

COMPARAÇÃO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE INCORPORAÇÃO DO ÓXIDO DE COBALTO NA PENEIRA MOLECULAR SBA-15

F.O. COSTA¹, J.S. ALBUQUERQUE¹, B. V. de SOUSA¹

¹Universidade Federal de Campina Grande, Unidade Acadêmica de Engenharia Química.

E-mail para contato: francielecostapb@gmail.com

Os catalisadores de cobalto são muito utilizados em reações catalíticas por apresentarem alta atividade, seletividade a hidrocarbonetos pesados e resistência à desativação. A estrutura desses catalisadores é controlada pelas propriedades do suporte e pelo método de preparação e interação do metal com o mesmo. Este trabalho teve por objetivo avaliar a técnica de impregnação mais adequada para incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-15, visando à obtenção de um catalisador mais ativo e seletivo em reações catalíticas do tipo Fischer-Tropsch. A incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-15 foi realizada através da impregnação por saturação de volume de poros e por via úmida. A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que a impregnação por saturação de volume de poros é a mais adequada para incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-15, devido à presença de partículas menores e uma maior área de superfície específica.

Palavras Chave: Cobalto, SBA-15, Impregnação.

1. INTRODUÇÃO

Os catalisadores para Fischer-Tropsch são normalmente constituídos de duas partes: uma fase ativa, geralmente um metal com propriedades hidrogenantes, tais como rutênio, ferro, cobalto, etc. depositados sobre outra fase

que é denominada de suporte, sendo que os mais utilizados são os óxidos de Si, Al, Zr, Mg e Ti ⁽¹⁾.

Os catalisadores utilizados na reação de Fischer-Tropsch à base de cobalto têm recebido uma maior atenção por apresentarem baixo custo, alta atividade, seletividade e estabilidade para converter gás de síntese em parafinas com elevado peso molecular e com pouca formação de CO₂ ou álcoois.

Para realizar a incorporação do cobalto é necessário um suporte catalítico poroso que tenha uma boa estabilidade térmica e mecânica durante o decorrer da reação. Adicionalmente, a natureza química do suporte determina a redutibilidade do óxido de cobalto para formação de partículas metálicas ⁽²⁾.

Dentro da família SBA de materiais, a peneira molecular SBA-15 vem recebendo maior atenção da comunidade científica em decorrência da sua estrutura mesoporosa unidirecional, seu elevado diâmetro médio de poros e da sua grande estabilidade térmica e hidrotérmica ⁽³⁾. Os seus mesoporos, ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, possibilitam o alojamento ou a difusão de grandes moléculas o que confere a este material uma grande potencialidade na catálise ⁽⁴⁻⁵⁾.

Como os sítios metálicos de cobalto (Co⁰) são as espécies ativas no suporte catalítico, pesquisas atuais estão voltadas a preparar catalisadores com melhores dispersões de metal. Nesse sentido, vias de preparação tais como deposição - precipitação homogênea ⁽⁶⁾ adsorção eletrostática de complexos de cobalto ⁽⁷⁾, procedimentos mistos de sol-gel ⁽⁸⁾, síntese a partir de compostos organometálicos ou deposição em fase vapor estão sendo utilizadas para preparar catalisadores com melhores dispersões do metal. Após esta etapa, o catalisador é seco, calcinado e submetido à ativação com fluxo de hidrogênio para gerar a fase metálica ativa. Desse modo, as inter-relações entre a composição do catalisador e as condições de preparação determinam a atividade e seletividade para um dado conjunto de parâmetros reacionais ou de processo ⁽⁹⁾.

A técnica mais utilizada para sintetizar catalisadores incorporados com cobalto é a impregnação, metodologia que consiste em colocar em contato com um suporte sólido um volume de solução contendo o precursor de fase ativa, que,

num passo subsequente, é seco para remover o solvente absorvido ⁽¹⁰⁾. Dois métodos de contato podem ser distinguidos, dependendo da quantidade da solução utilizada. A impregnação por via úmida, envolve o uso de um excesso de solução com respeito ao volume do poro do suporte ⁽¹¹⁾ e a comumente utilizada, a impregnação por saturação de volume de poros, que leva em consideração a umidade incipiente (incipientwetnessimpregnation) ⁽¹²⁾, ou seja, até a saturação de volume de poros do suporte empregando dissoluções aquosas de sais solúveis (comumente nitratos) dos componentes metálicos que deverão ser suportados. A dissolução dos precursores metálicos penetra na estrutura porosa do suporte mediante forças capilares, de modo que o volume de dissolução utilizada não supere o volume de saturação dos poros do suporte, minimizando-se a deposição dos precursores metálicos na superfície externa das partículas do catalisador. Um tratamento posterior de secagem retira o dissolvente e deposita os precursores metálicos no interior dos poros do suporte. Seguidamente, eles se decompõem em seus correspondentes óxidos, tipicamente mediante um tratamento térmico denominado calcinação ⁽¹³⁾.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a técnica de impregnação mais adequada para incorporação do óxido de cobalto na peneira molecular SBA-15, visando à obtenção de um catalisador mais ativo e seletivo em reações catalíticas do tipo Fischer-Tropsch.

