ESPECTROS DE ^{29}Si RMN MAS DOS CATALISADORES NOVO (a); DESATIVADO (b); REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO (c); REMEDIADO COM ÁCIDO CÍTRICO (d); REMEDIADO COM CITRATO DE SÓDIO (e).

O estudo do alumínio em RMN indica possíveis coordenações desse elemento - são reportados na literatura as coordenações 4 e 6 em aluminossilicatos amorfos e alumínio pentacoordenado atribuído a ambientes de baixa simetria ou de defeitos superficiais (OCCELLI *et al.*, 2004).

Na FIGURA 4 são apresentados os espectros de ^{27}Al RMN MAS. Para o espectro de ^{27}Al RMN MAS do catalisador novo são identificados sinais referentes à coordenação de alumínio tetraédrico em 56,4 ppm, possivelmente alumínio zeolítico, e alumínio octaédrico em 4,3 ppm, como contribuição dos aluminossilicatos da matriz. Em -50 ppm aparece uma das chamadas bandas laterais (*spinning sidebands*) ou sinais satélites, que são gerados pela alta frequência de giro (5000 Hz) durante o ensaio e não são contabilizados na identificação das espécies presentes.

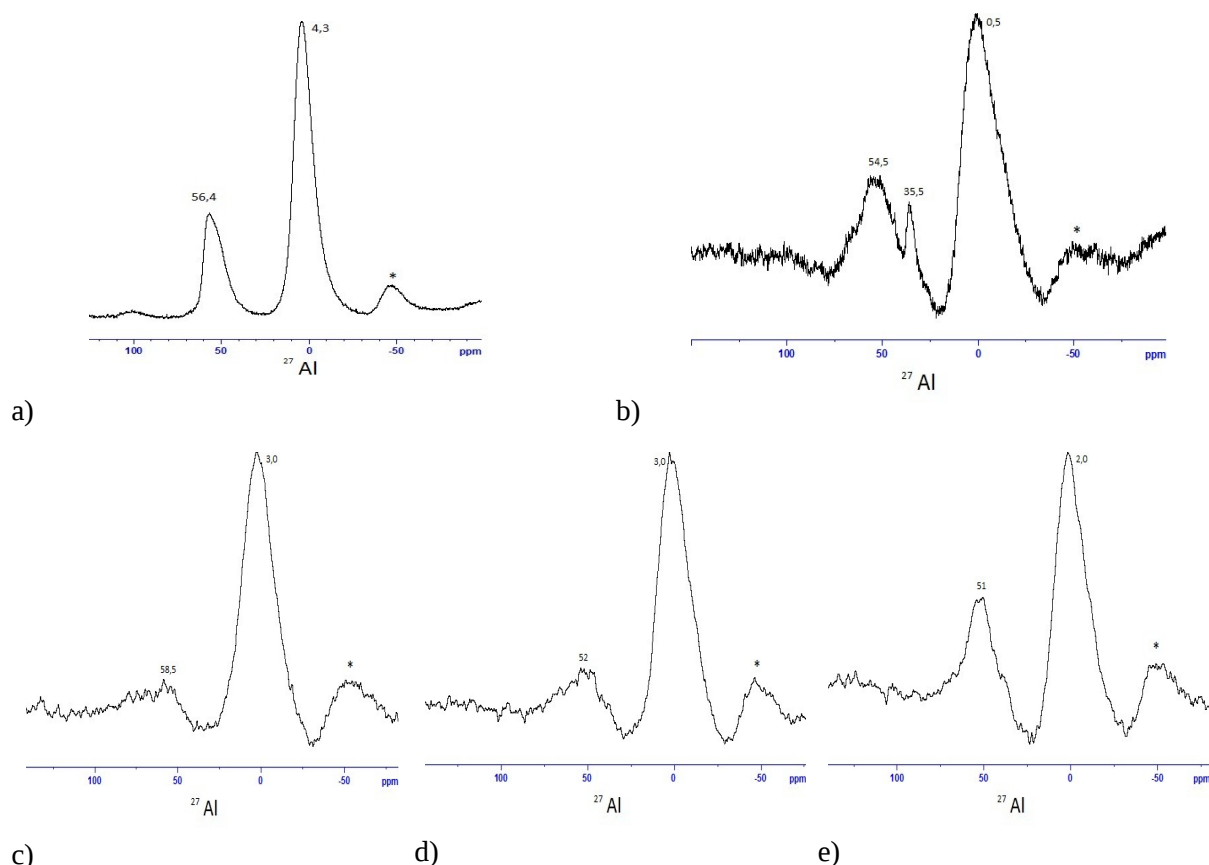


FIGURA 4 - ESPECTROS DE ^{27}Al RMN MAS DOS CATALISADORES NOVO (a); DESATIVADO (b); REMEDIADO COM ÁCIDO SULFÚRICO (c); REMEDIADO COM ÁCIDO CÍTRICO (d); REMEDIADO COM CITRATO DE SÓDIO (e). * INDICAM BANDAS LATERAIS (*SPINNING SIDEBANDS*)

