

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Síntese e caracterização de catalisadores 5% e 10% Co/SBA-15 destinado a reação de Fischer-Tropsch.

AUTORES:

Liliane Andrade Lima, Bianca Viana de Sousa, Meiry Gláucia Freire Rodrigues

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES 5% E 10% CO/SBA-15 DESTINADO A REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

Abstract

SBA-15 is a class of mesoporous silica characterized by hexagonal array of uniform tubular channel. This work aims to develop and characterize the catalysts 5% and 10% Co/SBA-15. The molecular sieve SBA-15 was synthesized using tetra ethyl ortho silicate (TEOS) as silicate source, and triblock copolymer, poly-(ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly-(ethylene oxide) PEO-PPO-PEO as the organic structure directing agent (template) the material was subjected to hydrothermal treatment at 95 °C for 48 hours. The obtained material was calcined for the remove of the directing agent, under flow of synthetic air. The deposition of cobalt on the support SBA-15 was performed by means of wet impregnation, using an aqueous solution of 0.1 M of cobalt nitrate. After the process of impregnating the material was submitted to calcination atmosphere of nitrogen and synthetic air. The obtained materials were characterized through the techniques: XED, BET and XRD.

Introdução

Nos anos 90, a Mobil descobriu uma nova família de peneiras moleculares (M41S) que podem ser preparadas através do auto-conjunto de micelas catiônica do surfactante com espécies inorgânicas de silicato (1). Uma classe de silicato mesoporoso SBA-15 (2), caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente (3), estabilidade térmica mais elevada em comparação com M41S, elevado grau de ordenação estrutural, espessura de paredes e diâmetros de poros maiores que os poros característicos da estrutura do MCM-41(4). O efeito do tamanho do poro tem sido investigado (5) na síntese de Fischer-Tropsch sobre cobalto suportado sobre mesoporosos SBA-15 e MCM-41. A SBA-15 é sintetizada usando o ortossilicato de tetraetila (TEOS) como fonte de sílica e o copolímero tribloco, poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno) PEO-PPO-PEO como agente direcionador de estrutura (molde) (6). Este copolímero em bloco, consiste de um bloco central de polioxidopropileno (PPO), e blocos laterais de polioxietileno (PEO) (7-8), os blocos PEO são hidrofílicos, enquanto os blocos PPO são hidrofóbicos (6). Eles apresentam a habilidade de formar estruturas líquido-cristalinas (7). Tri-blocos de polímeros são utilizados como moldes para síntese de sílicas mesoporosas ordenadas, pois permitem a formação de estruturas com diferentes morfologias, além de possuírem um custo comercial acessível e serem biodegradáveis (9). Alguns trabalhos recentes mostram as sínteses destes materiais com misturas de copolímeros triblocos poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno) EO₂₀PO₇₀EO₂₀ (Pluronic P123) e EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆ (Pluronic F127), e outro copolímero o brometo de cetil-trimetil-amônio (CTMABr), revelando algumas modificações estruturais e texturais nos materiais obtidos (10).

Metodologia

Síntese da SBA-15 - A síntese da SBA-15 seguiu o seguinte procedimento descrito por (6): inicialmente foi preparada uma solução de ácido clorídrico (2M), sob agitação mecânica e em seguida foram dissolvida 2 g de P123 em 15 g de água e 60 g de HCl. Ainda sob agitação 4,25 g de TEOS foi adicionado (T = 60 °C) permaneceu sob agitação mecânica durante 24 horas. Em seguida o material foi levado à estufa para tratamento hidrotérmico, em uma autoclave à 95 °C durante 48 horas. O material obtido foi calcinado, sob fluxo de ar sintético com vazão de 100 mL/g_{cat}.min, da temperatura

ambiente até 550 °C com uma rampa de aquecimento de 2 °C/min permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

Preparação do catalisador Co/SBA-15 - A deposição do metal com percentual de 5% e 10% de Co sobre o suporte SBA-15 foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução aquosa de 0,1M de Nitrato de Cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. A mistura seguiu para secagem em estufa, a 100 °C por um período de 24 h. O material foi submetido ao processo de calcinação que, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/g_{cat}·min, da temperatura ambiente até 200 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura por 1 h. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida a 2 °C/min de 200 até 450 °C permanecendo nesta temperatura por 2 h.

