

ESTRATTO



Volume 27 - Numero 9
Settembre 2014

ISSN 0394-9303 (cartaceo)
ISSN 1827-6296 (online)

Notiziario

dell'Istituto Superiore di Sanità

**Determinazione della natura chimica del Nichel
nei catalizzatori di cracking catalitico fluido
esausti e loro classificazione come rifiuti**

G. Ziemacki, G. Busca, P. Riani,
L. Gambino, E. Montanari, R. Millini

Poste italiane S.p.A. - Spedizione in abbonamento postale - 70% - DCB Roma



www.iss.it

DETERMINAZIONE DELLA NATURA CHIMICA DEL NICHEL NEI CATALIZZATORI DI CRACKING CATALITICO FLUIDO ESAUSTI E LORO CLASSIFICAZIONE COME RIFIUTI



Giovanni Ziemacki¹, Guido Busca², Paola Riani³, Leonardo Gambino⁴, Erica Montanari⁵ e Roberto Millini⁵

¹già Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria, ISS

²Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica e Ambientale, Università di Genova

³Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale, Università di Genova

⁴ISAB Srl, Priolo Gargallo, Siracusa

⁵ENI, Divisione refining & marketing, Centro Ricerche di San Donato Milanese, Milano

RIASSUNTO - È stata studiata la speciazione del nichel nei catalizzatori esausti prodotti dal processo di Fluid Catalytic Cracking (FCC). Accurate analisi XRD rilevano in modo affidabile concentrazioni vicine allo 0,1% p/p (1000 ppmw) di NiO su supporti modello. Analisi XRD e SEM-EDX, condotte su catalizzatori esausti provenienti da differenti raffinerie italiane, indicano che il nichel reagisce con l'allumina presente, formando soluzioni solide Ni/Al/O in proporzioni tali da creare una fase spinello non-stoichiometrica. Le stesse indicano che il metallo non è presente nei catalizzatori FCC esausti come NiO, dato che consente di classificare tali rifiuti come non pericolosi, diminuendo i costi e le procedure di smaltimento dei catalizzatori esausti senza pericoli per la salute e per l'ambiente. Il Reparto "Suolo e rifiuti" del Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria dell'Istituto Superiore di Sanità si occupa da sempre di emanare pareri e di rispondere a interrogazioni parlamentari sul problema rifiuti e collabora fattivamente con i Ministeri della Salute e dell'Ambiente.

Parole chiave: speciazione del nichel; catalizzatori FCC esausti; rifiuti di raffineria

SUMMARY (*Determination of the chemical state of nickel in exhausted fluid catalytic cracking catalysts and their classification as wastes*) - The speciation of nickel in spent catalysts from Fluid Catalytic Cracking (FCC) process was studied. Accurate XRD analyses reliably detect concentrations close to 0.1 wt% (1000 ppmw) of NiO on reference supports. The XRD and SEM-EDX analyses carried on catalysts from different Italian refineries indicate that Ni reacts with alumina to form Ni/Al/O solid solutions having a non-stoichiometric spinel-like structure. According to the same technique, Ni is not present as NiO on spent FCC catalysts, which as a consequence do not need classification as toxic waste. The activities of the Italian National Institute of Health include research, control and consultation in the interest of public health protection, in collaboration with the Ministries of Health and Environment.

Key words: nickel speciation; spent FCC catalysts; refinery wastes

dipartimento.ambiente@iss.it - giovanni.ziemacki@yahoo.it

Nella raffinazione del petrolio per trasformare frazioni pesanti derivanti, ad esempio dalla distillazione sotto vuoto del greggio (vacuum gas-oil, VGO) in prodotti a elevato valore, quali benzina, gasolio e olefine leggere, uno dei processi più importanti è il Fluid Catalytic Cracking, FCC (1), che prevede l'utilizzo di catalizzatori costituiti da sferette con diametro medio pari a 70 µm, in cui particelle di fase attiva (zeo-

lite Y ultra-stabilizzata, USY), argilla (ad esempio, caolino) e altri silico-alluminati, sono disperse in una matrice legante di ossido di alluminio Al₂O₃ (Figura 1).

