

OBTENÇÃO DE ALUMINAS PARA APLICAÇÕES EM HIDROTRATAMENTOS E REFINO DE PETRÓLEO

Ane Carolina Basso Cabral, Amanda Cassiano de Souza, Douglas Valentim Fernandes Neves, Jaqueline Pessoa dos Santos, Waldinei Rosa Monteiro

Universidade do Vale do Paraíba / Laboratório Catálise (Petrobrás) - IP&D
Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, CEP: 12.244-000 São José dos Campos, SP.
anne.carolina@gmail.com; manda_souz@hotmail.com; douglasvalentim@msn.com; japs@hotmail.com;
waldinei@univap.br

Resumo- O emprego industrial de aluminas de transição vem crescendo a cada ano e este crescimento está relacionado ao desenvolvimento industrial, sobretudo no que diz respeito à indústria química onde grande parte dos processos envolve a aplicação de catalisadores onde na maioria dos comercializados no mundo possui alumina em sua composição. Neste trabalho são apresentadas as técnicas envolvidas na obtenção de uma alumina de transição, considerando-se desde a seleção dos materiais, os procedimentos envolvidos durante a síntese e as técnicas de caracterização. As aluminas sintetizadas serão empregadas na composição de catalisadores para aplicação em processos de hidrotreatamento. Os processos de hidrotreatamento requerem catalisadores com propriedades muito específicas e o mercado brasileiro de catalisadores ainda é carente neste setor, visto que a maioria do catalisador empregado nas plantas de hidrotreatamento no Brasil é importada.

Palavras-chave: Aluminas, catalisadores, hidrotreatamento, petróleo

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Introdução

O emprego industrial de aluminas de transição vem crescendo a cada ano e este crescimento está relacionado ao desenvolvimento industrial, sobretudo no que diz respeito à indústria química onde grande parte dos processos envolvem a aplicação de catalisadores onde a maioria dos catalisadores comercializados no mundo possui a alumina em sua composição (GITZEN, 1970). As aluminas são originalmente óxidos de alumínio que podem apresentar diversos graus de hidratação, acidez, área superficial e granulometria (KNOZINGER; RATNASAMY, 1978).

Em função de suas características físico-químicas, tais materiais apresentam grande interesse por parte dos desenvolvedores de catalisadores industriais, visto que esses materiais são empregados tanto como catalisadores para algumas reações como, sobretudo, suportes de catalisadores (OBERLANDER, 1984).

Embora existam diversos trabalhos na literatura exemplificando os processos de obtenção das aluminas industrialmente empregadas em composições de catalisadores a maioria dos processos consagrados comercialmente é protegida por leis de propriedade intelectual (EIJSBOUTS *et al.*, 2007), no entanto, apresentamos uma técnica envolvendo reagentes comercialmente encontrados no mercado e de fácil aquisição, representando uma alternativa nacional à síntese das aluminas com aplicação

industrial principalmente nos processos de hidrotreatamentos de frações leves de petróleo. Torna-se necessário frizar que a aplicação de catalisadores desenvolvidos no Brasil aos processos de hidrotreatamento são de grande interesse nacional.

Metodologia

A obtenção de um precursor de alumina envolveu inicialmente o preparo de uma solução aquosa contendo 162g de aluminato de sódio (Riedel de Häen, lote 71200, 50,56% Al_2O_3) em 400 ml de água destilada sob agitação magnética ocorrendo uma reação exotérmica atingindo 50°C, para este procedimento foi empregada uma chapa de agitação magnética. Em aproximadamente 30 minutos tornou-se uma solução límpida de coloração amarelada, com pH 13.52, medido com auxílio de um medidor de pH de marca Metrohm modelo 827. A solução obtida foi filtrada a vácuo com funil de Büchner e filtro de papel qualitativo e seu volume foi completado para 600 ml com água destilada e deionizada, sendo transferida para um reator de vidro encamisado.

A solução foi aquecida e mantida a 75°C com auxílio de um banho termostatizado de marca Marconi. Ao atingir esta temperatura, iniciou-se a adição do agente precipitante (mistura CO_2 70% em nitrogênio – Linde Gas) a uma vazão constante de aproximadamente 48mL/min, controlada por controlador de fluxo mássico (MKS, modelo 247D).

Após 16 horas de reação, a mesma foi interrompida com pH 10, filtrando-se o precipitado a vácuo e lavando-o com 20 litros de água destilada e deionizada aquecida a 70°C, a água fora aquecida com o auxílio de um forno microondas convencional.

Após esta etapa o material ainda úmido foi pesado e levado à estufa a 40°C com circulação forçada (Fanem modelo 520).

