

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR 20% Co/SBA-15

L. A. Lima; A. C Nogueira; J. J. Rodrigues; M. G. F. Rodrigues
Universidade Federal de Campina Grande Av. Aprício Veloso, 882 -
Bodocongó, CEP 58.109-970, Campina Grande- Brasil
Email: liliandradelima@yahoo.com.br

RESUMO

Utilização de peneiras moleculares mesoporosas como suporte para catalisadores de cobalto tem se mostrado promissora. SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso, com elevada estabilidade térmica e elevado grau de ordenação estrutural, que confere uma característica relevante para o processo catalítico. Preparou-se a peneira molecular SBA-15 com composição molar: 1.0 TEOS: 0.017 P123: 5.7 HCl: 193 H₂O. A deposição do cobalto sobre o suporte SBA-15 foi realizada por meio de impregnação úmida, empregando-se uma solução de 0,1M de Nitrato de Cobalto. Os materiais obtidos foram caracterizados pelas técnicas de Difração de Raios X (DRX), Análise Química por Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Adsorção Física de Nitrogênio (BET). Através do DRX e BET verificou-se a formação da SBA-15, e após a impregnação não houve alteração da estrutura, com o EDX observou-se que o método de impregnação foi eficiente, a amostra apresentou teor de Cobalto próximo ao valor nominal.

Palavras-chaves: SBA-15, Catalisador, Cobalto

INTRODUÇÃO

SBA-15 é uma classe de silicato mesoporoso⁽¹⁾ que foi sintetizado primeiramente por Stucky e colaboradores⁽²⁾, caracterizada pelos poros tubulares uniformes e arranjo de canais ordenados hexagonalmente^(3;4), estabilidade térmica mais elevada em comparação com M41S, elevado grau de ordenação estrutural⁽⁵⁾.

SBA-15 é sintetizado 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⁽²⁾.

A utilização de peneiras moleculares mesoporosas como suporte para catalisadores de cobalto tem se mostrado promissora. Os materiais da família SBA apresentam diâmetros de poros e espessura de paredes maiores que as das MCM's, o que lhes confere uma característica que pode ser relevante para o processo catalítico.

Este trabalho tem como objetivo preparar a peneira molecular SBA-15 e desenvolver catalisadores bifuncionais via impregnação úmida, com teor de cobalto 20%. Foram realizadas diversas caracterizações, tais como: Difração de Raios X, Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) e Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET).

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese da SBA-15

A síntese da SBA-15 seguiu o seguinte procedimento descrito por Zhao⁽¹⁾ e consistiu das seguintes etapas: inicialmente dissolveu 2g de P123 em 15g de água deionizada e 60g de HCl (2M), sob agitação mecânica. Ainda sob agitação 4,25g de TEOS foram adicionados as amostras e permaneceu sob agitação mecânica durante 24 horas na temperatura de 35°C. Após a adição dos reagentes obteve-se uma mistura reacional com pH próximo a 1. Em seguida o material foi levado à estufa para tratamento hidrotérmico à 95°C durante 48 horas. A síntese hidrotérmica foi realizada utilizando-se autoclave em teflon envolvido em uma proteção de aço inoxidável. O material foi retirado da estufa e lavado com uma solução de lavagem de 2% HCl/ETOH e seco a 60°C por 24 horas. O material obtido foi calcinado, em uma mufla, da temperatura ambiente até 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 $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (Vetec®). Para tal finalidade, 5,0g do suporte foi posto em contato com um volume necessário da solução de $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ com teor de metal empregado (20 %), sob agitação contínua a temperatura ambiente, por 30 minutos. O material obtido foi submetido a um processo de secagem 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/g_{cat}.min, temperatura ambiente até 200°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura por 1 h. A seguir, 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) - Os dados coletados foram das amostras utilizando 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 1,000s, com velocidade de varredura de 2°(2 θ)/min, com ângulo 2 θ percorrido de 0,5° a 10° e 0,5 a 80°.

Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) - As composições das amostras foram analisadas em um espectrômetro EDX-700 Shimadzu.

Adsorção Física 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.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o difratograma de raios X da amostra SBA-15.

