

INFLUÊNCIA DA PEPTIZAÇÃO NA ETAPA DE MOLDAGEM DA ALUMINA

Amanda Cassiano de Souza, Jaqueline Pessoa dos Santos, Mirian Glicea S. Carneiro, Raquel Amabile Rossi e Leila Ribeiro dos Santos

Universidade do Vale dos Paraíba/Laboratório Catálise (Petrobrás) – IP&D
Avenida Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, CE: 12244-000, São José dos Campos – SP
manda_souz@hotmail.com; jaqps@hotmail.com; mi_gliceasc@hotmail.com;
raquel_rossi@ig.com.br; leilaribeiro@univap.br

Resumo- Atualmente, as legislações sobre o meio ambiente impõem restrições severas e crescentes sobre as emissões de partículas e gases, vindos tanto das refinarias quanto do uso de combustíveis em veículos automotores e máquinas. Essas regulamentações exigem a necessidade de melhorar a qualidade do refino de petróleo (maior eficiência de remoção de contaminantes). Para garantir combustíveis aceitáveis dentro da regulamentação ambiental, o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes estão sendo estudados. Para produção destes catalisadores são utilizados como suportes principalmente γ -Al₂O₃ sob a forma de “pellets”. Este estudo aborda a importância das características mecânicas e texturais de aluminas moldadas para aplicação como suporte de HDT (Hidrotratamento).

Palavras-chave: Aluminas, catalisadores, hidrotratamento, HDT, HDS, “pellets”.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Introdução

Hidrotratamento (HDT) é um termo que engloba uma variedade de processos de hidrogenação catalítica, os quais saturam os hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, promovendo a remoção de heteroátomos (como enxofre, nitrogênio e oxigênio) e, ainda, metais presentes na matéria-prima a ser processada. Estes processos representam algumas das mais importantes aplicações da catálise (SANTOS et al. 1998).

O HDT é empregado tanto no processamento de cargas brutas pesadas, quanto para melhorar a qualidade dos produtos finais, por exemplo o diesel, e tem, ainda, papel essencial em correntes pré-tratadas para outros processos de refinaria, tais como reforma catalítica e craqueamento catalítico em leito fluidizado (VALVERDE JR et al. 2008).

Como suporte para catalisadores em vários processos da indústria química é comumente empregado a γ -Al₂O₃, a qual pode ser obtida decomposição térmica do precursor hidróxido de alumina obtido a partir de uma solução de aluminato de sódio por ácido (LEVIN et al. 1997).

Os catalisadores são normalmente empregados em forma de extrudados porosos no caso “pellets” trilobo com dimensões entre 1,4 mm e 1,6 mm de diâmetro e 2 e 3 mm de comprimento (SCHUIT and GATES 1973).

As características morfológicas externas do catalisador, que são sua forma e sua granulometria, devem atender as necessidades do processo catalítico a que se destina o catalisador preparado. Por exemplo: são recomendados catalisadores esféricos para serem utilizados em um leito turbulento, limitando, assim perdas do material por atrito. Já em um leito fixo podem ser utilizados catalisadores na forma de pastilhas, extrudados cilíndricos ou esferas, desde que apresentem elevada resistência mecânica à compressão, que permite ao catalisador resistir, quando no leito catalítico, as diversas ações mecânicas existentes.

Antes da moldagem o hidróxido precursor de alumina foi peptizado pela adição de vários agentes peptizantes, em diferentes concentrações com o objetivo de dispersar as partículas maiores.

Metodologia

A obtenção do precursor da alumina envolveu inicialmente o preparo de soluções aquosas individuais de aluminato de sódio e sulfato de alumínio, em concentrações conhecidas.

A precipitação foi realizada utilizando um reator de vidro encamisado com temperatura controlada entre 70°C e 75°C, com auxílio de um banho termostaticado, até atingir o pH 8. O precipitado de alumínio foi isolado por filtração a vácuo, sendo submetido em seguida a seguintes etapas:

lavagem, secagem, peptização, moldagem e decomposição térmica (figura 1).

O hidróxido precursor de alumina após a seleção granulométrica ($\phi < 106\mu\text{m}$), foi disposto em um almofariz e macerado com o auxílio de um pistilo e redisperso pela adição lenta do agente dispersante. A adição do agente foi interrompida após a obtenção de uma pasta homogênea com propriedade adequada a moldagem por extrusão.

A pasta foi transferida para um dispositivo de moldagem apresentado na figura 2. Os “pellets” foram secos em uma estufa de circulação forçada de ar, durante 24h, em temperatura de 50°C. Após secagem, os “pellets” foram cortados na dimensão desejada e tratados termicamente a 600°C.

