

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO AGENTE PRECIPITANTE NA SÍNTESE DA ALUMINA UTILIZADA COMO SUPORTE PARA CATALISADORES

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 - Na obtenção de aluminas utilizadas como suporte de catalisadores para hidrotratamento de petróleo (HDT) emprega-se comumente, como matérias-primas, substâncias que são chamadas de precursores tais como os hidróxidos e os sais de alumínio. As características das matérias-primas particuladas como tamanho, forma, área específica, entre outras, determinam não somente o desempenho final de um produto, mas também o processo de sua fabricação. Neste sentido, matérias-primas sintéticas são produzidas por conversões químicas que têm como finalidade controlar a reprodutibilidade de suas propriedades morfológicas e texturais. Este trabalho tem como objetivo apresentar os resultados complementares dos estudos realizados até o presente envolvendo diferentes agentes precipitantes na obtenção precursores de alumina, objetivando sua utilização como suporte para catalisadores.

Palavras-chave: Aluminas, Suportes, Hidrotratamento, Precursores.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra

Introdução

A alumina pode ser preparada por um grande número de processos químicos diferentes, seja para produção em pequena escala, no caso de projetos especiais, tais como o Laboratório de Catalisadores da UNIVAP/Petrobrás ou para produção em grande escala, utilizada pelas indústrias, ou ainda no desenvolvimento de novas rotas de sínteses. Para a obtenção de suportes a base de aluminas com textura controlada, é necessário definir algumas rotas aliando o custo de matéria-prima e o produto final obtido.

Utilizou-se, como matérias-primas, substâncias denominadas de precursores, tais como os hidróxidos e os sais de alumínio. Na produção de aluminas, os hidróxidos e os sais de alumínio são os precursores mais usados, os quais, após tratamento térmico, transformam-se em óxido de alumínio ou alumina, com diferentes propriedades morfológicas e texturais.

Os hidróxidos de alumínio cristalinos possuem, comumente, dimensões coloidais ou nanométricas e são insolúveis em água, enquanto os sais de alumínio são solúveis em água e podem formar cristais de dimensões micrométricas ou maiores. Esses precursores, por meio de reações químicas ocorridas durante a etapa de síntese e/ou tratamento térmico, originam estruturas cristalinas

diferentes daquela da α -alumina; são as chamadas *aluminas de transição*. A morfologia do precursor é responsável pelas características de conformação do material das várias áreas de aplicações (MARCOS, K. N. P, 2008).

Há cinco hidróxidos de alumínio cristalinos sintéticos, sendo três trihidróxidos (*gibbsita*, *baierita* e *nordstrandita*) e dois monohidróxidos (*diásporo* e *boemita*). Os hidróxidos sintéticos costumam ser classificados pelos nomes dos minerais dos quais originam sua estrutura cristalina. Além destes, há um hidróxido de alumínio amorfo a difração de raios-X, porém cristalino a difração de elétrons (*pseudoboemita*), o qual é apenas sintético (SANTOS et al., 2000).

No caso dos catalisadores para hidrotratamento de cargas de petróleo, por exemplo, admite-se que tais materiais apresentem propriedades texturais similares à alumina utilizada como suporte, e poderiam ser classificados em dois grupos principais: monodispersos e polidispersos (FIGUEREDO et al., 1997). Os catalisadores monodispersos apresentam poros concentrados em intervalos pequenos de diâmetros, enquanto nos catalisadores polidispersos procura-se aliar a área específica elevada e alto volume de poros gerados pela presença de poros pequenos e grandes (MOURE et al., 1999).

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou o estudo de algumas características físicas e texturais nas amostras de hidróxido precursor de alumínio obtidas com os diferentes agentes precipitantes.

Metodologia

As variáveis do processo no preparo de aluminas cataliticamente ativas ou utilizadas como suporte de catalisadores são muitas e com diferentes níveis de importância. Relacionam-se algumas das mais significativas:

- matérias-primas;
- método de precipitação;
- pH de precipitação;
- teor de Al_2O_3 no meio reacional;
- temperatura de precipitação;
- agitação do meio reacional,
- condições de envelhecimento.

Também devem ser consideradas variáveis do processo das etapas de secagem e calcinação, assim como das etapas de moldagem (extrusão, prensagem). Neste trabalho, serão apresentadas apenas as variáveis referentes à etapa de precipitação do hidróxido de alumínio. Os reagentes empregados nas sínteses dos hidróxidos precursores das aluminas foram: aluminato de sódio, sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, nitrato de alumínio e ácido nítrico, sendo que os 04 últimos atuaram como agentes precipitantes.