As caracterizações foram realizadas conforme as técnicas de volumetria de nitrogênio, para a determinação da área superficial e volume de poros; e quimissorção de moléculas sonda, no caso a amônia para a determinação da acidez relativa dos materiais obtidos a diferentes temperaturas.

Como próxima etapa outra técnica de caracterização também será empregada, no entanto, até a finalização desta redação os resultados ainda não puderam compor este trabalho, trata-se da determinação da acidez das aluminas nas diferentes temperaturas, envolvendo a técnica de *Pulse Titration*, trata-se da titulação com uma molécula sonda com propriedades básicas a qual se adsorve à superfície do material e a partir da sua quantificação determina-se a acidez relativa dos materiais. O equipamento a ser empregado é um Quantachrome ChemBET 3000 e a determinação da fase cristalográfica poderá ser avaliada a partir da difração de raios X (análise externa).

Todos os equipamentos aqui descritos encontram-se nas dependências do laboratório de catálise do IP&D, no entanto outras caracterizações externas serão aplicadas.

Resultados

Após a obtenção de uma massa úmida o valor da massa foi de 179,67g, esta massa refere-se a uma espécie de hidróxido de alumínio altamente hidratada, o qual após as primeira secagens em estufa com circulação já alcança a massa de 138g (perda de massa: 22,77%).

Após a seleção granulométrica por peneiração, empregando um equipamento automático de peneiração com peneiras com as seguintes aberturas 0.71, 0.62, 0.53, 0.38 e 0.38 espera-se obter o perfil de distribuição granulométrica do material obtido. Em experimentos exploratórios foram obtidas as massas/percentagens conforme as granulometrias como descritas na tabela 1.

Tabela 1 - Seleção granulométrica por peneiração e percentagens de massa obtida.

Granulometria	Massa	Percentagem
> 0.71 μm	0,05g	0,03%
> 0.62 μm	0,14g	0,10%
> 0.53 μm	6,62g	4,80%
> 0.38 μm	92,04g	66,70%
< 0.38 μm	15,64g	11,33%

Da maior fração obtida foram retiradas duas alíquotas do material sendo que cada uma foi submetida a um tratamento térmico sob temperaturas diferentes. Após estes tratamentos, cada material apresentou um perfil de perda de massa, conforme a tabela 2.

Tabela 2 - Perda de massa dos materiais após a calcinação.

Temperatura	500°C	700°C
Perda de massa %	27,6	51,4

As amostras foram submetidas às técnicas de caracterização por volumetria de nitrogênio para a determinação da área específica e distribuição de poros, envolvendo um equipamento da marca Quantachrome modelo Nova 2200e.

Os resultados de áreas superficial e distribuição de poros são apresentados na tabela 3 e as isotermas de adsorção obtidas para as amostras obtidas a 500 e a 700°C são apresentadas nas figuras 1 e 2 respectivamente.

Tabela 3 - Área superficial específica e volume e distribuição de poros das aluminas obtidas

	Temperatura de calcinação	
	500°C	700°C
Área específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	180	128
Volume de Poros ($\text{cc} \cdot \text{g}^{-1}$)	0,211	0,23
Diâmetro médio de poros (Å)	38	52

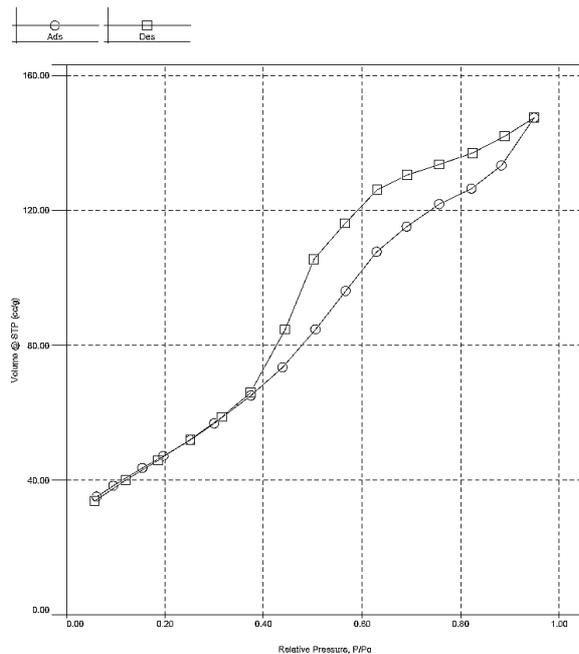


Figura 1 - Isotherma de adsorção obtida para a amostra obtida a 500°C.