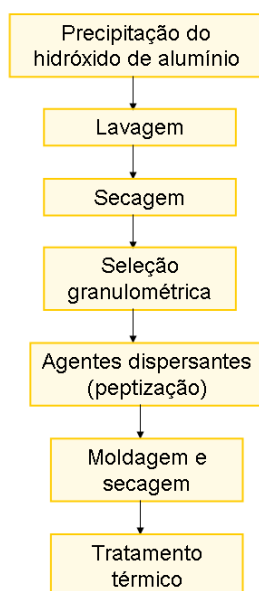


Figura 1. Fluxograma do processo de produção dos “pellets”.



Figura 2. Dispositivo de moldagem utilizado para a produção dos “pellets”.

Os “pellets” obtidos, sob a forma de trilobo, calcinados foram caracterizados por diversas técnicas. A área específica, volume de poros e diâmetro de poros do material foi avaliada por volumetria de nitrogênio (N_2) pelo método BET

utilizando o equipamento da marca Quantachrome modelo Nova 2200e/IP&D – Laboratório de Catálise – Convênio UNIVAP/Petrobrás; a resistência mecânica aferida pela compressão individual dos “pellets” por dinamometria. Para caracterizar os “pellets” calcinados foi utilizado o equipamento Chatillon –LTDM100; a fase cristalina, dos precursores secos em estufa e calcinados, obtida por difratometria de raios-X. O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios-X marca Shimadzu, modelo XRD6000/IP&D - UNIVAP, equipado com uma fonte de cobre (radiação $\text{K}\alpha$).

Neste estudo investigou-se a influência dos seguintes agentes peptizantes: ácido acético, ácido nítrico e hidróxido de amônio. Os agentes foram utilizados em diferentes concentrações em volume de: 2,5%; 5,0%, 7,5% e 10%.

Resultados

Foram avaliadas as áreas específicas (AE), volume de poros (VP), diâmetro de poros (DP) e resistência mecânica (RM) das amostras obtidas. Na tabela 1, apresentam-se os resultados das análises citadas acima utilizando como agente peptizante o ácido acético, na tabela 2, são apresentados os dados do ácido nítrico utilizado como agente peptizante e na tabela 3, os dados do hidróxido de amônio utilizado como agente peptizante.

Tabela 1. Caracterizações dos extrudados calcinados utilizando como agente peptizante o ácido acético em diversas concentrações.

Caracterização	Ácido Acético			
	2,5%	5%	7,5%	10%
AE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	319	339	328	345
VP ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,37	0,42	0,36	0,34
DP (Å)	38	35	36	38
RM ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$)	12	13	11	17

Tabela 2. Caracterizações dos extrudados calcinados utilizando como agente peptizante o ácido nítrico em diversas concentrações.

Caracterização	Ácido Nítrico			
	2,5%	5%	7,5%	10%
AE ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	273	282	237	222
VP ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,37	0,26	0,21	0,12
DP (Å)	36	36	36	35
RM ($\text{N} \cdot \text{mm}^{-1}$)	21	11	7	*

* RM dos extrudados não foram avaliados devido suas características físicas inadequadas para análise.

Tabela 3. Caracterizações dos extrudados calcinados utilizando como agente peptizante o hidróxido de amônio em diversas concentrações.

Caracterização	Hidróxido de Amônio			
	2,5%	5%	7,5%	10%
AE ($m^2 \cdot g^{-1}$)	230	281	332	281
VP ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	0,51	0,36	0,38	0,38
DP (Å)	32	38	39	38
RM ($N \cdot mm^{-1}$)	5	13	5	9

A curva de difratometria de raios-X do hidróxido precursor da alumina seca está ilustrada na figura 3.

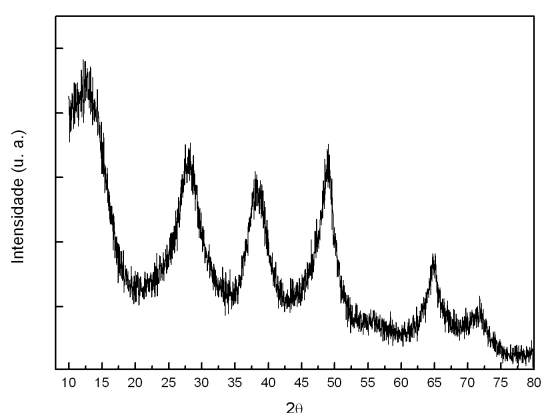


Figura 3. Difratograma de raios-X do hidróxido de alumínio seco em estufa por 24 horas a temperatura de 50°C.