Il catalizzatore fresco non presenta alcuna criticità, né dal punto di vista ambientale, né di gestione/manipolazione, ma durante l'utilizzo subisce alcune trasformazioni che comportano la sua disattivazione con progressivo accumulo di metalli (tra cui Nichel- ▶

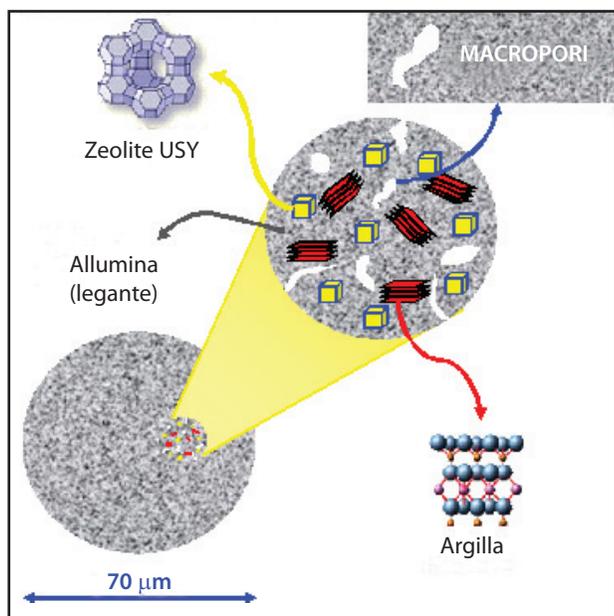


Figura 1 - Rappresentazione schematica del catalizzatore FCC con indicati i principali componenti

Ni, Vanadio-V, Ferro-Fe), contenuti a basse concentrazioni (poche parti per milione in peso, ppmw) nella carica (ad esempio, VGO).

Tra questi metalli, il Ni è certamente quello più critico perché, nelle condizioni di reazione, può favorire reazioni di deidrogenazione che diminuiscono la resa in benzina e aumentano la formazione di gas e di idrogeno. Un altro aspetto critico è lo smaltimento del catalizzatore esausto contenente quantità complessive di Ni di 2.000-5.000 ppmw, condizione che pone seri problemi nella sua classificazione come rifiuto.

Classificazione del rifiuto

Molti composti del Ni (tra cui NiO e NiAl_2O_4) sono classificati come cancerogeni o tossici per la riproduzione di categoria 1A o 1B; il catalizzatore esausto deve essere, quindi, classificato come rifiuto pericoloso nel caso in cui la loro concentrazione ecceda il limite dello 0,1% p/p stabilito dal Regolamento CE n. 1272/2008 (Classification, Labelling and Packaging, CLP) e successivi adeguamenti (2), dai progressi tecnici - Regolamento CE n. 790/2009 (3) e Regolamento CE n. 286/2011 (4) - e smaltito seguendo le procedure richieste dalla regolamentazione vigente. In assenza di dati certi riguardo alla natura della fase (o delle fasi) in

cui il Ni è presente nel materiale è ovviamente difficile assegnare la corretta indicazione di pericolo e quindi procedere alla corretta classificazione come rifiuto. In questi casi, si segue un approccio cautelativo che consiste nel considerare il caso peggiore, cioè la presenza del composto Ni più tossico che, nel caso del catalizzatore FCC, è l'ossido (NiO). Questo può comportare una sovrastima del reale livello di pericolo del rifiuto, con conseguenti ripercussioni a livello ambientale ed economico. Infatti si tenga conto che, nell'ambito dell'industria della raffinazione del greggio, il processo FCC è di gran lunga il principale utilizzatore di catalizzatore, con un consumo globale che nel 2011 è ammontato a ben 627×10^3 t, il cui smaltimento come rifiuto tossico è sicuramente molto oneroso.

Questi dati evidenziano quanto sia importante classificare in modo corretto il catalizzatore FCC esausto ed è con questo obiettivo che gli autori hanno intrapreso una sperimentazione *ad hoc* per determinare in modo inequivocabile la forma in cui il Ni è in esso presente. Questo lavoro nasce dalla collaborazione tra Eni di San Donato Milanese (MI), Università di Genova, ISAB di Priolo Gargallo (Siracusa) e ISS.

La caratterizzazione dei rifiuti industriali e non, sia dal punto di vista tecnico-scientifico e normativo e, nel caso dell'ISS, anche dal punto di vista sanitario, sta assumendo sempre più un'importanza fondamentale per la salute e per l'ambiente. Il Reparto "Suolo e rifiuti" del Dipartimento di Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria dell'ISS si occupa da sempre di emanare pareri e di rispondere a interrogazioni parlamentari sul problema rifiuti e collabora fattivamente con i Ministeri della Salute e dell'Ambiente.

Materiali e metodi

Il problema analitico è quello di determinare non tanto il contenuto totale di Ni nel catalizzatore FCC (dato facilmente derivabile dalle normali tecniche di analisi elementare), quanto quello di procedere alla sua speciazione o, in altre parole, all'identificazione e alla quantificazione delle fasi in cui il metallo è distribuito (5).

