

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ALUMINA EMPREGADA COMO SUPORTE DE CATALISADOR DE REFINO DE PETRÓLEO A PARTIR DE LATAS DE ALUMÍNIO

AUTORES:

Damianni Sebrão¹, Jocássio B. Soares¹, Oséias A. Pessoa¹, Adriane S. Gruber¹, Keldrin Bianchini¹,
Andreia Alexo¹

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia de Petróleo, Centro de Educação Superior da Foz do Itajaí (CESFI),
Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

MÉTODO DE OBTENÇÃO DE ALUMINA EMPREGADA COMO SUPORTE DE CATALISADOR DE REFINO DE PETRÓLEO A PARTIR DE LATAS DE ALUMÍNIO

Abstract

This study aims to make the production of alumina from aluminum cans viable. In petroleum refining Alumina is used as catalyst carrier in the hydrotreating process, essential in removing contaminants (like sulfur, nitrogen, etc.), fitting the refined oil products to the environmental legislation demand. The purpose is the use of low cost reagents, replicable conditions on an industrial scale and use of aluminum cans as raw material. The method involved five stages, respectively: preparation, digestion, crystallization, drying and calcination. The cleaned and cut aluminum cans were digested in aqueous solution of NaOH. The aluminum hydroxide precursor was generated by the mixture crystallization obtained in the digestion process by the addition of dilute HNO₃, while the transformation of precursor to aluminum oxide (alumina) was generated by calcination (heat treatment). The parameters influence in the crystallization stage was also investigated, being them: temperature, pH and acid addition time. The samples obtained were analyzed to determine textural characteristics: such as surface area, volume and pore diameter (BET and BJH); and microstructural property of the crystalline material (X-ray Diffraction). Both surface area increase and porosity (texture characteristics) were observed when the aforementioned reaction parameters were varied.

Introdução

Um dos segmentos da indústria petrolífera é o refino do petróleo. Este processo é realizado em refinarias, as quais são projetadas de acordo com as propriedades do óleo cru que recebem. A composição química do petróleo *in natura* é um fator importante ao estabelecer a demanda de processos físicos e químicos necessários na produção de derivados segundo as normas ambientais brasileiras [BRASIL *et al.*, 2014].

Um processo presente nas refinarias é o hidrotratamento. A função do hidrotratamento é eliminar os contaminantes, naturalmente presentes no óleo cru. Entende-se como contaminantes compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, além dos metais. Tanto os compostos sulfurados quanto os nitrogenados são indesejáveis, porque aumentam a estabilidade das emulsões, provocam corrosão, contaminam os catalisadores, e determinam cor e cheiro aos produtos finais. Os compostos oxigenados aumentam o teor de acidez, consequentemente causando a corrosão das tubulações e reservatórios nas refinarias [SZKLO *et al.*, 2012].

No hidrotratamento as frações reagem com hidrogênio gasoso, na presença de catalisadores, sob condições de pressão e temperatura apropriadas a cada tipo de carga. Estes catalisadores são constituídos de metais, que podem ser nobres (Pd e Pt) ou não-nobres (Mo, W, Ni e Co). O suporte catalítico para estes metais usualmente é a alumina (Al₂O₃), que é um material cerâmico, cuja eficiência depende da pureza, da distribuição granulométrica, da superfície específica e da estrutura cristalina [FAHIM *et al.*, 2012].

A alumina pode ser sintetizada a partir dos seguintes processos: Bayer, síntese sol-gel, síntese hidrotérmica, decomposição de sais de alumínio, calcinação de hidróxidos de alumínio e oxidação de alumínio metálico, os quais são os mais difundidos. Cada procedimento resulta em óxidos de alumínio com aspectos físicos e químicos diversificados, assim como os custos de obtenção variam com os métodos empregados [SONTHALIA *et al.*, 2013]. Em geral a área superficial de γ -aluminas utilizadas como suporte para catalisadores do processos de hidrotratamento é de 150-250 m²/g, diâmetro de poros de 7,5 a 25 nm, volume de poros de 0,5 a 1,0 cm³/g, acidez fraca a moderada, estabilidade térmica e excelentes propriedades mecânicas [BRASIL *et al.*, 2014].

Este trabalho apresenta resultados da reutilização de latas de alumínio para a produção de alumina. O processo de síntese tem como intermediário o hidróxido de alumínio cujas características texturais foram determinadas através dos parâmetros área superficial, tamanho e volume de poros. As aluminas obtidas por calcinação foram analisadas por difratometria de raios X.

Metodologia

Metodologia geral de preparo do hidróxido de alumínio a partir de latas de alumínio

A figura 1 mostra o fluxograma das etapas envolvidas na preparação da alumina a partir de latas de alumínio reutilizadas.

