

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:

ANÁLISE DA ETAPA DE MOLDAGEM POR EXTRUSÃO DAS ALUMINAS EMPREGADAS
COMO SUPORTE DE CATALISADORES DE REFINO DE PETRÓLEO

AUTORES:

Oséias A. Pessoa¹, José A. J. Rodrigues², Adriane S. Gruber¹, Damianni Sebrão¹, Pedro Pastorello¹,
Isabella Moresco¹, Jocássio B. Soares¹, Eduardo P. Tibes¹

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC

²Universidade do Vale do Paraíba - UNIVAP

ANÁLISE DA ETAPA DE MOLDAGEM POR EXTRUSÃO DAS ALUMINAS EMPREGADAS COMO SUPORTE DE CATALISADORES DE REFINO DE PETRÓLEO

Abstract

A rigorous environmental legislation and refractory petroleum fractions demand increasingly active catalysts and the use of severer conditions in the refining process parameters, therefore, improvements in the method of preparing these catalysts are essential. For those catalysts whose alumina is the support, the first stage of preparation is the synthesis of aluminum hydroxide - the precursor of alumina. Then the following steps are made: dispersion or peptization, molding or conformation, and heat treatment of the precursor, where after the above steps the precursor hydroxide will be ready to be impregnated with the substances composing the active phase. It's worth pointing out that in the refining of petroleum products alumina is used as main catalyst support. This work begins the study of the aluminum hydroxide extruding and, specifically, it tries to evaluate the influence of some parameters linked to the process of dispersion or peptization in the morphological, textural and mechanical characteristics of the alumina obtained after the conformation. The parameters evaluated in this second process were: time, temperature and addition of three acidic agents (acetic, nitric and oxalic) in different concentrations, in order to obtain the plastic mass to be extruded, evaluating, posteriorly, the behavior of the parameters of mechanical resistance and porous distribution of alumina (in pellet format). The techniques used to characterize the properties of aluminas and their precursor hydroxides were dynamometry, nitrogen volumetry (MBET and BJH), X-ray diffractometry (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). It is observed that the peptization parameters significantly influence the mechanical strength and the porosity of the alumina, but maintains almost unchanged the specific area values.

Introdução

O petróleo *in natura* é composto de diferentes tipos de hidrocarbonetos e uma pequena fração de contaminantes: compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. O refino de petróleo separa os diferentes tipos de hidrocarbonetos através de tratamentos físicos e químicos. No processo físico, denominado destilação, o petróleo é decomposto em diversas frações. Os contaminantes, considerados impurezas, estão presentes em cada fração [FAHIM *et al.*, 2012].

Os contaminantes causam o aumento das emissões de partículas que causam poluição do ar, e precisam ser removidos das frações para atender normas ambientais, assim como para proteger catalisadores usados em processos subsequentes de refino do “envenenamento” [BRASIL *et al.*, 2014].

Para remover os heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio é empregado o processo químico denominado de hidrotratamento (HDT). O mecanismo de reação do processo de HDT ocorre pela hidrogenólise catalítica e pode ser subdividida em quatro tipos, como mostra a tabela 1 [BRASIL *et al.*, 2014].

Tabela 1. Processos de HDT.

Processo	Compostos tratados
Dessulfurização – HDS	Sulfurados (S)
Desnitrogenação – HDN	Nitrogenados (N)
Desoxigenação – HDO	Oxigenados (O)
Desalogenação	Halogenados (F, Cl, Br e I)

Nos reatores de HDT as moléculas contendo heteroátomos reagem com hidrogênio gasoso, na presença de catalisadores, sob condições de pressão e temperatura apropriadas. Os catalisadores são constituídos de metais nobres (Pd e Pt) ou não-nobres (Mo, W, Ni e Co) suportados. A reação ocorre na interface sólido-líquido através da adsorção física ou química, logo os valores de área superficial e a distribuição porosa são propriedades fundamentais para o mecanismo de reação. As vantagens da catálise heterogênea consistem na maior facilidade de separar o catalisador do meio reacional e na redução de efluentes, enquanto que as desvantagens residem na dificuldade de controlar a temperatura e nas limitações de transferência de massa dos reagentes e produtos [FAHIM *et al.*, 2012].

As etapas de produção de catalisadores podem ser categorizadas em: síntese, dispersão ou peptização, moldagem ou conformação e impregnação. O suporte de catalisador é o material cuja finalidade é fornecer uma elevada área específica resistência mecânica e estabilidade térmica. Um suporte muito utilizado no processo de HDT é a alumina (Al_2O_3) obtida a partir do tratamento térmico do hidróxido de alumínio onde ocorre rearranjo cristalino intermediada pela perda de água de cristalização [MELLO, 2000].

O processo de peptização ocorre com a adição de um agente peptizante até a obtenção de uma massa plástica homogênea e uniforme. A moldagem por extrusão inicia-se quando a massa plástica é forçada a passar através de uma matriz com diâmetro e formato conhecido sendo posteriormente cortado no comprimento desejado [MELLO, 2000]. O objetivo do trabalho consiste em apresentar a influência das variáveis de peptização e moldagem como o tempo, temperatura, concentração e agentes peptizantes nas propriedades dos *pellets*, visando maximizar sua resistência mecânica e área específica e, consequentemente, a eficiência do catalisador nos processos de HDT.