A obtenção da alumina envolveu inicialmente o preparo de uma solução aquosa contendo aluminato de sódio em uma dada concentração dissolvido em água deionizada, sob agitação magnética. Após 30 min de agitação constante obteve-se uma solução de coloração amarelada, com pH próximo de 14. A solução resultante foi filtrada a vácuo com auxílio de um funil de Büchner para remover impurezas, completada com água deionizada e transferida para um reator batelada de vidro encamisado. As soluções aquosas dos agentes precipitantes sob a forma de sal, foram obtidas dissolvendo-se os sais de alumínio em água deionizada sob agitação magnética e temperatura ambiente, sendo este procedimento realizado para todos agentes precipitantes: sulfato de alumínio, cloreto de alumínio, nitrato de alumínio. No processo de síntese emprega-se uma solução aquosa 15% do agente precipitante, sendo este adicionado lentamente com auxílio de uma bomba peristáltica sobre a solução de aluminato de sódio, sob agitação mecânica em torno de 800rpm. A temperatura do meio reacional foi mantida em 70-75°C e pH próximo de 11.

O processo de envelhecimento foi de 4 horas mantendo-se o pH constante e temperatura constante. Após o processo de envelhecimento, o produto foi isolado por filtração a vácuo, lavado com aproximadamente 10 L de água deionizada. A amostra obtida foi seca, triturada e selecionada granulometricamente em peneira de 38 μm . Está esquematizado na figura 1 o arranjo experimental do processo descrito.

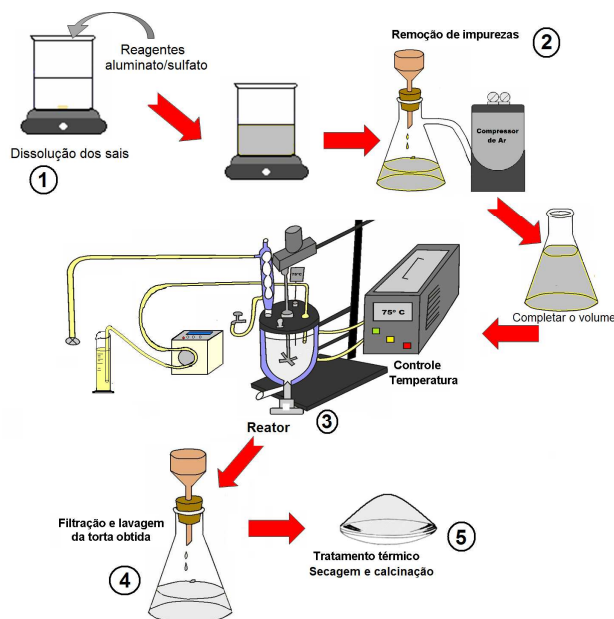


Figura 1. Arranjo experimental do processo de síntese de obtenção da alumina. 1 e 2- preparação das soluções para a síntese; 3 – processo de síntese; 4 – filtração do precipitado formado e 5 – tratamento térmico da amostra obtida.

Resultados

Os precursores de alumínio obtidos sob a forma de pó foram submetidos a uma etapa de tratamento térmico a 600°C com taxa de aquecimento de 3°C.min⁻¹, sob fluxo dinâmico de oxigênio. Nos experimentos realizados as amostras foram analisadas em relação ao diâmetro de poros, área específica, volume de poros e difratometria de raios-X (DRX).

A área específica dos pós pode ser medida experimentalmente pelo método de adsorção de nitrogênio a 77 K (temperatura do nitrogênio líquido), utilizando os métodos matemáticos BET e BJH para o tratamento dos dados. O equipamento utilizado para estas análises é o Nova 2200e da marca Quantachrome/IP&D – Laboratório de Catálise – Convênio UNIVAP/Petrobrás.

Os resultados das análises de área específica, diâmetro e volume de poros são mostrados na tabela 1.

Tabela 1. Resultados de diâmetro de poros (DP), área específica (AE) e volume de poros (VP) das amostras calcinadas a 600°C com taxa de aquecimento 3°C.min⁻¹.

| Amostras | DP (Å) | AE (m ² /g) | VP (cm ³ /g) |
|--|--------|------------------------|-------------------------|
| Sulfato de Alumínio sobre Aluminato de Sódio | 47 | 196 | 0,36 |
| Cloreto de Alumínio sobre Aluminato de Sódio | 33 | 245 | 0,29 |
| Nitrato de Alumínio sobre Aluminato de Sódio | 47 | 145 | 0,27 |
| Ácido Nítrico sobre Aluminato de Sódio | 51 | 255 | 0,58 |

Os materiais em pó submetidos apenas a uma secagem em estufa (temperaturas de 50°C), e após tratamento térmico (600°C) foram analisados 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 K α). A figura 2 apresenta as curvas de DRX das amostras de hidróxido de alumínio sem tratamento térmico.