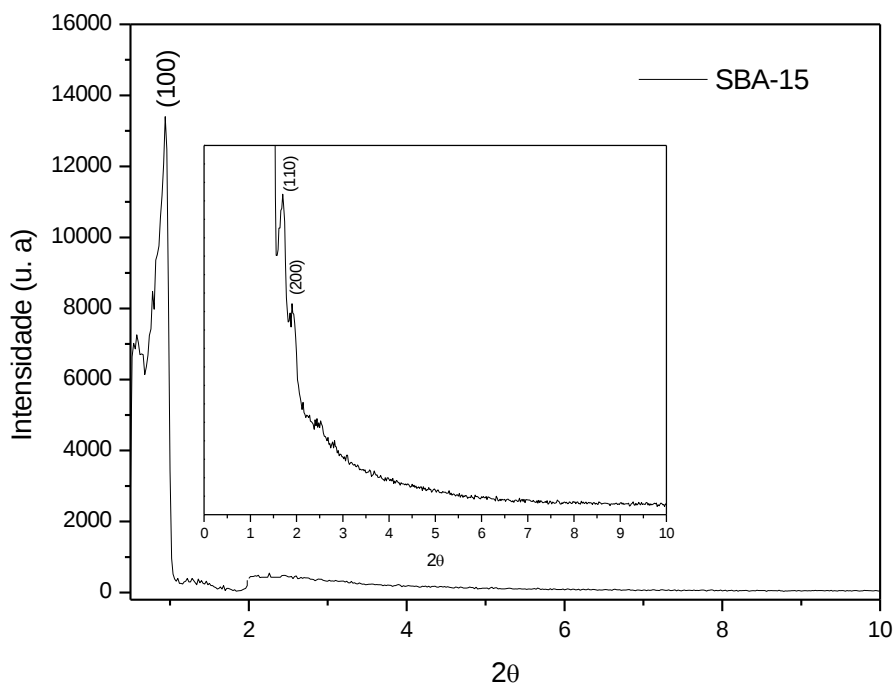


Figura 1 - Difratoograma da amostra SBA-15.

A partir do difratograma apresentado na Figura 1, verifica-se a presença dos picos formados em $2\theta = 0,85^\circ$, $2\theta = 1,68^\circ$ e $2\theta = 1,89^\circ$ referentes aos planos cristalinos, cujos índices de Miller são (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), indicando que foram obtidos materiais de alta qualidade com estrutura hexagonal bem ordenada ⁽⁶⁾. O primeiro pico de difração apresenta uma melhor definição em relação aos dois últimos. De acordo com a literatura ⁽⁷⁾ os picos cujos índices de Miller são (1 0 0) (1 1 0) e (2 0 0), são característicos de uma simetria hexagonal bidimensional $p6mm$, comum a materiais do tipo SBA-15 ⁽⁸⁾.

A Tabela 1 apresenta os valores dos ângulos 2θ suas respectivas distâncias interplanares no plano (h k l) (d_{hkl}) e o parâmetro mesoporoso a_0 para o plano (1 0 0) para a amostra SBA-15.

Tabela 1 - Valores dos ângulos 2θ e suas respectivas distâncias interplanares para a amostra SBA-15.

Amostra	2θ	h k l	$d_{(hkl)}$ (Å)	a_0 (nm)
SBA-15	0,85	1 0 0	103,93	12,00
	1,68	1 1 0	52,58	
	1,89	2 0 0	46,74	

A Figura 2 apresentam os difratogramas de raios-X do catalisador com 20% de cobalto sobre o suporte SBA-15, após o processo de impregnação e calcinação.