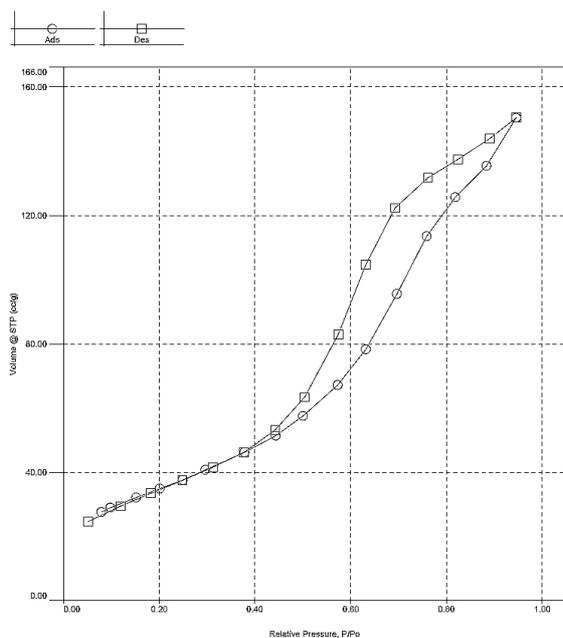


Figura 2 - Isotherma de adsorção obtida para a amostra obtida a 700°C.

Discussão

Os materiais desenvolvidos serão empregados como suportes de catalisadores por apresentarem características adequadas à esta aplicação.

Quanto à área superficial, foi possível observar que a elevadas temperaturas de calcinação a área específica é diminuída, provavelmente devido ao desaparecimento de poros de menores diâmetros

e aparecimento de outros de maior diâmetro, como também fora observado pelos resultados de diâmetro de poros.

A 500°C obtêm-se aluminas com um tamanho médio de poros localizado próxima a 40 ângstrons (38Å) ao passo que a 700°C obtêm-se aluminas com um diâmetro médio de poros localizado próximo dos 60 ângstrons (58Å).

Foi observado que embora a área superficial do material obtido a 700°C tenha sido menor o volume de poros foi maior para essas amostras, sendo condizente com o aparecimento dos poros de maior diâmetro evidenciado pela análise do tamanho médio de poros.

Segundo a classificação da IUPAC (SING *et al.*, 1985) as isotermas de adsorção, evidenciadas por uma histerese (Figuras 1 e 2) seguem um padrão do tipo IV, o qual é comumente associado aos materiais porosos consistindo de poros cilíndricos bem definidos ou aglomerados compactos de partículas uniformes e aproximadamente esféricas.

A lenta precipitação ocasionada durante o processo influencia, assim como a concentração do meio, nos perfis de crescimento dos grãos de precipitado e aglomeração das partículas. Outro fator importante é a temperatura de reação, a qual foi monitorada constantemente e mantida a um determinado valor, onde são obtidos os melhores valores para as propriedades finais desta alumina.

Os estudos ainda estão em fase de desenvolvimento, no entanto as etapas complementares de caracterização e os procedimentos de impregnação com uma fase ativa e finalmente os testes catalíticos ainda serão realizados no futuro.

Conclusão

Os procedimentos de obtenção do precursor de alumina seguiram um padrão condizente com o apresentado pela literatura, sobretudo no que se refere às propriedades de interesse catalítico, pois foi possível obter aluminas com área superficial elevada.

A alteração dos parâmetros de síntese podem ocasionar a alterações significativas nas propriedades finais desta alumina.

Segundo o parâmetro temperatura de calcinação é possível obter diferentes valores para as propriedades de interesse industrial os quais podem ser aplicados conforme a necessidade do projeto.

Os experimentos realizados, embora ainda em andamento, já fornecem indícios de que o processo de síntese e caracterização de aluminas desenvolvidos no Laboratório de Catálise do IP&D/UNIVAP, podem ser empregados como suportes de catalisadores para os diversos fins industriais.

Agradecimentos

À Petrobrás – Petróleo do Brasil SA.

Referências

- GITZEN, W.H. Alumina as a Ceramic Material. **Am. Ceramic Soc.**, p.121-199, 1970.
- KNOZINGER, H.; RATNASAMY, P. Catalytic aluminas: Surface models and characterization of surface sites. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v.17, n. 1, p. 31-70, 1978.
- OBERLANDER, R.K. Aluminas for Catalysts – Their Preparation and Properties. **App. Ind. Catalysis**, v. 3, p. 63, Academic Press, New York, 1984.
- EIJSBOUTS S. *et al.* Unsupported transition metal sulfide catalysts: from Fundamentals to industrial application. **App. Catalysis A: General**, v. 322, p. 58-66, 2007.
- SING, K.S.W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57, p. 603-619, 1985.