Materiais e métodos

Hidróxido de alumínio

O hidróxido de alumínio foi doado pelo Laboratório de Catalisadores para o Refino de Petróleo (LABCAT) da UNIVAP, e as características texturais estão elencadas na tabela 2.

Tabela 2. Resultados da caracterização dos *pellets* de alumina.

Granulometria (μm)	AE (m^2g^{-1})	DP ($\text{\AA}$)	DM ($\text{\AA}$)	VP (cm^3g^{-1})
28	352	74	110	0,949

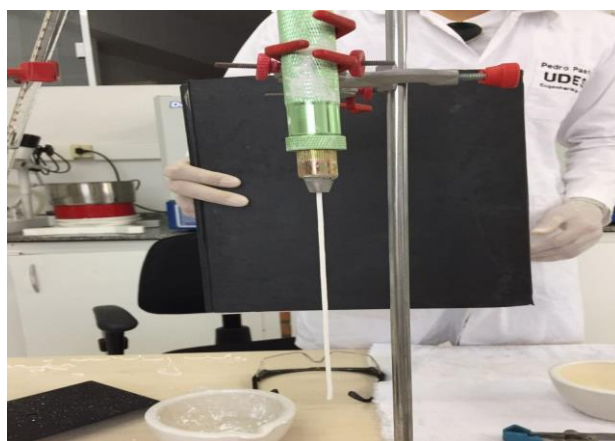
área específica (AE); diâmetro de poros (DP); diâmetro médio de poros (DM); volume de poros (VP)

Peptização e moldagem do hidróxido de alumínio

A quantidade de 2,0 g de hidróxido de alumínio é submetida ao processo de peptização intermediada por um agente peptizante. Foram usados três tipos de agentes peptizantes, sendo eles ácido acético, oxálico e nítrico, diluídos na proporção 1,5%. Esses são lentamente gotejados a uma frequência de 1 gota/s, sob temperatura ambiente. Durante o gotejamento, o hidróxido de alumínio é macerado em um almofariz cerâmico obtendo uma massa plástica, uniforme e homogênea. Esse processo leva em média entre 15 a 20 minutos.

As variáveis de interesse relacionadas com o processo de peptização são: tipo e concentração de agente peptizante, tempo e temperatura. O término do processo de peptização ocorre quando atinge-se a homogeneização e uniformidade da textura para a moldagem. A massa plástica é moldada por extrusão pelo dispositivo apresentado na figura 1 cujo diâmetro da matriz é de 1,5 mm (dispositivo de extrusão desenvolvido pelo grupo de pesquisa).

Figura 1. Imagem da extrusora.



Fonte: Própria autoria.

O deslocamento do êmbolo da extrusora força a massa plástica deslocar-se para a matriz, conformando-a no formato cilíndrico (de diâmetro 1,5 mm). Em seguida, corta-se o produto extrudado em seções, denominadas *pellets*, de aproximadamente 5 mm de comprimento. Os *pellets* são secos na estufa por 2 horas, em temperatura de 120 °C, e posteriormente calcinados utilizando uma rampa crescente de temperatura até 600 °C, por 5 horas.

As análises de dinamometria e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos *pallets* de alumina foram realizadas no LABCAT da UNIVAP.

Resultados e Discussão

Primeiramente, realizou-se a peptização do hidróxido de alumínio empregando os ácidos nítrico, oxálico e acético. A tabela 3 resume os ensaios com os agentes peptizantes com concentração 1,5 %.

Tabela 3. Análise qualitativa da pasta de hidróxido de alumínio obtida empregando três agentes peptizantes (AP).

Agente peptizante	Massa de hidróxido (g)	Volume de AP (mL)	Aspecto da massa
Ácido nítrico	15,0	38,4	Firme e brilhosa
Ácido oxálico	15,0	32,5	Quebradiça e opaca
Ácido Acético	15,0	35,5	Quebradiça e úmida

O testes preliminares mostraram que, empregando o ácido nítrico como agente peptizante, obteve-se uma massa com melhor qualidade do que a obtida usando os outros agentes. Por esse motivo o ácido nítrico foi escolhido para estudos subsequentes de conformação e moldagem.

Foi realizado um estudo para avaliar a influência do volume de ácido nítrico empregado na peptização do hidróxido na resistência mecânica dos *pallets* de alumina. Neste estudo 2,0 g de hidróxido foram peptizados, moldados, e os extrudados calcinados e submetidos a teste de resistência mecânica cujos valores são apresentados na tabela 4.