2. METODOLOGIA

Síntese da peneira molecular SBA-15

O suporte utilizado na preparação dos catalisadores foi a peneira molecular SBA-15, sintetizada baseada na metodologia descrita por Costa ⁽¹⁴⁾.

Inicialmente, o copolímero tribloco Pluronic P₁₂₃, o co-solvente etanol (C₂H₆O) e o ácido clorídrico (HCl – 2 mol.L⁻¹), foram misturados à água destilada (H₂O) e agitados até total dissolução do pluronic – P₁₂₃. Posteriormente, a fonte de sílica, TEOS (Si(OC₂H₅)₄(C₈H₂₀O₄Si)), foi gotejada no meio reacional mantendo-se sob agitação contínua até obter-se uma mistura completamente homogênea. Em

seguida, a solução permaneceu sob agitação magnética durante 20 horas a uma temperatura de aproximadamente 35 °C. Ao término das 20 horas, o gel formado foi transferido para autoclaves de inox e levado a uma estufa permanecendo durante 24 horas a aproximadamente 80 °C. Por fim, o material foi resfriado a temperatura ambiente, lavado com água deionizada e seco em estufa a 60 °C, durante 24 horas.

A calcinação da SBA-15 foi realizada em forno de calcinação sob fluxo de ar, da temperatura ambiente até 500 °C com uma rampa de aquecimento de 3 °C.min⁻¹ e com fluxo de 150 mL.gcat⁻¹.min⁻¹, permanecendo nestas condições por 6 horas. Após a obtenção do suporte SBA-15 calcinado, impregnou-se o óxido de cobalto. A incorporação do óxido de cobalto, teor de 20% (em peso), na peneira molecular SBA-15 seguiu duas técnicas diferentes, impregnação por saturação de volume de poros ou via seca e impregnação por via úmida.

Impregnação pelo método de via úmida

Na impregnação por via úmida, a peneira molecular SBA-15 foi impregnada utilizando uma solução de 0,1 mol/L de nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) em contato com uma massa do suporte para se obter um teor nominal de 20% (em peso) de cobalto. Após agitação a temperatura ambiente, a mistura foi seca a 80 °C por 24 horas. Em seguida, o material foi ativado em forno de calcinação com fluxo de ar sendo aquecido até 300 °C, com taxa de 1 °C.min⁻¹ e vazão de 150 mL.gcat⁻¹.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 3 horas. O material obtido nesta etapa foi nomeado de 20Co/SBA-15_VU.

Impregnação por saturação de volume de poros

Na impregnação por saturação de volume de poros, a quantidade do nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) utilizada foi de acordo com a quantidade do volume de poros do suporte obtida pelo método de BET (1

cm³/g). Inicialmente a peneira molecular SBA-15 foi seca a 100 °C durante 12 horas antes da adição do metal. Subsequentemente, o precursor metálico de cobalto foi impregnado utilizando uma solução contendo a quantidade apropriada de cobalto para se obter um teor nominal de 20% (em peso) de cobalto. A impregnação foi efetuada até ao ponto de umidade incipiente (*incipiente wetness*), em seguida o material foi seco à 60 °C durante 24 horas. Em seguida, o material foi ativado em forno de calcinação com fluxo de ar sendo aquecido até 300 °C, com taxa de 1°C.min⁻¹ e vazão de 150 mL.gcat⁻¹.min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 3 horas. O material obtido nesta etapa foi nomeado de 20Co/SBA-15_VS.

Caracterizações

Difratometria de Raio X (DRX)

Os dados foram obtidos através do método do pó, realizado em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000 com radiação CuK α , operando em um tensão de 40 kV, corrente 30 mA, tempo por passo de 0,6 s e amostras varridas de $2\theta = 0,5$ a 10° , e $2\theta = 20$ a 90° .