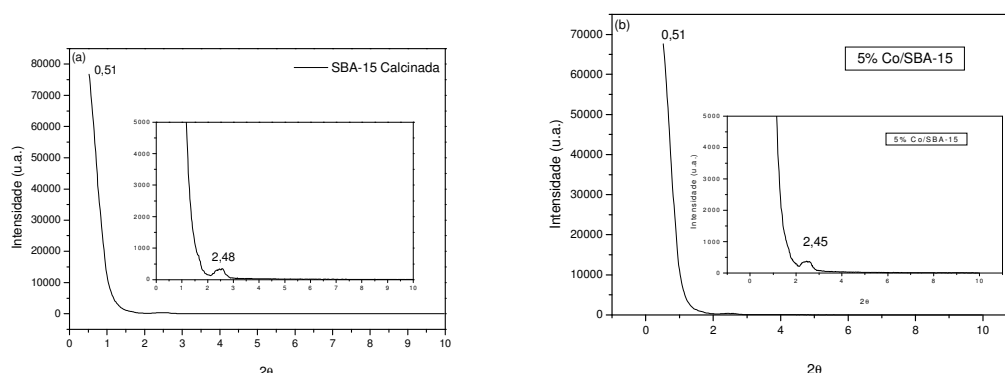
Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) - Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método.

Difração de Raios X (DRX) - Foi utilizado o método do pó empregando-se um difratômetro Shimadzu XRD- 6000 com radiação $\text{CuK}\alpha$, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000 s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 3 a 50°.

Características Texturais: Adsorção Física de N₂ - As características texturais das amostras analisadas foram investigadas mediante isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C, utilizando equipamento Micromeritics Tristar (3000). As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas na faixa de pressão relativa (P/Po) entre cerca de 0,006 e 0,977.

Resultados e Discussão

As Figuras 1(a),(b) e (c) apresentam os difratogramas de raios-X das amostras SBA-15 calcinada, 5% Co/SBA-15 e 10% Co/SBA-15.



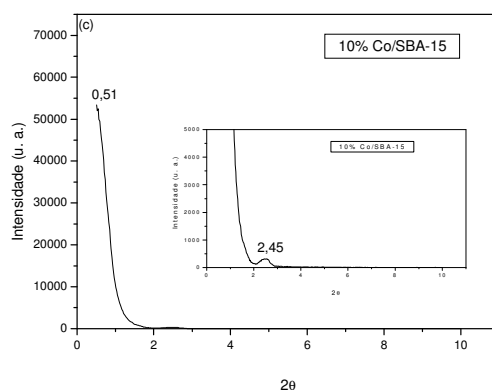


Figura 2. Difratoograma de Raios-X: (a) SBA-15; (b) 5% Co/SBA-15; (c) 10% Co/SBA-15.

A partir da Figura 1 (a), verifica-se os picos $2\theta = 0,51^\circ$ e $2,48^\circ$ característico da formação da estrutura mesoporosa da SBA-15, após a impregnação do Cobalto os picos $2\theta = 2,45$ correspondente a fase hexagonal foram mantidos Figuras 1(b) e (c).

A Tabela 1 mostra o resultado da composição química das amostras SBA-15 calcinada, 5% Co/SBA-15 e 10% Co/SBA-15.

Componentes	SiO ₂ (%)	Co ₂ O ₃ (%)	Impurezas(%)
SBA-15	99,27	-	0,73
5% Co/SBA-15	92,90	7,08	0,02
10% Co/SBA-15	85,84	13,95	0,21

É possível observar que as amostras apresentam alto teor de sílica (SiO₂), visto que a peneira molecular possui em sua estrutura apenas sílica. Após o processo de impregnação do cobalto na SBA-15 com teores de 5 e 10% é possível verificar a sua presença através do teor do óxido de cobalto (Co₂O₃) presente nas amostras.

As Figuras 2 (a) e (b) apresentam as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C referente às amostras SBA-15 calcinada e 5% Co/SBA-15.