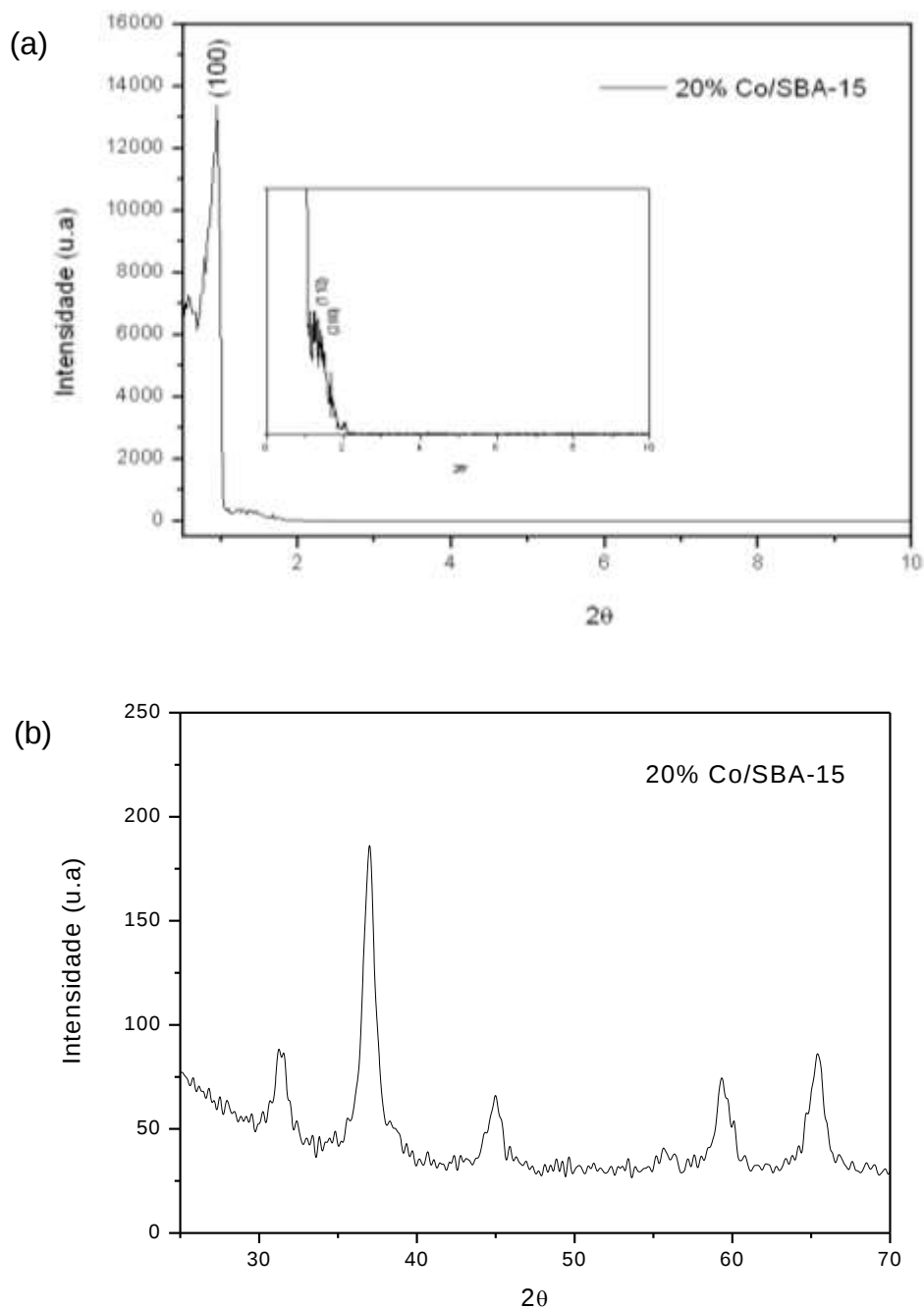


Figura 2 - Difratogramas catalisadores 20% Co/SBA-15 após o processo de impregnação e calcinação.

Na amostra de 20% de cobalto suportado em SBA-15 (Figura 2a), foi observado a presença dos picos de difração, cujos índices de Miller são (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0), indicando que após a impregnação e nova calcinação, não houve alteração da estrutura mesoporosa, mantendo assim o grau de

ordenação. A Figura 2b apresenta o difratograma cujos picos entre $2\theta = 20^\circ$ e 70° , corresponde ao óxido de cobalto formados da decomposição do sal (nitrato de cobalto) sobre a peneira molecular mesoporosa SBA-15, obtidos após o processo de calcinação das amostras impregnadas com o sal precursor $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{(9)}$.

A Tabela 2 apresenta as composições químicas, na forma de óxidos, da amostra SBA-15 e do catalisador com 20% de cobalto sobre o suporte após o processo de impregnação e calcinação.

Tabela 2 - Composição química das amostras SBA-15 e do catalisador com 20% de cobalto sobre o suporte após calcinação.

Componentes	$\text{SiO}_2(\%)$	$\text{Co}_2\text{O}_3(\%)$	Impurezas(%)
SBA-15	99,27	-	0,73
20% Co/SBA-15	70,10	28,30	1,60

É possível observar que as amostras apresentam alto teor de sílica (SiO_2), visto que a peneira molecular possui em sua estrutura apenas sílica. Após o processo de impregnação do cobalto na SBA-15 com teor 20% é possível verificar a sua presença através do teor do óxido de cobalto (Co_2O_3) presente nas amostras.

As Figuras 3 e 4 apresentam as isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a -196°C referente às amostras de SBA-15 e do catalisador 20% Co/SBA-15.