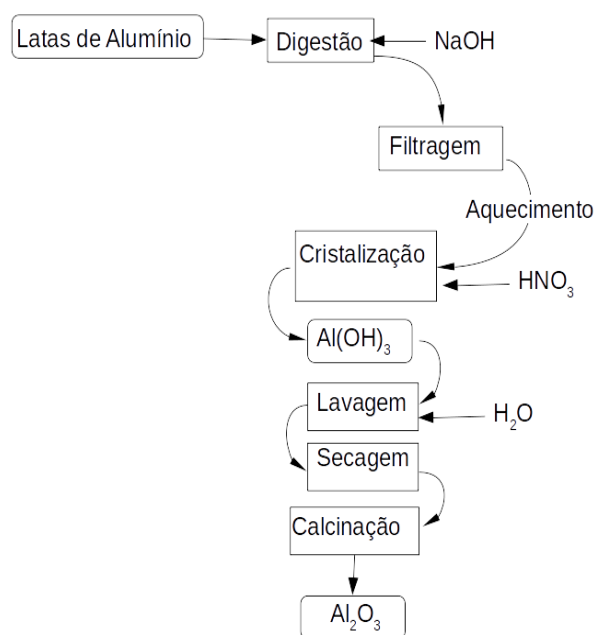


Figura 1- Fluxograma de preparação de alumina a partir de latas de alumínio.

Latas de alumínio foram lavadas, lixadas, pesadas e cortadas em pequenos pedaços ($\sim 5 \text{ mm}^2$). Os pedaços de alumínio foram digeridos em um béquer com solução de hidróxido de sódio 1,5 M, sob agitação magnética, sem aquecimento, dentro da capela, até a digestão total. A mistura final, de coloração escura, foi filtrada empregando sistema à vácuo, resultando numa solução incolor. Posteriormente, à solução foi adicionada lentamente uma solução de ácido nítrico $9,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$, até a cristalização. A solução contendo precipitado cristalino foi mantida sob agitação por duas horas, e posteriormente o sólido precipitado foi filtrado e lavado com água destilada. O material pastoso foi seco em estufa a 105°C por 12 horas para posterior calcinação em mufla a 550°C por 5 horas. Os lotes obtidos foram enviados para análises de área superficial e porosidade pelos métodos de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e de BJH (Barret, Joyner e Hallenda), e difratometria de raios-X realizadas no Laboratório de Catalisadores para o Refino de Petróleo (LABCAT) da UNIVAP.

Resultados e Discussão

Os hidróxidos de alumínio foram preparados variando-se a concentração do ácido nítrico usado na digestão do alumínio, a temperatura de cristalização e a quantidade de água empregada na etapa de lavagem. O tempo e a taxa de adição do ácido na digestão, bem como tempo de envelhecimento de duas horas foram mantidos constantes. A tabela 1 apresenta os resultados experimentais de seis ensaios de preparação de hidróxido de alumínio, sendo as seguintes grandezas físicas mensuradas: área superficial, volume e diâmetro de poro. Os métodos empregados na obtenção dos resultados experimentais foram o de BET e de BJH.

Tabela 1- Resultados das análises texturais dos hidróxidos de alumínio sintetizados.

Ensaio	V_{H_2O} (L)	T_{crist} ($^\circ\text{C}$)	$[\text{HNO}_3]$ (mol.L^{-1})	Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)*	Área superficial ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)**	Volume de poros (cc.g^{-1})**	Diâmetro médio de poros ($\text{\AA}$)**
A	0,500	40	9,0	117	98	0,13	52
B	0,500	70	0,9	175	183	0,21	50
C	0,750	75	0,9	172	218	0,44	98
D	1,00	75	0,9	156	211	0,36	87
E	1,25	75	0,9	149	202	0,35	88
F	1,50	75	0,9	189	234	0,49	101

*Determinado pelo método de BET; **Determinado pelo método de BJH; Tempo de adição do ácido nítrico: 2 horas ($2,4 \text{ mL.min}^{-1}$); V_{H_2O} (volume de água destilada); T_{crist} (Temperatura de cristalização); $[\text{HNO}_3]$ (concentração molar do ácido nítrico).

Cabe salientar o aumento considerável dos valores determinados para os parâmetros de área superficial, volume e diâmetro médio de poros desde o ensaio A até o ensaio F. Comparando os resultados obtidos nos ensaios A e B observa-se a influência da concentração do ácido nítrico, bem como da temperatura do experimento, nas características texturais dos hidróxidos obtidos. Foram atingidos aumentos de 50% (pelo método de BET) e de 87% (pelo método de BJH) de área superficial. O volume e diâmetro médio de poros aumentou 62% e 72%, respectivamente.

Os ensaios C até F evidenciam que a quantidade de água usada na etapa de lavagem também influencia nas características texturais dos hidróxidos, sendo que os melhores resultados foram obtidos empregando 1,5 L de água destilada na lavagem (ensaio F). Os processos de lavagem são importantes na preparação de hidróxido de alumínio, pois visam a retiradas de íons contaminantes, como por exemplo Na^+ , que podem diminuir a área superficial das aluminas (PAMPLIN, 1975 apud MELLO, 2000).