A causa dei livelli di Ni nei catalizzatori FCC esausti (2.000-5.000 ppmw), la sua speciazione (con particolare riguardo alla presenza di ossido, NiO, e di alluminato, NiAl_2O_4 , entrambi classificati cancerogeni di categoria 1A dal Regolamento CLP) è molto

difficoltosa e richiede l'applicazione combinata di diverse tecniche d'indagine. In particolare, sono state utilizzate:

- la diffrazione di raggi X da polveri (XRD), che può mettere in evidenza la presenza di NiO e NiAl₂O₄ anche in tracce, grazie al fatto che i spettri di diffrazione di queste fasi sono ben noti e facilmente identificabili anche in una matrice complessa;
- l'analisi UV-Visibile (utilizzabile quando nel campione non sono presenti altri elementi che diano forti assorbimenti in particolare nella regione UV): le due fasi NiO e NiAl₂O₄ hanno spettri UV-Vis ben noti che si differenziano da quello del Ni²⁺ disperso sulla superficie di materiali ossidici (ad esempio, γ -Al₂O₃);
- la microscopia elettronica a scansione (SEM) accoppiata con spettroscopia di raggi X dispersi in energia (EDX). Oltre alle informazioni di tipo morfologico, permette di determinare la distribuzione spaziale dei vari elementi presenti (Silicio-Si, Alluminio-Al, Ni, ecc.). In questo modo, è possibile evidenziare le zone in cui il Ni si concentra a seguito di interazioni preferenziali con una delle fasi contenute nel catalizzatore (ad esempio, γ -Al₂O₃) (6);
- la riduzione a temperatura programmata (TPR). Esamina il comportamento del catalizzatore a seguito del trattamento con H₂ a temperatura crescente; dal confronto con quello di fasi standard a composizione nota (NiO, NiAl₂O₄, ecc.), permette di confermare o escludere la loro presenza nel catalizzatore.

A causa del basso contenuto di Ni e dell'interferenza di altri elementi e/o sostanze componenti il catalizzatore, non esiste una metodica analitica codificata risolutiva del problema.

In questo studio sono state utilizzate le tecniche d'indagine sopra descritte e i risultati ottenuti sono stati combinati in modo tale da definire un quadro sufficientemente accurato e incontrovertibile riguardo alla forma in cui il Ni è presente. Questo ha permesso, nello specifico, di verificare la concentrazione di NiO e NiAl₂O₄ che, se $\geq 0,1\%$ p/p, imporrebbe la classificazione del catalizzatore FCC esausto come pericoloso.

Le indagini, oltre che su sistemi modello preparati *ad hoc* in laboratorio, hanno riguardato anche numerosi catalizzatori FCC esausti, provenienti da diverse raffinerie italiane, con tenori di Ni variabili



nell'intervallo 1.650-5.160 ppmw. È stato verificato che, anche a questi tenori di Ni, la tecnica XRD può essere utilizzata per escludere la presenza di NiO, a patto che la raccolta dati sia effettuata in modo molto accurato, con tempi di accumulo dei raggi X diffratti sufficientemente lunghi da permettere un buon rapporto segnale/rumore ed evidenziare anche debolissime riflessioni associate a questa fase.

Conclusioni

I risultati ottenuti hanno portato alle seguenti conclusioni:

- l'uso accurato della procedura analitica XRD consente di rilevare quantitativamente la presenza di NiO in miscele di silico-alluminati al livello dello 0,1% p/p (1.000 ppmw). Le analisi sono state condotte con un diffrattometro verticale equipaggiato con un contatore proporzionale degli impulsi e monocromatore secondario a cristallo curvo di grafite. I dati sono stati raccolti nell'intervallo spettrale $4^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, con step di $0,03^\circ 2\theta$ e tempi di accumulo di 24 s/step; la radiazione era CuK α ($\lambda = 154178 \text{ \AA}$);
- la γ -Al₂O₃, oltre che agire da legante (Figura 1), funge da trappola per il Ni (nickel trap) con il quale reagisce dando luogo a soluzioni solide Ni/Al/O in proporzioni tali da formare fasi in cui il Ni è molto diluito nell'allumina (7);