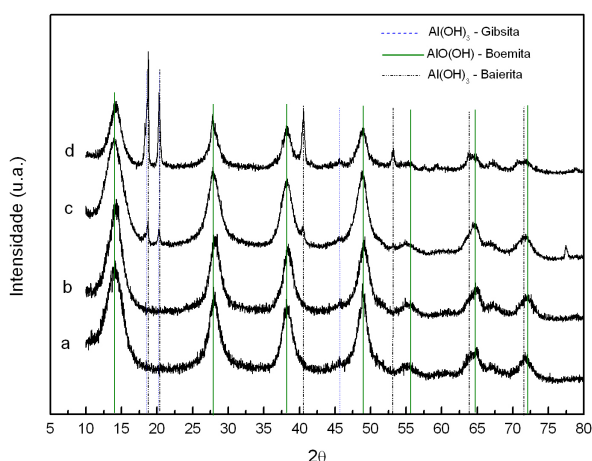


Figura 2. Curvas de DRX das amostras de hidróxido de alumínio secas em temperatura de 50°C. a) sulfato de alumínio sobre aluminato de sódio; b) cloreto de alumínio sobre aluminato de sódio; c) nitrato de alumínio sobre aluminato de sódio e d) ácido nítrico sobre aluminato de sódio.

Estão apresentados na figura 3 os resultados de DRX das amostras após tratamento térmico.

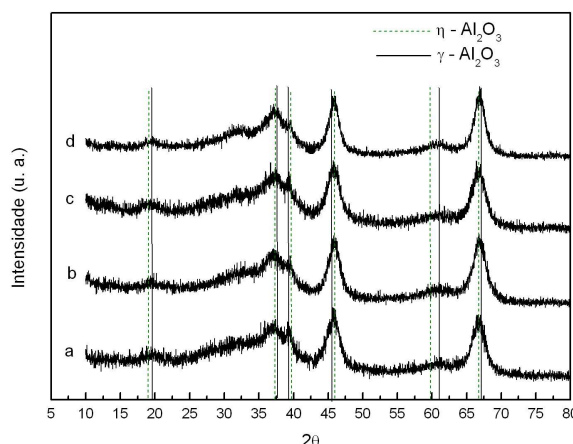


Figura 3. Curvas de DRX das amostras após tratamento térmico a 600 °C: a) sulfato de alumínio sobre aluminato de sódio; b) cloreto de alumínio sobre aluminato de sódio e d) ácido nítrico sobre aluminato de sódio.

Discussão

Nos experimentos envolvendo a etapa de envelhecimento em função do tempo, fenômenos tais como: perda de água, crescimento de cristais, recristalização, decréscimo de área específica e a perda de substâncias co-precipitadas, são esperados. Uma das transformações físicas mais frequentes que ocorre no envelhecimento a frio ou a quente é o chamado crescimento de grãos finos ou *maturação de Ostwald*, onde partículas ou cristais têm composição química idêntica, porém diâmetros e áreas específicas diferentes.

A técnica de precipitação exerce influência significativa sobre o tamanho médio das partículas do precipitado de hidróxido de alumínio. Em geral, a formação de partículas de um precipitado envolve duas etapas:

- nucleação ou germinação;
- crescimento.

Os dados obtidos das aluminas preparadas a partir da técnica de precipitação mostra que o diâmetro de poros, área específica e volume de poros apresentam variações significativas dependendo do agente precipitante (tabela 1) principalmente a área específica e volume poroso.

As curvas de raios-X apresentadas na figura 2 evidenciam que a amostra preparada à partir do agente precipitante ácido nítrico apresenta uma mistura de fases cristalinas constituída por: gibsita, boemita e baierita (figura 2d). Nas amostras preparadas com os demais agentes precipitantes: sulfato, cloreto e nitrato de alumínio a fase predominante é a boemita (figura 2a, b e c). Após calcinação as amostras obtidas possuem os mesmos perfis cristalográficos independente do agente precipitante empregado (figura 3).

Conclusão

Foram avaliadas quatro agentes precipitantes para a produção de aluminas que serão utilizadas como suporte para catalisadores para hidrotatamento de petróleo (HDT). Foram observadas alterações significativas nas características físicas e morfológicas das amostras estudadas, principalmente quando se utiliza como agente precipitante ácido nítrico.

Agradecimentos

À Petrobrás – Petróleo do Brasil SA.

Ao Laboratório de Caracterização de Materias - UNIVAP.

Referências

- FIGUEREDO, M.C.; MORGADO, E. Jr.; MOURE, G. T., Aluminas Cataliticamente Ativas e Suportes de Catalisadores, Boletim Técnico PETROBRÁS, Rio de Janeiro, nº40 (2/4) p. 67-78 (abr/dez), 1997.

- MARCOS, K. N. P., Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo, 2008.

- MOURE, T. G.; MORGADO, JR. E.; FIGUEIREDO, M.C., Controle da Porosidade em Aluminas para fins Catalíticos, Boletim Técnico PETROBRÁS, Rio de Janeiro, nº42 (1/4) p. 36-44 (jan/dez), 1999.

- SOUZA SANTOS, P., SOUZA SANTOS, H., TOLEDO, S.P., Standard Transition Aluminas Electron Microscopy Studies, Materials Research, vol3. nº4, p. 104-114, 2000.