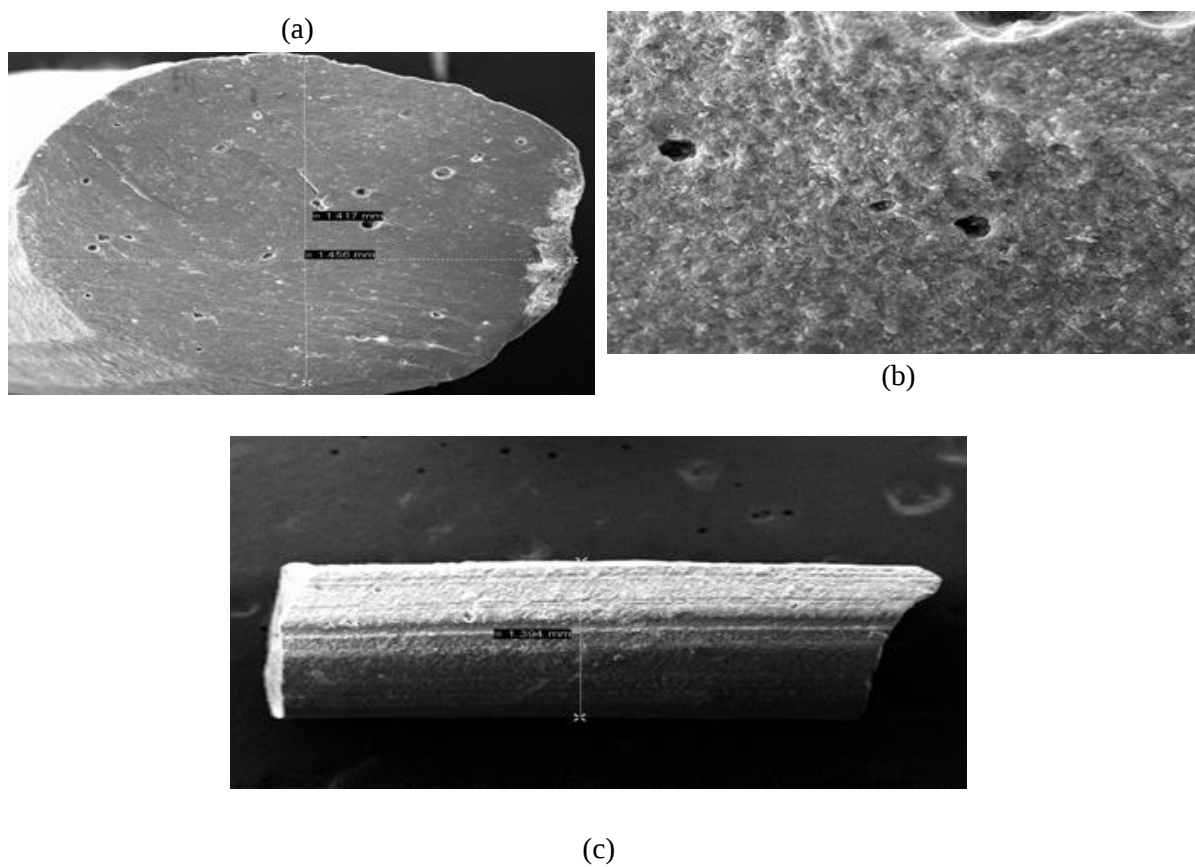
Os resultados mostram que não houve influência do volume de ácido nítrico utilizado nos valores de resistência mecânica dos óxidos de alumínio obtidos.

Tabela 4. Resultados de caracterização dos *pellets* de alumina.

Agente peptizante	Massa do Hidróxido (g)	Volume de AP (mL)	RM (Pa)
Ácido nítrico	2	3,5	9±2
	2	3,4	9±3
	2	3,3	8±3
	5	8,4	8±2

Foram realizadas análises de MEV dos *pallets* dos óxidos de alumínio obtidos (Figura 2).

Figura 2. Imagens de MEV de *pellets* de alumina: (a) aumento de 125X; (b) aumento de 500X; (c) aumento de 57X.



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

A figura 2 (a) apresenta a imagem de MEV para o diâmetro de um *pellet*. Observa-se claramente uma deformação da seção circular oriunda possivelmente do processo de calcinação e tensões axiais e radiais presente na extrusão. A figura 2 (b) mostra a presença de macroporos. Os macroporos refletem na resistência mecânica dos *pellets* e devem ser controlados fisicamente e quimicamente para promover o equilíbrio otimizado entre resistência mecânica versus porosidade. A figura 2 (c) expõem a imagem da seção axial de um *pellet*. As ranhuras são visíveis, sendo causadas pela matriz da extrusora de modo que a textura da superfície está correlacionado com o grau de homogeneidade da massa plástica.

Conclusões

O estudos preliminares mostraram que usando o ácido nítrico como agente peptizante obteve-se uma massa de melhor aspecto em relação às obtidas usando os outros ácidos. O volume de ácido nítrico empregado não influenciou na resistência física dos *pallets* de alumina obtidos.

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 assim como a doação de hidróxido de alumínio utilizado, e 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.

FU, L., HUANG, A., GU, H., “Fabrication and characterization of lightweight microporous alumina with guaranteed slag resistance”. *Ceramics International*, v. 42, pp. 8724-8728, 2016.

FAHIM, M.A.; AL-SAHHAHAF, 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.

CALLISTER, William D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.