Adsorção Física de Nitrogênio – (Método BET)

A técnica de BET nos dá a análise textural da amostra, possibilitando a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais extrai-se informações como a área superficial, volume poroso, morfologia e distribuição do tamanho de poros.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir do difratograma da peneira molecular SBA-15 apresentado na Figura 1, pode-se confirmar a obtenção da estrutura hexagonal mesoporosa da mesma. A presença de picos característicos, entre $2\theta = 0,75$ e 1° , é uma peculiaridade do

material com estrutura bem definida. O pico com elevada intensidade, atribuída à linha de reflexão do plano (1 0 0) e outros com menores intensidade atribuídos à reflexões dos planos (1 1 0) e (2 0 0), são descritos pelos pesquisadores da Universidade de Santa Barbara como característicos da estrutura hexagonal da peneira molecular SBA-15 ⁽¹⁵⁾.

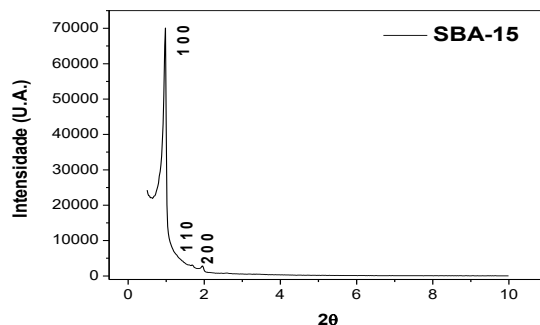


Figura 1. Difratometria de raios-X da peneira molecular SBA-15.

A Figura 2 apresenta os difratogramas do suporte SBA-15 impregnado com 20% de cobalto (em peso) através do método de impregnação por saturação de volume de poros (via seca) e por via úmida.

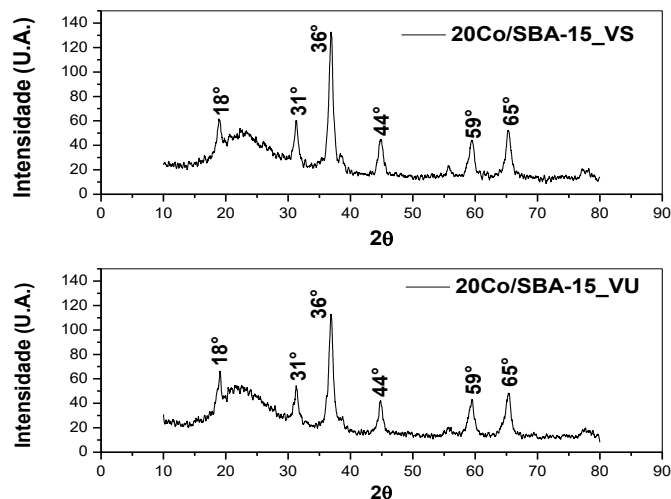


Figura 2. Difratometria de raios-X dos materiais 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU.

Por meio dos difratogramas apresentados na Figura 2 pode-se observar a presença de picos que indicam a formação de espécies Co_3O_4 nos materiais 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU, identificados através das fichas PCPDFWIN. A presença de picos a 18° , 31° , 36° , 44° , 59° e 65° (Ângulos 2θ) indica que as espécies de cobalto após a calcinação foram principalmente na forma de espinela de Co_3O_4 . O tamanho do cristalito foi calculado a partir dos difratogramas na Figura 2 utilizando o programa Cristalito versão 1.0.0 Beta. Obtendo-se um tamanho médio de cristalito de 11,32 nm para amostra 20Co/SBA-15_VS e 21,58 nm para amostra 20Co/SBA-15_VU.

A Figura 3 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção da peneira molecular SBA-15 utilizada como suporte para os catalisadores do tipo Co/SBA-15.

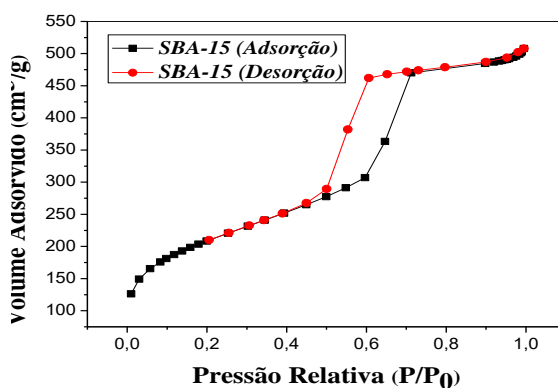


Figura 3. Isotermas de Adsorção-dessorção do suporte SBA-15.

Na Figura 3 pode-se observar uma isoterma do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer⁽¹⁶⁾ este comportamento é característico de materiais mesoporosos.

