

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Obtenção e caracterização de catalisadores Co/SBA-15 destinados a síntese de Fischer-Tropsch

AUTORES:

Ângela da Costa Nogueira¹, Jocielys J. Rodrigues², Liliane A. Lima³, Meiry G. F. Rodrigues⁴

INSTITUIÇÃO:

^{1,2,3,4} Universidade Federal de Campina Grande/Centro de Ciências e Tecnologia/Unidade Acadêmica de Engenharia Química/Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais

Obtenção e caracterização de catalisadores Co/SBA-15 destinados a síntese de Fischer-Tropsch

Abstract

In this study catalysts Co/SBA-15 were prepared for Fischer-Tropsch Synthesis. SBA-15 samples were synthesized under acidic conditions using triblock copolymer Pluronic as a template and tetraethyl orthosilicate as a silica source. The molar composition was: 1.0 TEOS: 0017 P123: 8.14 HCl: 168 H₂O. Co/SBA-15 catalysts with different cobalt loading (15 wt.%) were prepared by wetness impregnation of relative SBA-15 with the desired amount of aqueous cobalt nitrate. The obtained catalyst were characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption and temperature-programmed reduction (H₂-TPR). After impregnation of Co the XRD profiles were almost unchanged and exhibited the high diffraction peaks of SBA-15 at low angles. The analysis of nitrogen adsorption-desorption was observed that the values of specific surface area decreased as the concentration of metal impregnated increased. And by the TPR analysis verified that the reduction of cobalt oxide species.

Introdução

Atualmente, as escassas reservas de petróleo e reservas abundantes de carvão e gás natural têm chamado a atenção para a tecnologia *Gas to liquid* (GTL) (PRIETO et al., 2009; GONZALEZ et al., 2009; CHEN et al., 2011). A tecnologia GTL (*Gas to Liquid*), que permite a obtenção de derivados de petróleo diretamente do gás natural, tem chamado a atenção devido à escassez do petróleo e abundantes reservas de gás natural. A etapa intermediária deste processo é conhecida como Síntese de Fischer-Tropsch e consiste na hidrogenação do monóxido de carbono, utilizando-se catalisadores metálicos, dependendo do produto desejado. No caso de hidrocarbonetos com cadeias moleculares longas, o metal mais utilizado é o cobalto (XIONG et al., 2010; DIAZ, I.; MAYORAL, A, 2011; FEIO et al., 2008; LIRA et al., 2008).

Entretanto, para uma maior seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa, produzindo o mínimo de metano e utilizando-se a menor quantidade possível de metal, os catalisadores devem apresentar uma boa dispersão metálica, o que poderia ser alcançado utilizando-se peneiras moleculares como suporte (REZA, M. M. A.; JAFAR, S. S. M.; AJAY, K. D, 2009; DALAI, A. K.; DAVIS, B. H, 2008). Estes materiais apresentam seletividade quanto à forma e propriedades ácidas que podem facilmente influenciar a seletividade e a atividade de hidrogenação do Co, a restrição geométrica que é típica das peneiras moleculares favorece a formação de partículas metálicas em escala nanométrica (TAVASOLI et al., 2008; SUN et al., 2011). Além disso, a formação de partículas pequenas também pode ser associada às propriedades ácido-básicas. As interações eletrônicas destas partículas com as cargas da peneira molecular favorecem uma boa dispersão e a seletividade ao produto desejado pode ser melhorada, levando-se em consideração as moléculas que apresentarem um tamanho maior que a abertura dos poros das peneiras moleculares pode ser excluída (XIONG et al., 2008; SHAN, Y.; LIEW, K.; LI, J et al., 2008).

Desta forma, este trabalho teve como objetivo sintetizar catalisadores de cobalto, com teor metálico nominal de 15%, em massa, suportados na peneira molecular SBA-15, a fim de verificar o efeito deste suporte na Síntese de Fischer-Tropsch. As amostras obtidas foram caracterizadas por Difração de Raios X, Adsorção-Dessorção de N₂ e Redução a Temperatura Programada.