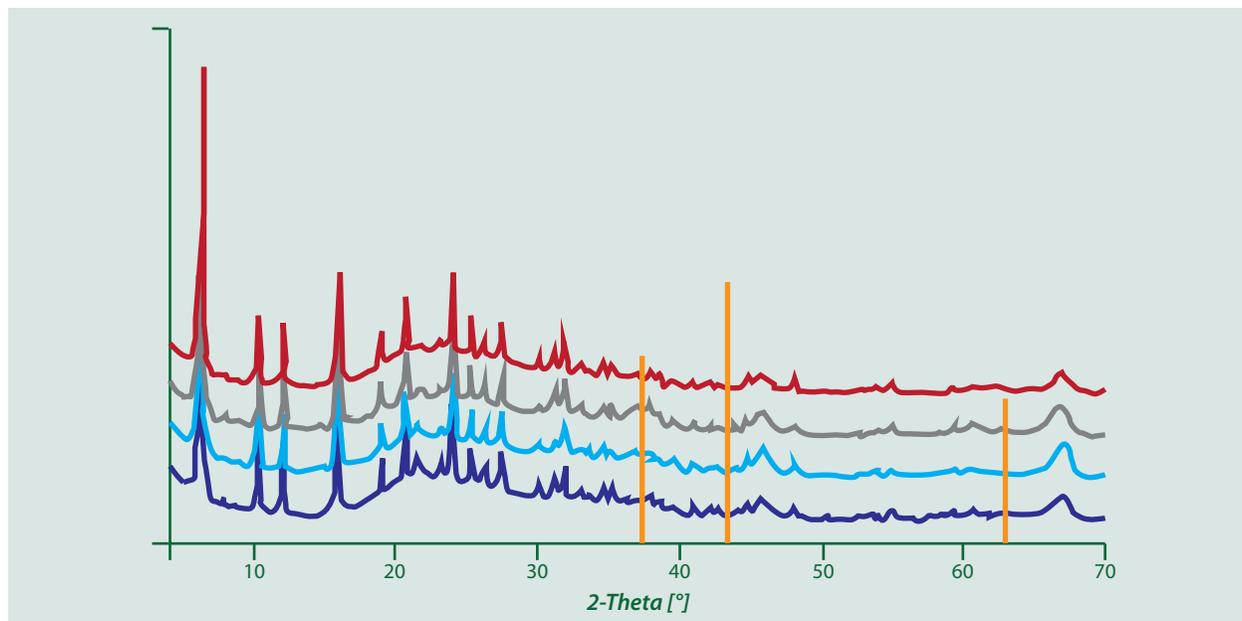


Figura 2 - Spettri XRD relativi a 4 campioni di catalizzatore FCC esausto provenienti da diverse raffinerie italiane. Le barre verticali indicano la posizione delle riflessioni della bunsenite (NiO)

- le indagini condotte su una serie di catalizzatori esausti scaricati dagli impianti FCC operanti in diverse raffinerie italiane e contenenti fino a 5.160 ppmw di Ni (Figura 2), permettono di escludere la presenza di NiO.

È stata messa a punto una tecnica (8) che permette di identificare la presenza delle specie di Ni più tossiche, tra cui l'ossido di Ni, a livelli che normalmente farebbero scattare la classificazione dei catalizzatori esausti dei processi FCC come rifiuti pericolosi. Con tale tecnica sono stati analizzati molti catalizzatori esausti che hanno indicato un'assenza dei NiO, consentendo quindi, sulla base dei criteri adottati dalla normativa europea e italiana, di classificare tali rifiuti come non pericolosi, diminuendo i costi e le procedure di smaltimento dei catalizzatori esausti senza pericoli per la salute e l'ambiente. ■

Dichiarazione sul conflitto di interessi

Gli autori dichiarano che non esiste alcun potenziale conflitto di interesse o alcuna relazione di natura finanziaria o personale con persone o con organizzazioni che possano influenzare in modo inappropriato lo svolgimento e i risultati di questo lavoro.

Riferimenti bibliografici

- Sadeghbeigi R. FCC catalysts. In: Fluid Catalytic Cracking Handbook. An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units. 3rd Edition. Elsevier; 2012. p. 87-116.
- Regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 16 dicembre 2008, relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele che modifica e abroga le direttive 67/548/CEE e 1999/45/CE e che reca modifica al regolamento (CE) n. 1907/2006. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* L 353, 31 dicembre 2008.
- Regolamento (CE) n. 790/2009 della Commissione, del 10 agosto 2009, recante modifica, ai fini dell'adeguamento al progresso tecnico e scientifico, del regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* L 235, 5 settembre 2009.
- Regolamento (UE) n. 286/2011 della Commissione, del 10 marzo 2011, recante modifica, ai fini dell'adeguamento al progresso tecnico e scientifico, del regolamento (CE) n. 1272/2008 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo alla classificazione, all'etichettatura e all'imballaggio delle sostanze e delle miscele. *Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea* L 83, 30 marzo 2011.
- Cerqueira HS, Caeiro G, Costa L, et al. Deactivation of FCC catalysts. *J Mol Catal A: Chemical* 2008;292(1-2):1-13.
- Garbarino G, Campodonico S, Perez AO, et al. Spectroscopic characterization of Ni/Al₂O₃ catalytic materials for the steam reforming of renewables. *Applied Catalysis A: General* 2013;452:163-73.
- Madon R, Harris DH, Xu M, et al. FCC catalysts for feeds containing nickel and vanadium. US patent 6,716,338 Engelhard Corporation; 2004.
- Busca G, Riani P, Garbarino G, et al. The state of nickel in spent Fluid Catalytic Cracking catalysts. *Applied Catalysis A: General* 2014;486:176-86.