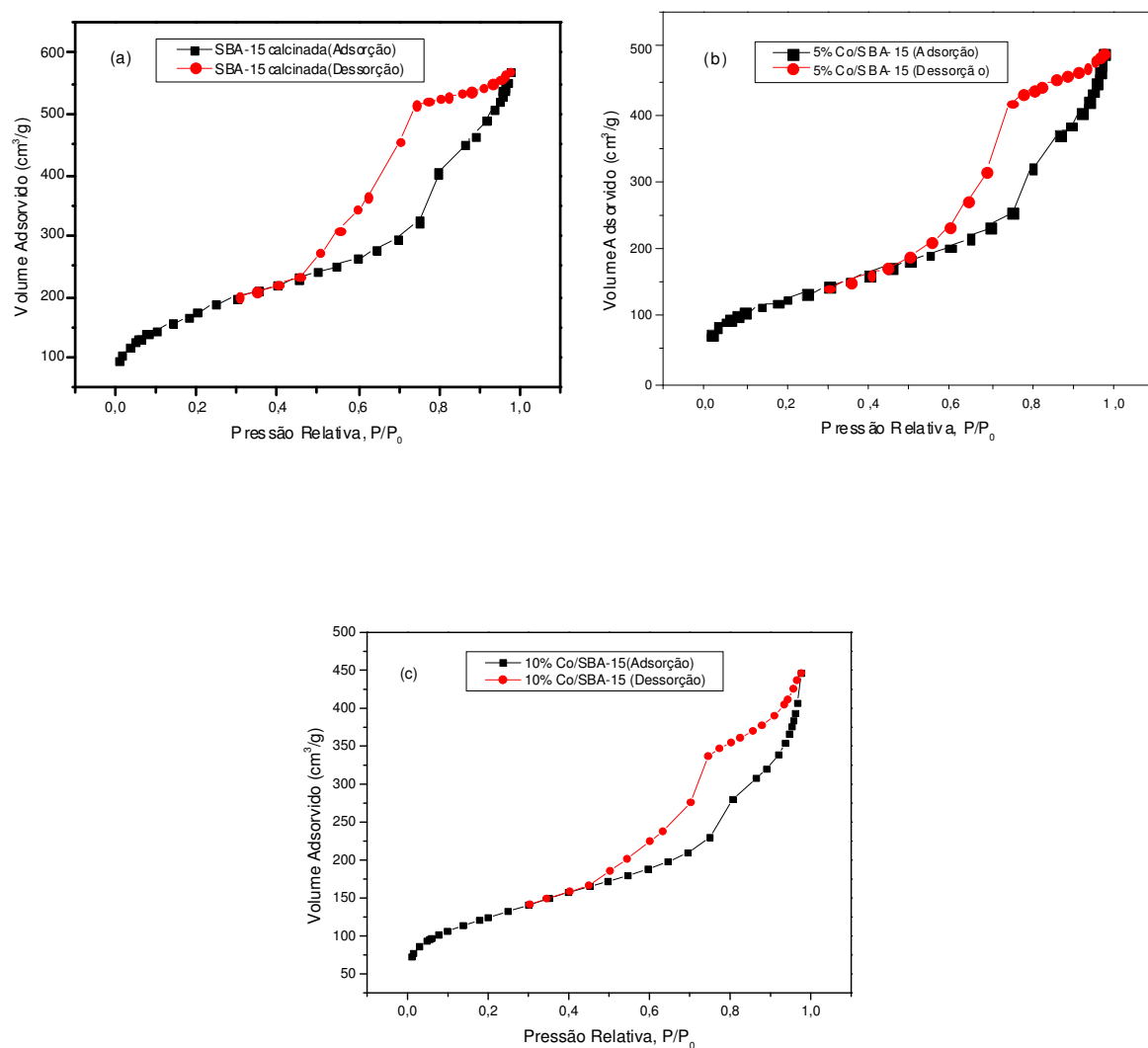


Figura 2. Isotermas de adsorção-dessorção das amostras: (a) SBA-15; (b) 5% Co/SBA-15; (c) 10% Co/SBA-15.

