

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE Co/SBA-15 VISANDO À SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

L. S. da SILVA¹, E. R. ZANATTA², S. M. P. MARCUCCI¹ e P. A. ARROYO¹

¹ Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Núcleo de Alimentos

E-mail para contato: lidiane_eq@hotmail.com

RESUMO – No presente trabalho foram sintetizados catalisadores Co/SBA-15 com tamanhos de partícula metálica de 2,0 e 4,5 nm impregnadas em suportes silanizados e não silanizados em concentrações de 4, 6 e 8% em massa de fase ativa. As análises de DRX não mostraram a presença de cobalto devido ao reduzido tamanho das partículas, no entanto, foi detectada a presença de compostos de sódio, provenientes do agente redutor utilizado na síntese das nanopartículas, os quais podem ser facilmente eliminados por meio de um tratamento de lixiviação. Análises de adsorção/dessorção de N₂ mostraram que a mesoporosidade e o arranjo ordenado hexagonal do suporte foram mantidos após as etapas de silanização e impregnação da fase metálica. Análises de DRS UV-vis mostraram ausência de silicatos nas amostras que tiveram os suportes previamente silanizados. Finalmente, por meio das análises de HRTEM, foi possível confirmar o tamanho das nanopartículas impregnadas na SBA-15. Desta forma, os resultados indicaram que os catalisadores sintetizados possuem boas características para alcançarem um bom desempenho na Síntese de Fischer-Tropsch.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com o Anuário Estatístico da ANP (2013), as reservas totais de gás natural brasileiro totalizam 900.10⁶ m³. Destes, 84,7% se encontravam, ao fim de 2012, em reservatórios marítimos (*offshore*), liderados pelo Rio de Janeiro (68,3% das reservas marítimas), Espírito Santo (13,3%), São Paulo (12,1%) e Bahia (3,6%), enquanto todos os demais estados da Federação possuem os 2,7% restantes.

Um ótimo aproveitamento das reservas de gás natural é a liquefação, tanto para abastecimento do mercado brasileiro quanto para a exportação do produto, em caso de sobra (Ramos et al., 2011). Desta forma, a Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) tem despertado bastante atenção, já que é a etapa intermediária do processo GTL, no qual gás natural é transformado em hidrocarbonetos líquidos, os quais possuem um maior valor agregado que o gás natural liquefeito.

Os catalisadores que utilizam cobalto como metal ativo são a melhor escolha para a SFT quando o gás de síntese é obtido a partir do gás natural, pois neste caso, possuem uma melhor relação

custo/conversão do CO, favorecem formação de C₅₊ e têm uma maior resistência à desativação (Ramos et al., 2011).

O desempenho destes catalisadores mostra-se dependente do tamanho e da quantidade de cobalto impregnado, além das interações metal-suporte. A maioria dos trabalhos afirmam que a faixa ótima de tamanho de partículas para a SFT se encontra abaixo de 10 nm (Bezemer et al., 2006; Wang et al., 2012; Yang et al., 2010).

Sendo assim, no presente trabalho, nanopartículas de cobalto de 2,0 e 4,5 nm foram sintetizadas pelo método de redução e impregnadas em suporte mesoporoso silanizados e não silanizados, com o objetivo de avaliar o possível potencial dos catalisadores na Síntese de Fischer-Tropsch.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Síntese do catalisador

A síntese da peneira molecular mesoporosa SBA-15 foi realizada de acordo com o método proposto por Zhao et al. (1998) e Zhao et al. (2000). A superfície da SBA-15 obtida foi silanizada de acordo com o procedimento descrito por Martínez e Prieto (2007), com o objetivo de diminuir a interação entre o metal e o suporte das amostras preparadas.