Metodologia

Síntese da Peneira molecular de SBA-15

A síntese da SBA-15 seguiu o procedimento descrito por Zhao (13): formou-se inicialmente uma solução de ácido clorídrico (2M), sob agitação mecânica e aquecimento até 35°C dissolveu 2g de P123, em 15g de água e 60g de HCl com composição molar: 1.0 TEOS: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H₂O. Ainda sob agitação adicionou-se 4,25 g de TEOS e 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, em uma mufla na temperatura de 550 °C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por 24 horas.

Preparação do catalisador Co/SBA-15

O catalisador a base de Co foi preparado a partir do processo de dispersão do cobalto na peneira molecular SBA-15 por impregnação úmida utilizando solução de 0,1 M de (Co(NO₃)₂.6H₂O) (Vetec®). Para tal finalidade, 5,0 g do suporte foi posto em contato com um volume necessário da solução de (Co(NO₃)₂.6H₂O) com teor de 15% do metal empregado, sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. O material obtido foi submetido a um processo de secagem em uma estufa a 100 °C por um período de 24 h. Após este período o sólido foi submetido ao processo de calcinação, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min, 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.

Caracterização

Difração de Raios X (DRX)

As propriedades físicas das amostras obtidas foram determinadas por meio de difração de raios X utilizando o aparelho Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min com ângulo 2 θ percorrido de 0,5° a 10° e 20° a 80°.

Adsorção de Nitrogênio (Método de BET)

Na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196°C utilizou-se um aparelho ASAP 2020 da Micromeritics.

Redução a Temperatura Programada (RTP)

Os experimentos de TPR foram realizados num equipamento ChemiSorb 2720, *PulseChemisorption System*, Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica (DCT), reator de quartzo e sistema de alimentação de gases.

Procedimento: Pré-tratamento oxidativo inicial da amostra (cerca de 20 mg), a 350°C sob fluxo de ar sintético (30 mL.min⁻¹) por 1h, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Em seguida a amostra é resfriada até temperatura ambiente, e submetida à mistura redutora, 10,08% mol/mol H₂/Ar (White Martins) a uma vazão de 25mL.min⁻¹ e aquecida até 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. O consumo de hidrogênio foi monitorado pelo sinal gerado no DCT, utilizando o software Chemisoft TPx.

Resultados e Discussão

Os padrões de DRX das amostras: peneira molecular SBA-15 e o catalisador 15% Co/SBA-15, estão apresentados nas Figuras 1 e 2.

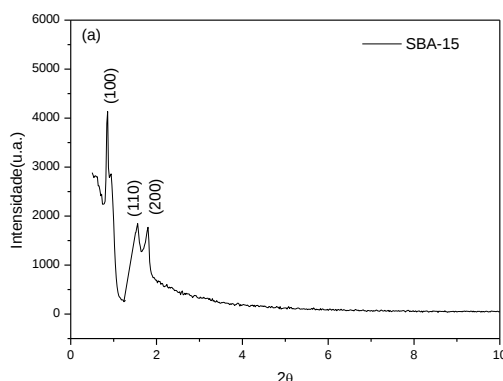


Figura 1. Difratograma de Raios X da peneira molecular SBA-15.

A estrutura hexagonal ordenada da peneira molecular mesoporosa SBA-15 usada como suporte foi verificada através do DRX (Figura 1) conforme a literatura (ZHAO, et al., 1998). Verifica-se a presença de três picos principais de difração, referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (110), (200), (210).