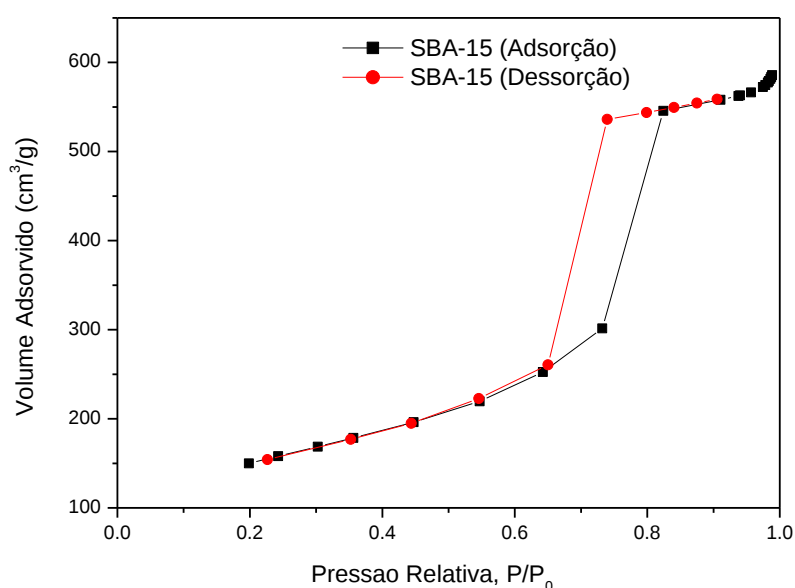


Figura 3 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 da amostra de SBA-15.

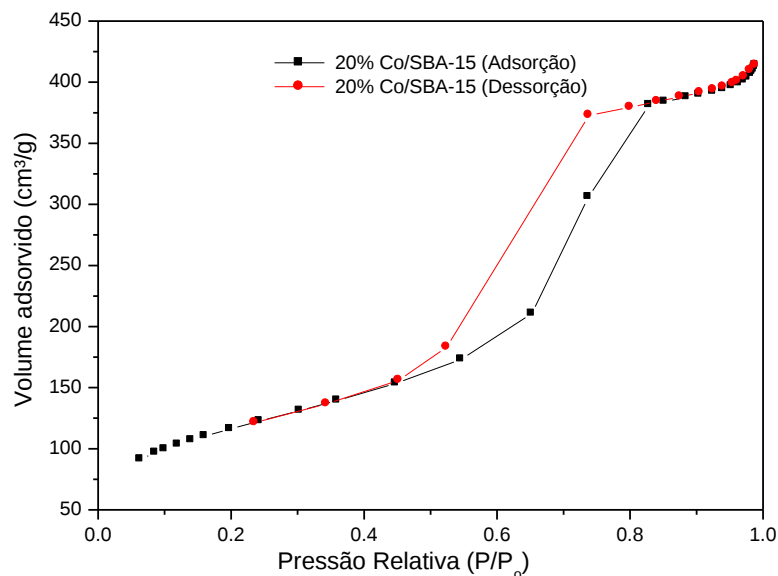


Figura 4 - Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ a -196°C do catalisador 20% Co/SBA-15.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ são do Tipo IV, relativas a materiais mesoporosos (LEOFANTI et al., 1998). Duas regiões podem ser distinguidas: a primeira, dada a baixas pressões relativas ($P/P_0 < 0,2$) corresponde à adsorção de N₂ na monocamada; a segunda inflexão dada entre $P/P_0 = 0,5 - 1,0$ ocorre a condensação capilar característico de materiais mesoporosos⁽⁹⁾. As curvas de dessorção para SBA-15 (Figura 3) e para o catalisador 20% Co/SBA-15 (Figura 4) apresentaram *loop* de histerese do tipo H2 a pressões parciais (P/P_0) entre 0,5 – 1,0. Segundo a IUPAC, as histereses encontradas, características de materiais com sistema de poros cilíndricos, ou feitos a partir de agregados ou aglomerados de partículas esferoidais com poros de tamanhos uniformes. 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, mantendo assim a estrutura mesoporosa⁽¹⁰⁾.

A Tabela 3 apresenta os resultados calculados a partir das isotermas, volume de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET, das amostras de SBA-15 e do catalisador 20% Co/SBA-15.

Tabela 3 - Análise textural das amostras: SBA-15 e catalisador 20% Co/SBA-15.