Após o uso e desativação do catalisador foram observados sinais de alumínio tetraédrico (54,5 ppm), pentacoordenado (35,5 ppm) e octaédrico (0,5 ppm). O alumínio zeolítico tem coordenação tetraédrica, embora outras espécies de alumínio também possam apresentar essa coordenação, uma vez que na amostra desativada sabe-se que a zeólita sofreu desaluminização. A perda de alumínios da zeólita pode gerar as espécies extra-rede de alumínio (EFAI – *extra-framework aluminum*) com diferentes coordenações.

As remediações eletrocinéticas removeram o alumínio pentacoordenado, o que sugere uma reorganização dessa espécie. Nas remediações ácidas ocorreu maior lixiviação do alumínio das posições tetraedrais e sua conversão a alumínio octaédrico, já que não houve mudanças significativas na composição da matriz, segundo dados de FRX.

Conclusões

Os resultados indicaram que a remediação eletrocinética promoveu uma reorganização nos componentes do catalisador, melhorando sua cristalinidade e diminuindo os contaminantes presentes. A utilização da ressonância magnética nuclear permitiu identificar a coordenação dos principais componentes do catalisador. Os espectros de RMN ^{29}Si dos catalisadores desativado e remediados

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

indicaram a desaluminização da zeólita, enquanto os espectros de RMN ^{27}Al mostraram a conversão entre as diferentes espécies de alumínio, com diferentes coordenações.

A utilização de eletrólitos ácidos favoreceu a retirada dos metais contaminantes com melhoria na cristalinidade da estrutura zeolítica. Já a utilização do eletrólito citrato de sódio removeu menor teor de metais contaminantes mantendo, entretanto, a proporção entre o alumínio e o silício nas posições tetraedrais/octaedrais.

Agradecimentos

Ao suporte financeiro através de bolsa de doutorado do PRH-24/ANP, além dos catalisadores desativados cedidos pela Petrobras e aos laboratórios da UFPR pela realização dos ensaios.

Referências Bibliográficas

- BUSCA, G., RIANI, P., GARBARINO, G., ZIEMACKI, G., GAMBINO, L., MONTANARI, E., MILLINI, R.. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. *Applied Catalysis A, General*, v. 486, p. 176–186, 2014
- GAVRILESCU, M., PAVEL, L. V., CRETESCU, I.. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, n. 2-3, p. 475–510, 2009.
- GIL, V. M. S., GERALDES, C. F. G. C.. *Ressonância Magnética Nuclear* (2^a ed.). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
- MATHIEU, Y., CORMA, A., ECHARD, M., BORIES, M.. Single and combined Fluidized Catalytic Cracking (FCC) catalyst deactivation by iron and calcium metal–organic contaminants. *Applied Catalysis A: General*, v. 469, p. 451–465, 2014.
- OCCELLI, M. L., VOIGT, U., ECKERT, H.. The use of solid state nuclear magnetic resonance (NMR) to study the effect of composition on the properties of equilibrium fluid cracking catalysts (FCCs). *Applied Catalysis A: General*, v. 259, p. 245–251, 2004.
- TONETTO, G., ATIAS, J., DE LASA, H.. FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes: acidity, structural properties and reactivity. *Applied Catalysis A: General*, v. 270, n. 1-2, p. 9–25, 2004.
- VALT, R. B. G., DIÓGENES, A. N., SANCHES, L. S., KAMINARI, N. M. S., PONTE, M. J. J. S., & PONTE, H. A.. Acidic removal of metals from fluidized catalytic cracking catalyst waste assisted by electrokinetic treatment. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 32, n. 02, 2015.
- VERMEIREN, W., & GILSON, J. P. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Topics in Catalysis*, v. 52, p. 1131–1161, 2009.
- YEUNG, A. T., HSU, C., MENON, R. M. Physicochemical soil-contaminant interactions during electrokinetic extraction. *Journal of Hazardous Materials*, v. 55, p. 221–237, 1997.