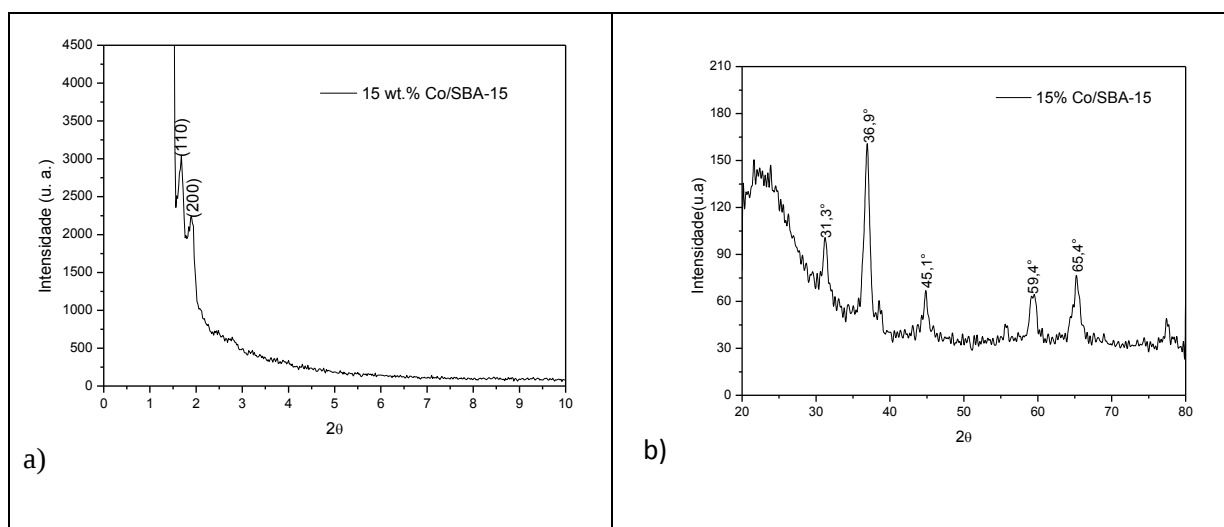


Figura 2. Difratogramas de Raios X do catalisador 15 % Co/SBA-15, após o processo de impregnação e calcinação (a) 2θ - 1,5 a 10° (b) 2θ - 20 a 80° .

A impregnação e o tratamento térmico (calcinação), que o catalisador Co/SBA-15 foi submetido não modificou a propriedade estrutural do suporte mesoporoso, conforme verificado por DRX Figuras 2.

O catalisador preparado a partir do precursor nitrato de cobalto mostrou as reflexões características do Co_3O_4 . (TIERNAM, M. J.; BARNES, P. A.; PARKES, G. M. B, 1999).

Com auxílio da biblioteca do ICDD-JCPDS (International Centre for Diffraction Data) foi identificado a presença de picos indicando a formação de espécies de mistura de óxidos Co_2O_3 e Co_3O_4 no catalisador 15 % Co/SBA-15. Os picos identificados baseados no ICDD-JCPDS foram: Co_2O_3 (31,3; 36,9) e Co_3O_4 (2θ = 45,1; 59,4; 65,4).

As propriedades texturais obtidas por adsorção de N₂ da peneira molecular SBA-15 e o catalisador suportado com cobalto suportado são dados na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades texturais dos catalisadores.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	VP _{total} (cm ³ /g)	e (nm)
SBA-15	621	0,98	8
15%Co/SBA-15	418	0,79	-

Por meio da combinação das técnicas (DRX e Adsorção de BET) pode-se calcular a espessura da parede (BECK, et al., 1992).

A área específica e volume total de poros da peneira molecular SBA-15 calcinada (621 m²/g e 0,98 cm³/g, respectivamente) são típicos para a SBA-15 sintetizada em condições similares (WANG, Y.; CHEN, J.; FANG, K, 2007).

Ambos, a área e o volume total diminuíram, significativamente, com o catalisador impregnado com cobalto. Isto pode ter ocorrido devido ao bloqueio dos poros da peneira molecular SBA-15 pela aglomeração do óxido de cobalto e/ou colapso parcial da estrutura mesoporosa (MARTÍNEZ, et al., 2003).

A Figura 3 apresenta as isotermas de adsorção-desorção de N₂ a -196 °C referente às amostras SBA-15 e 15% Co/SBA-15.