Amostra	^a S _{BET} (m ² /g)	^b D _p (nm)	^c V _p (cm ³ /g)	^d e(nm)
SBA-15	641	7,10	0,79	4,6
20% Co/SBA-15	418	6,83	0,73	4,2

^aS_{BET}: area calculada pelo método de BET,

^bD_p: Diâmetro de poro,

^cV_p: Volume total de poros,

^de: espessura da parede

CONCLUSÕES

De acordo com o DRX, foi possível observar os picos característicos da peneira molecular SBA-15 com estrutura hexagonal bem ordenada. Na amostra de 20% de cobalto suportado em SBA-15, foi observado a presença dos picos de difração, característico de materiais mesoporosos, indicando que após a impregnação e nova calcinação não houve alteração da estrutura mesoporosa, mantendo-se assim o grau de ordenação. Pelo EDX, foi constatado que a peneira molecular SBA-15 apresenta alto teor de sílica, e que o método de impregnação utilizado foi eficiente, pois a amostra com 20% de Cobalto apresentou teor de cobalto próximos aos valores nominais. Diante dos resultados de adsorção física de N₂, as isotermas de adsorção – dessorção para a peneira molecular SBA-15 e catalisador 20%Co/SBA-15 foram do tipo IV com histerese do tipo H2 correspondente a materiais mesoporosos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelas bolsas de doutorado concedidas, a ANP/PRH-25 pela bolsa de Iniciação Científica e a PETROBRAS pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. ZHAO, E.; FENG, J.; HUO, Q.; FENG, J.G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Nonionic triblock copolymer and oligameric surfactant syntheses of highly ordered hydrothermally stable, mesoporous sílica structures. J. Am. Chem. Soc. v. 120, p. 6024-6036, 1998.

2. YOU, E. Synthesis and Adsorption Studies of the Micro-Mesoporous Material SBA-15. 2007, Tese de Doutorado - University of Massachusetts Amherst.
3. ZHU, S; ZHOU, H; HIBINO, M; HONMA, I; ICHIHARA, M. Characterization of dependence on temperature of the formation of carbon film on the internal surfaces of SBA-15 silica. Mater.Chem. Phys. v. 88, p. 202-212, 2004.
4. LIN, V. S. Y.; LAI, C. S.; JEFTINIJA, S.; JEFTINIJA, D. M. Patente Americana. 7/563, 451.Capped Mesoporous, 2009.
5. SHAH, P; RAMASWAMY, V. Thermal stability of mesoporous SBA-15 and Sn-SBA-15 Molecular Sieves: An in situ HTXRD study. Microporous Mesoporous Mater., v. 114, p. 270-278, 2008.
6. KUMARAN, G. M.; GARG, S.; SONI, K.; KUMAR, M.; SHARMA, L.D.; DHAR, G. M.; RAO, K.S. R. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts I. Effect of variation of Si/Al ratio on catalytic functionalities. Appl. Catal., v. 305, p. 123-129, 2006.
7. KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTIS, P. G.; PINTO, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. J. Chromatogr., v. 1122, p. 13 - 20, 2006.
8. ZHAO, D., FENG, J., HUO, Q; MELOSH, N; FREDRICKSON, G.H, CHMELKA, B.F., STUCKY, G.D. Triblock copolymer Syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. Science. v. 279, p. 548 - 552, 1998.
9. GONZALEZ, O.; PEREZ, H.; NAVARRO, P.; ALMEIDA, L.C.; PACHECO, J.G.; MONTES, M. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer-Tropsch synthesis. Catal. Today. v. 148, p. 140-147, 2009.
10. RODRIGUES, J.J.; LIMA, L. A.; LIMA, W. S.; RODRIGUES M. G. F.; FERNANDES, F. A. N. Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors using Co/SBA-15 catalysts. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 5 p. 149 - 157, 2011.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF CATALYST 20% Co/SBA-15

ABSTRACT

Use of molecular sieves as supports for cobalt catalysts are promising. SBA-15 is a class of mesoporous silicate with a high thermal stability and high degree of structural order, which confers an important feature for the catalytic process. Was prepared by SBA-15 molecular sieve with molar composition: 1.0 TEOS: 0.017P123: 5.7 HCl: 193 H₂O. The deposition of cobalt on the substrate SBA-15 was performed by wet impregnation, using a solution of 0.1M cobalt nitrate. The materials were characterized by the techniques of X-Ray Diffraction (XRD), Chemical Analysis by X-Ray Spectrometry by Energy Dispersive (EDX), nitrogen adsorption (BET). By means of XRD and found to BET the formation of SBA-15, after impregnation and no change in the structure, with EDX showed that the impregnation method is efficient, the sample showed cobalt content close to the nominal value.

Key-words: SBA-15, catalysts, cobalt