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 são do Tipo IV, relativas a materiais mesoporosos (11). Duas regiões podem ser distinguidas: a primeira, dada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) corresponde à adsorção de N_2 na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,5 - 1,0$ ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos. As curvas de dessorção para SBA-15 calcinada (Figura 2(a)), 5% Co/SBA-15 (Figura 2(b)) e 10% Co/SBA-15 (Figura 2(c)) apresentaram *loop* de histerese do tipo H_2 a pressões parciais (P/P_0) entre 0,5 – 1,0. Verifica-se que a impregnação do Co sobre o suporte não modifica o *loop* de histerese, mostrando que a incorporação do metal sobre suporte foi homogêneo.

A Tabela 2 fornece informações sobre a análise textural das amostras. Verificou-se que os valores de área superficial (SBET) e de volume de microporos foram reduzidos, uma vez que o cobalto foi impregnado. Um dos principais motivos desta diminuição é o bloqueio de poros do suporte pelos óxidos de cobalto formado pela decomposição dos sais impregnados (12).

Tabela 2. Análise textural das amostras SBA-15 e 5% Co/SBA-15.

Componentes	S_{BET} (m ² /g)	$V_{\text{P}}^{\text{micro}}$ (cm ³ /g)	$V_{\text{P}}^{\text{meso}}$ (cm ³ /g)	$V_{\text{P}}^{\text{total}}$ (cm ³ /g)
SBA-15 calcínada	621	0,09	0,88	0,98
5% Co/SBA-15	450	0,02	0,76	0,78
10%Co/SBA-15	441	0,06	0,69	0,75

Conclusões

O processo de síntese hidrotérmica da peneira molecular SBA-15 mostrou-se satisfatório indicado através dos padrões de difração de raio-x.

A peneira molecular SBA-15, após a impregnação do Cobalto, os picos $2\theta = 2,45$ correspondente a fase hexagonal foram mantidos.

Diante dos resultados de adsorção física de N₂, as isotermas de adsorção – dessorção as amostras foram do tipo IV com histerese do tipo H2 correspondente a materiais porosos. Os valores de área superficial específica (SBET) e de volume de total de poros (VPtotal) foram reduzidos com a impregnação do cobalto.

Agradecimentos

Ao Programa de Recurso Humanos PRH-25/ANP.

Referências Bibliográficas

1. G. Chandrasekar; K.-S. You; J.-W. Ahn; W.-S. Ahn. Microporous Mesoporous Mater. **2008**, 111, 455.
2. E. Zhao; J. Feng; Q. Huo; J. Feng; G.H. Chmelka; B.F. Stucky; G.D.J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120, 6024.
3. S. Zhu; H. Zhou; M. Hibino; I. Honma; M. Ichihara. Mater.Chem. Phys. **2004**, 88, 202
4. P. Shah; V. Ramaswamy. Microporous Mesoporous Mater. **2008**, 114, 270
5. T. Yanagisawa; T. Shimizu; K. Kuroda; C. Kato Chem.Soc. **1990** 63, 988.
6. E. You. Synthesis and Adsorption Studies of the Micro-Mesoporous Material SBA-15, Tese de Doutorado, University of Massachusetts Amherst, 2007
7. A. Sousa. Materiais Mesoporosos Ordenados aplicados como sistemas para liberação controlada de drogas. Belo Horizonte, Dissertação de mestrado, CDTN, 2006
8. K. C. Souza. Síntese e Caracterização de Nanocompósitos de Sílica Mesoporosa com Partículas Magnéticas para Dispositivos de Liberação Controlada de Fármacos, Dissertação de mestrado, CDTN, 2007

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

9. M.C.A. Fantini; J.R. Matos; L.C.C. Silva; L.P.Mercuri; G.O. Chiereci; M. Jaroniec. In Jornadas SAM/CONAMET/simposio matéria **2003**.
10. S.A. Quintella; D.S. Silva; A.S. Araújo; N.M.P.S. Ricardo; J.M.F. Barros; L.C.L.F. Araújo. In 17 CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, **2006**.
11. G. Leofanti; M. Padovan; G. Tozzola; B. Venturelli Catalysis Today, **1998**, 41, 207.
12. B. V. Sousa. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, **2009**.