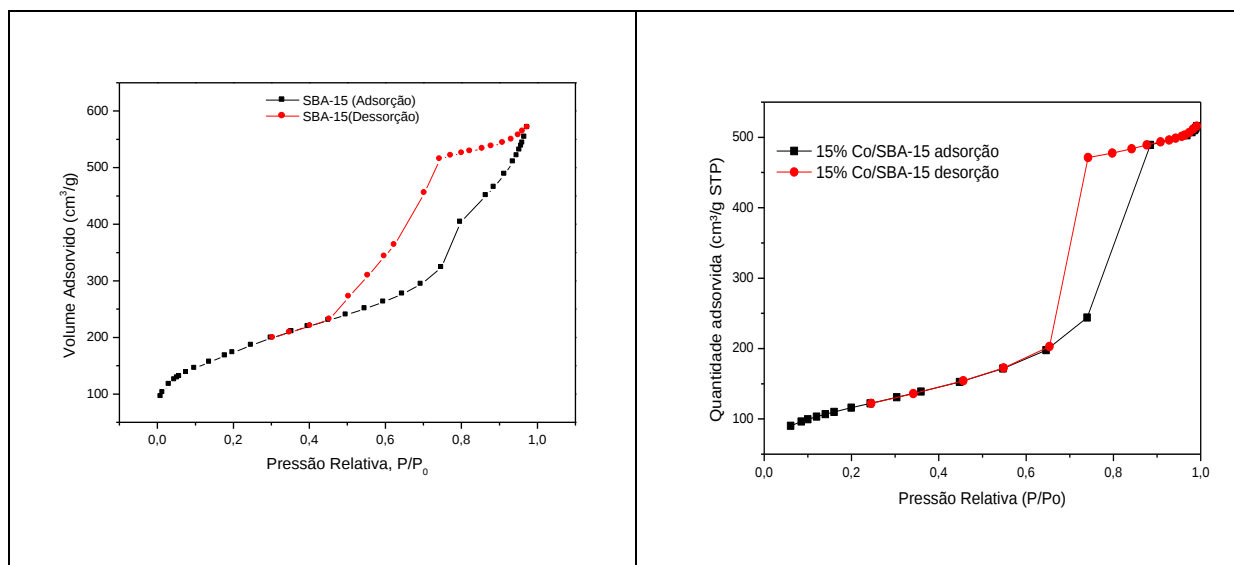


Figura 3. Isotermas de adsorção-desorção de N₂ a -196°C das amostras: a) SBA-15 calcinada e b) catalisador 15 % Co/SBA-15.

A isoterma de adsorção para a peneira molecular SBA-15 apresentou uma inflexão a uma pressão relativa no intervalo entre 0,7 - 0,8 (Figura 3) indicativo de um material SBA-15 de boa qualidade com mesoporos uniformes (KHODAKOV, et al., 2002).

O perfil de TPR do catalisador (15% Co/SBA-15) está mostrado na Figura 4.

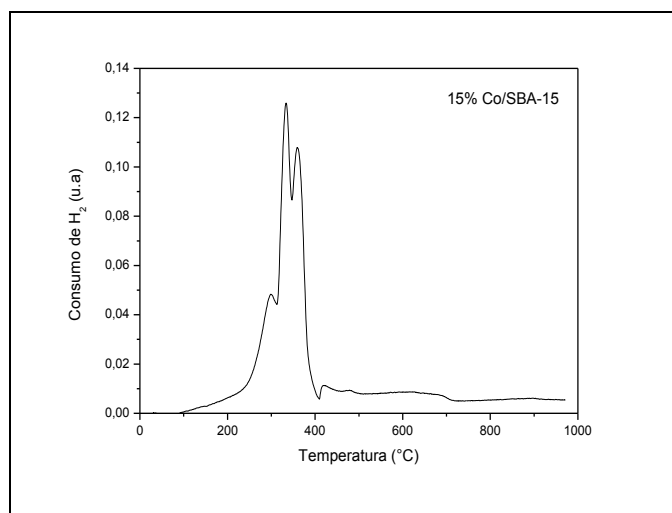


Figura 4. Perfis de RTP do catalisador 15% Co/SBA-15.

Para o catalisador, observam-se três picos de redução localizados aproximadamente em 290, 340 e 380, os quais podem ser atribuídos à redução em duas fases $\text{Co}_3\text{O}_4 \Rightarrow \text{CoO} \Rightarrow \text{Co}^0$ (LI, et al., 2006)

Conclusões

Os padrões de difração de raios X apresentaram picos característicos da estrutura SBA-15, evidenciando que após a impregnação com cobalto e calcinação a estrutura peneira molecular foi preservada.