Três regiões podem ser distinguidas nessa isoterma: 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 $P/P_0 = 0,4 - 0,8$, ocorre a condensação capilar característica de materiais mesoporosos e a terceira ($P/P_0 > 0,9$), pode ser atribuída a adsorção das multicamadas da superfície externa⁽¹⁷⁾. A curva apresentou “loop” de histerese do tipo H_1 à pressões parciais (P/P_0) entre $0,4 - 0,8$, característica de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a

partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros de tamanhos uniformes que apresentam-se de acordo com a *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry- IUPAC* ⁽¹⁸⁾.

A Figura 4 apresenta a isoterma de adsorção dos catalisadores 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU.

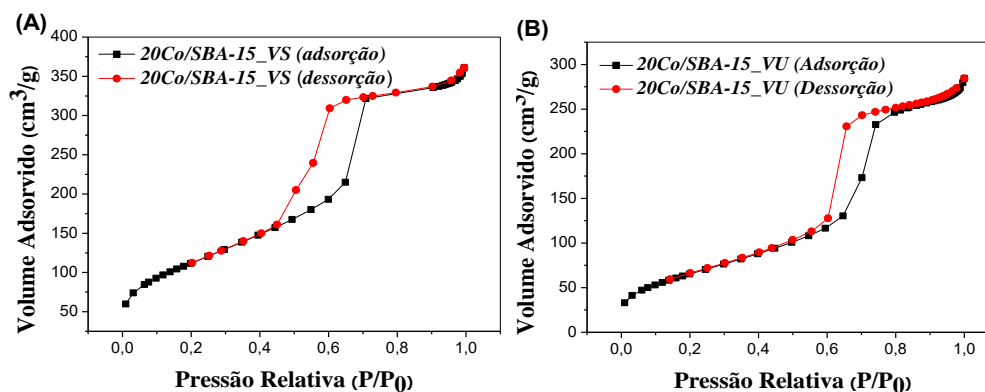


Figura 4. Isothermas de Adsorção-dessorção dos catalisadores (A) 20Co/SBA-15_VS e (B) 20Co/SBA-15_VU.

As isothermas de adsorção/dessorção para os catalisadores 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU apresentaram perfil do tipo IV. As três regiões mostradas referem-se as mesmas etapas descritas anteriormente para Figura 3.

A Tabela 2 apresenta a análise textural da peneira molecular SBA-15 e dos catalisadores 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU, os resultados foram calculados a partir das isothermas, do diâmetro e volume de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET.

Tabela 2. Análise textural da peneira molecular SBA-15 e dos catalisadores 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU.

Suporte e Catalisador	S_{BET} m²/g	S_{EXT} m²/g	D_p Ads (nm)	D_p Des (nm)
SBA-15	744,73	593,22	5,02	4,62
20Co/SBA-15_VS	409,53	422,48	5,23	4,65
20Co/SBA-15_VU	242,23	270,31	6,44	5,70

Verificou-se para a peneira molecular SBA-15 um valor de área externa menor do que o de área superficial específica, apontando a natureza porosa do material e sugerindo a presença de mesoporos. Observa-se ainda que os valores de área superficial específica (S_{BET}) reduz em 45% para amostra 20Co/SBA-15_VS e 68% para amostra 20Co/SBA-15_VU após a incorporação do cobalto com a mesma percentagem. Um dos motivos principais desta diminuição é o bloqueio de poros do suporte pelo óxido de cobalto (Co_3O_4) formado pela decomposição dos sais impregnados ⁽¹⁹⁻²⁰⁾. A baixa área de superfície específica do catalisador 20Co/SBA-15_VU pode ser atribuída a formação de aglomerados de partículas na superfície do catalisador, o que pode torná-lo menos ativo em qualquer reação catalítica. Verifica-se ainda, que esses aglomerados de partículas na superfície aumentou o diâmetro de poro desse catalisador.

4. CONCLUSÃO

Diante do difratograma obtido para a peneira molecular SBA-15 confirmou-se a obtenção da peneira molecular com a fase mesoporosa SBA-15 bem organizada. Assim como, os catalisadores 20Co/SBA-15_VS e 20Co/SBA-15_VU mostraram a presença de picos que indicam a formação de espécies de óxido de cobalto principalmente na forma de espinela de Co_3O_4 . Através do método BET foi observado uma leve diminuição da área específica da peneira molecular SBA-15 após o processo de incorporação por saturação de volume de poros, enquanto a amostra impregnada por via úmida apresentou uma elevada diminuição. Logo, pode-se dizer que o melhor método para impregnação do óxido de cobalto é a saturação de volume de poros.

REFERÊNCIAS

1 – FARIAS, F. E. M. Produção de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores bimetálicos de Fe/Co dopados com K e Cu. 2012, 28p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de

Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará.