Posteriormente, os hidróxidos dos ensaios A, B e C foram calcinados gerando os respectivos óxidos de alumínio. Análise de difratometria de Raios X tanto dos hidróxidos quanto dos óxidos de alumínio foram realizadas e os resultados estão elencados na tabela 2.

Tabela 2- Resultados das análises de difratometria de Raios X dos hidróxidos e óxidos de alumínio.

Ensaios	Fases observadas antes da calcinação	Fases observada após a calcinação (550 °C)
A	AlOOH^* e $\text{Al}(\text{OH})_3^{**}$	Al_2O_3 amorfo e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
B	AlOOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
C	AlOOH e $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

*Boemita; **Bayerita.

Os resultados demonstram que os produtos obtidos antes da calcinação apresentam um polimorfismo cristalino, ou seja, são misturas de hidróxidos (bayerita) e hidróxidos óxidos de alumínio (boemita). As análises de Raios X dos óxidos dos produtos obtidos após a calcinação a 550 °C mostram a formação predominante do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Na amostra do ensaio A observou-se além do $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o Al_2O_3 amorfo.

Foram realizados também estudos preliminares para avaliar a influência da velocidade de adição do ácido nítrico na etapa de cristalização. Para tanto, os parâmetros lavagem com 2,00 L de água destilada, concentração ácido nítrico 0,90 mol.L⁻¹ e temperatura de 55 °C foram mantidos constantes. As análises foram feitas em duplicata para avaliar a replicabilidade do método de obtenção de hidróxido de alumínio a partir de latas de alumínio. As taxas de adição do ácido nítrico testadas foram de 2,4 mL.min⁻¹ (lenta) e de 8,2 mL.min⁻¹ (rápida).

Os resultados de área superficial determinados pelo método de BET para os ensaios realizados com a adição lenta de ácido nítrico mostraram um valor médio de 115±3 m².g⁻¹, valor menor do que os elencados na tabela 1 (ensaios B até F). Isso se deve provavelmente ao efeito da temperatura de cristalização; nos ensaios de B até F a temperatura foi igual ou superior a 70 °C.

Surpreendentemente, o valor médio de área superficial obtido na síntese com adição rápida de ácido foi de 328±11 m².g⁻¹, valor este muito superior a todos os mostrados na tabela 1. Foi realizado também um ensaio a 65 °C com adição rápida de ácido, mantendo todos os demais parâmetros constantes, e o valor de área superficial foi de 252 m².g⁻¹. Salienta-se, como foi mencionado anteriormente, que em geral a área superficial dos catalisadores é de 150-250 m²/g, tornando promissores os resultados obtidos com a adição rápida de ácido nítrico. Porém, novas análises devem ser realizadas para determinação do volume e diâmetro de poros dos hidróxidos obtidos por este método, bem como para qualificar as aluminas obtidas pela calcinação destes hidróxidos.

Conclusões

O resultados demonstraram que a concentração do ácido nítrico e a temperatura na etapa de cristalização influenciaram na área superficial, volume e diâmetro médio de poros dos produtos. Na etapa de lavagem, o volume de água destilada empregado também afetou as características texturais dos hidróxidos. Observou-se também uma expressiva influência da taxa de adição do ácido nítrico nos valores de área superficial dos hidróxidos sintetizados. Porém novos ensaios deverão ser realizados para investigar outras características tanto dos hidróxidos quanto das respectivas aluminas.

Agradecimentos

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Catalisadores para o Refino de Petróleo (LABCAT) Universidade do Vale do Paraíba (UNIVAP) pelo desenvolvimento do convênio e, através deste, pela execução das análises das amostras e por todo suporte científico. À UDESC pela estrutura e condições favoráveis para a execução da pesquisa.

Referências Bibliográficas

BRASIL, N. I. Processamento de petróleo e gás. 2ed., LTC: Rio de Janeiro, 2014.

FAHIM, M. A.; AL-SAHHAH, T. A.; ELKILANI, A.S.; GOMES, A.L. Introdução ao refino do petróleo. Editora Campus: São Paulo, 2012.

MELLO, S. A. C. Obtenção de aluminas de alta pureza, a partir do alúmen de amônio. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) – IPEN, Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PAMPLIN, B. R. Crystal Growth, 1ed., Pergamum, Nova Iorque, 1975.

SONTHALIA, R.; BEHARA, P.; KUMARESAN, T.; THAKRE, S. International Journal of Mineral Processing, v. 125, p.137–148, 2013.

SZKLO, A. S., ULLER, V. C., BONFÁ, M.P. Fundamentos do refino de petróleo. 3ed, Interciência: Rio de Janeiro, 2012.