O perfil de RTP do catalisador (15% Co/SBA-15) permitiu verificar a presença de picos distintos que pode ser causada pela dispersão do cobalto, o tamanho de partículas e a interação entre a peneira molecular mesoporosa SBA-15 e as espécies do óxido de cobalto.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro prestado pelas agências de fomento CAPES e a ANP/PRH-25. Agradecem também a Petrobras.

Referências Bibliográficas

1. PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; MURCIANO, R.; ARRIBAS, M. A. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures: Applied Catalysis A: General vol. 367 p. 146–156. 2009.
2. GONZALEZ, O.; PEREZ, H.; NAVARRO, P.; ALMEIDA, L.C.; PACHECO, J.G.; MONTES, M. Catalysis Today vol. 148 p. 140–147, 2009.
3. CHEN, G.; GUI, C.; HUANG, Z.; YUAN, G.; chemical engineering research and design vol. 89 p 249–253. 2011.
4. XIONG, K.; LI, J.; LIEW, K.; ZHAN, X. Applied Catalysis A: General vol.389 p.173–178, 2010.

5. DIAZ, I.; MAYORAL, A. *Micron* vol. 42 p. 512–527, 2011.
6. FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; MATTOS, L. V.; ZANCHET, D.; NORONHA, F. B.; BUENO, J. M. C. *Applied Catalysis A: General*. v.348, p.183-192. 2008.
7. LIRA, E.; LOPEZ, C. M.; OROPEZA, F.; BARTOLINI, M.; ALVAREZ, J.; GOLDWASSER, M.; LINARES, F. L.; LAMONIER, J. F.; ZURITA, M. J. P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v.281, p.146-153. 2008.
8. REZA, M. M. A.; JAFAR, S. S. M.; AJAY, K. D., *Fuel Processing Technology*. v.90, p.849-856, 2009.
9. DALAI, A. K.; DAVIS, B. H. *Applied Catalysis A: General*. v.348, p.1-15, 2008.
10. TAVASOLI, A.; SADAGIANI, K.; KHORASHE, F.; SEIFKORDI A. A.; ROHANI A. A.; NAKHAEIPOUR, A. *Fuel Processing Technology*. v.89, p.491-498, 2008.
11. SUN, B.; QIAO, M.; FAN, K.; ULRICH, J.; TAO, F. *Chen Cat. Chem*. v.3, p.542- 550, 2011.
12. XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K., LI, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v.295, p.68–76, 2008.
13. SHAN, Y.; LIEW, K.; LI, J., *Chin J. Catal*. vol. 30, p. 1091–1095 2009.
14. ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY G.D. *J. Am. Chem. Soc*. vol.120, p.6024-603, 1998.
15. TIERNAM, M. J; BARNES, P. A.; PARKES, G. M. B. *J. Phys. Chem*. vol.103, p. 338-345, 1999.
16. BECK, J. S.; VARTULI, J.C.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M.E.; KRESGE, C.T.; SCHMIDT K. D.; CHU, C.T.W.; OLSON, D.H.; SHEPPARD, E.W.; MCCULLEN, S.B.; HIGGINS, J.B.; SCHLENKER, J.L. *J. Am. Chem. Soc*. vol. 114, p.10834, 1992.
17. WANG, Y.; CHEN, J.; FANG, K.; SUN, Y. *Studies Surface in Science*. vol. 167, p.103-109, 2007.
18. MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ, C.; MÁRQUEZ, F.; DÍAZ, I. *Journal of Catalysis*. vol. 220, p.486–499, 2003.
19. ANDREI, Y.; KHODAKOV, A. G.; RAFEH, B.; VLADIMIR, L. Z. *Journal of Catalysis*. vol. 206, p.230–241, 2002.
20. LI, H.; WANG, S.; LING, F.; LI, J.; *Mol. Catal*. Vol. 244 p.33, 2006.