2 - CARBALLO, J. M. G. Diseño de catalizadores de rutenio para la síntesis Fischer-Tropsch. 2012, 64p. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Facultad de Ciencias. Departamento de Química Física Aplicada. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, Espanha.

3 - LUZ Jr. G. E.; MELO, A. C. R.; LIMA, S.H.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES Jr. V. Desidratação de etanol sobre material nano estruturado do tipo LaSBA-15. J. Quim. Nova, v. 33, p. 1646-1648, 2010.

4 - DAO, L.; GUOPING, C.; XINGYI, W. Incorporation of lanthanum into SBA-15 and its catalytic activity in trichloroethylene combustion. J. of Rare Earth, v. 26, p. 717-721, 2008.

5 - FORNÉS, V.; LÓPEZ, C.; LÓPEZ, H. H.; MARTÍNEZ, A. Catalytic performance of mesoporousVOx/SBA-15 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde. App. Catal. A: General, v. 249, p. 345-354, 2003.

6 - BEZEMER, G. L.; RADSTAKE, P. B.; KOOT, V.; VAN DILLEN, A. J.; GEUS, J. W.; JONG, K. P. J. Preparation of Fischer-Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition-precipitation. J. Catal. v. 237, p. 291, 2006.

7 - D'SOUZA, L.; REGALBUTO, J. R.; MILLER, J. T. J. Preparation of carbon supported cobalt by electrostatic adsorption of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. J. Catal. v. 254 p. 157, 2008.

8 - OKABE, K.; LI, X.; WEI, M.; ARAKAWA, H. Fischer-Tropsch synthesis over Co-SiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method. Catal. Today, v. 89, p. 431, 2004.

9 - ADESINA, A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs. Appl. Catalysis A: General, v.138, p. 345-367, 1996.

- 10- CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catal.Today*, v. 77, p. 299-314, 2003.
- 11 - LEE, S.-Y.; ARIS, R. Theoretical and Experimental Aspects of Catalyst Impregnation. *Catal.Rev. Sci. Eng.* v. 27, p. 207, 1985.
- 12 - PINNA, F. Supported metal catalysts preparation. *Catalysis Today*, vol. 41, p. 129- 137, 1998.
- 13 - GONZÁLEZ, G. P. Requerimientos físico-químicos y estructurales en catalizadores avanzados para la conversión de gas de síntesis. 2010, 27p. Tese (Doutorado em Ciências Químicas) - Departamento de Química. Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, Espanha.
- 14 - COSTA, F. O.; MISAEL, C. G. M.; SILVA, A. M.; SOUSA, B. V. Textural analysis of SBA-15 molecular sieves using ethanol as co-solvent. *Adsorption*, v. 21, p. 671 - 676, 2015.
- 15 - ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society*, v.120, p.6024-6036, 1998.
- 16 - BRUNAUER, S. *The Adsorption of Gases and Vapors*. Oxford: University Press, 1945.
- 17 - SOUSA, B.V. Desenvolvimento de catalisadores (Co/MCM-41) destinados a reação de Fischer-Tropsch. 2009, 163p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Programa de recursos humanos da agência nacional do petróleo (PRH-25) para setor de petróleo e gás, PRH-ANP/MCT, Campina Grande – PB.

18 - SING, K. S. W., et. al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v.57, p. 603-619, 1985.

19 - SILVA, A. O. S. Síntese e Caracterização de catalisadores de Ferro e Cobalto suportados nas zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos. 2004, 203p. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

20 - MOHAMED, M. M.; ALI, I. O.; EISSA, N. A. Effect of thermal treatment on surface and bulk properties of Fe/HZSM-5 zeolites prepared by different methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 87, p. 93-102, 2005.

COMPARISON OF DIFFERENT TECHNIQUES OF COBALT OXIDE OF MERGER IN MOLECULAR SIEVE SBA-15

The cobalt catalysts are widely used in catalytic reactions because they have high activity, selectivity to heavy hydrocarbons and resistance to deactivation. The structure of these catalysts is controlled by the properties of the support and the method of preparation and metal interaction therewith. This work aimed to evaluate the most suitable impregnation technique for incorporation of cobalt oxide in the molecular sieve SBA-15, in order to obtain a more active catalyst and selective catalytic reactions in the Fischer-Tropsch type. The incorporation of cobalt oxide in the SBA-15 molecular sieve was performed by impregnating saturation of pore volume and wet. From the results obtained, it can be said that the impregnation pore volume saturation is more appropriate for incorporation of cobalt oxide in the molecular sieve SBA-15, due to the presence of smaller particles and a higher specific surface area.

Keywords: Cobalt, SBA-15, Impregnating