As curvas de difratometria de raios-X das amostras dos extrudados calcinados obtidos com diferentes agentes dispersantes e ainda do hidróxido de alumínio calcinado não moldado estão apresentadas na figura 4.

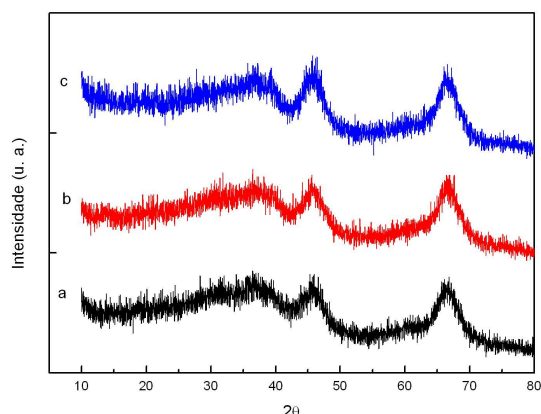


Fig. 4. Difratogramas das amostras calcinadas. a) hidróxido de alumínio calcinado não moldado; b) extrudado calcinado obtido com ácido acético 2,5%; c) extrudado calcinado obtido com ácido nítrico 7,5%.

Discussão

Os dados obtidos apresentados nas tabelas 1, 2 e 3 serão discutidos separadamente por caracterização:

Área Específica (AE)

Observa-se nos resultados apresentados nas tabelas 1, 2 e 3 que os valores mais elevados de área específica foram obtidos com ácido acético independente da concentração.

Volume de Poros (VP) e Diâmetro de Poros (DP)

A partir dos resultados de volume poros e diâmetro de poros apresentados nas tabelas mencionadas, constata-se que não houve variações significativas.

Resistência Mecânica (RM)

Uma boa resistência mecânica engloba elevadas resistências ao atrito e ao esmagamento. Os dados obtidos utilizando os diversos agentes peptizantes mostraram que a melhor resistência mecânica ocorreu com ácido nítrico na concentração de 2,5%. As demais amostras são relativamente baixas para a utilização como suporte de catalisadores para HDT.

O extrudado apresentado na figura 5 foi obtido com o agente peptizante ácido nítrico 10%. Observa-se que, após secagem este não manteve as características físicas necessárias, aparência em formas de lascas, inadequado para atuar como suporte de catalisadores.

Na figura 6, é observado que os “pellets” obtidos com os demais agentes peptizantes são bem formados mantendo sua estrutura e integridade física.



Figura 5. Extrudado obtido com o agente peptizante ácido nítrico 10%.



Figura 6. Extrudados típicos obtidos com os demais agentes peptizantes. Características ideais para atuar como suporte catalítico.

A amostra do hidróxido precursor de alumina utilizada na realização dos ensaios de moldagem apresenta característica da boemita, ou seja, baixa cristalinidade.

As curvas de difratometria de raios-X apresentadas na figura 4 indicam que a amostra de hidróxido de alumínio calcinado não moldado quando comparado com os extrudados independente da concentração e do agente dispersante, mantêm o mesmo perfil de difração.

Conclusão

A metodologia empregada na síntese do hidróxido precursor conduziu a um material amorfo e peptizabilidade. A escolha das condições de moldagem (agente dispersante, concentração, presença ou não de ligante) deverá ser amplamente investigada.

O conhecimento dos detalhes das características dos suportes de catalisadores para HDT é tão importante para a ciência quanto para a operação eficiente dos processos industriais.

Agradecimentos

À Petrobrás – Petróleo do Brasil SA.

Ao Laboratório de Caracterização de Materias - UNIVAP.

Referências

- LEVIN, O. V.; SIDEL'KOVSKAYA, V. G.; ALIVEV, R.R.; LESHCHEVA, E. A., Effect of Acid Peptization on Characteristics of Aluminium Oxide as a Support, Chemistry and Technology and Oils, Vol. 33, nº2, p.97-100, 1997.

- VALVERDE JR, M. I.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C., Rota Hidrometalúrgica de Recuperação de

Molibdênio, Cobalto, Níquel e Alumínio de Catalisadores Gastos de Hodrotratamento em Meio Ácido, Química Nova, vol 31, nº3, p.680-687, 2008.

- SANTOS, S. P.; KIYOHARA, P.K.; SANTOS, S. H., Morfologia dos Cristais do Monoidróxido de Alumínio Boemita: Estudo por Microscopia Eletrônica, Boletim Técnico Petrobrás, 41, (1/2), jan/jun, p. 45-63,1998.

- SCHUIT, G.C.A. and GATES B. C., Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization, AIChE Journal, vol. 19, nº3, p.417-438, 1973