As nanopartículas (NPs) de cobalto foram preparadas baseando-se no método proposto na literatura (Zhao et al., 2003). A preparação consistiu na diluição de nitrato de cobalto hexahidratado em etanol absoluto e ácido oléico sob intensa agitação por 30 minutos a temperatura ambiente. A esta mistura foram adicionadas soluções de borohidreto de sódio saturadas. Após o término da adição, a solução foi mantida em agitação durante 10 minutos. As razões molares utilizadas foram as seguintes: 1Co(NO₃)₂: X ácido oléico: Y NaBH₄, sendo X = 0,2 e 0,6 e Y = 4 e 8. Depois da formação das nanopartículas, a solução foi centrifugada (3500 rpm/10-30 min), e as nanopartículas estocadas em uma solução contendo 94% de octano, 5% de octanol e 1% de ácido oléico.

As nanopartículas de cobalto foram incorporadas nos suportes mesoporosos por impregnação incipiente. O método consistiu em gotejar lentamente a suspensão de nanopartículas redispersas sobre o suporte, de forma a se obter teores de 4, 6 e 8% em massa de cobalto, misturando com espátula até a formação de um gel. Foram impregnados dois tamanhos diferentes de nanopartículas (2,0 e 4,5 nm), em amostras silanizadas e não silanizadas do suporte, totalizando 12 impregnações. Posteriormente, as amostras eram mantidas em um dessecador, à temperatura ambiente, sob vácuo para secagem. Foram realizadas impregnações sucessivas até toda a quantidade necessária de metal ser adicionada.

2.2. Caracterizações

Os teores de cobalto efetivamente incorporados nos suportes foram determinados por Espectrometria de Absorção Atômica. As análises foram realizadas para as amostras contendo cobalto, utilizando-se um equipamento Varian 50B, disponível no Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM).

As análises de DRX foram realizadas no Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM), utilizando-se um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD6000, com um tubo de cobre e filtro de níquel, radiação Cu-K α (1,54Å), velocidade de varredura de 0,5°/min de 5 a 60°, 40 kV e 30 mA. As fendas utilizadas foram de 0,5° (divergência), 0,5° (espalhamento) e de 0,30 mm (recepção). Os picos foram identificados por comparação com fichas PCPDFWIN, com o auxílio do pacote computacional PCPDFWIN v. 2.3 e também com fichas JCPDS, com o auxílio do pacote computacional X'Pert HighScore 2.1b (PANalytical B.V.).

As análises de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas no Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM), em um equipamento Micromeritics ASAP 2020. Antes da análise, as amostras foram ativadas a 300 °C, sob vácuo, durante 3 horas, para garantir a secagem completa. As isotermas foram obtidas na temperatura do N₂ líquido (-196 °C). A área específica foi determinada pelo método BET, enquanto o volume de mesoporos e distribuição dos tamanhos de poros foram obtidos por meio do método BJH.

A Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Vis (DRS UV-Vis) foi realizada utilizando-se um espectrômetro Lambda 1050, UV/VIS/NIR da Perkin Elmer, equipado com suporte de amostras de politetrafluoretileno (PTFE) e janela de quartzo, disponível no Departamento de Física (DFI/UEM). Os espectros foram coletados na faixa de 200 nm a 800 nm, à temperatura ambiente. Esta análise permite identificar o estado de oxidação da fase ativa dos catalisadores.

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME), pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas-SP. Estas medidas foram realizadas para a observação de tamanhos, estrutura cristalina e localização das partículas de cobalto na matriz mesoporosa. Para tanto, utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução da marca JEM 3010 URP. O equipamento possui filamento termo-iônico de LaB₆ (alto brilho), voltagem de aceleração de 300KV, Peça Polar URP, 1,7 Å de resolução pontual, câmera digital para aquisição de imagens com 1024X1024 pixels de resolução (Gatan 194SC) e Câmera de TV com intensificador de Imagem Gatan 622. Os dados e as imagens obtidas foram analisados utilizando-se os programas Gatan Digital Micrograph e ImageJ.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de Raios X das amostras de nanopartículas de cobalto impregnadas em SBA-15 são mostradas nas Figura 1. Em todos os difratogramas observa-se em comum um pico em $2\theta = 29,5^\circ$, que de acordo com a ficha PCPDFWIN 89-0311, corresponde ao nitrato de sódio, produto secundário na reação de redução do nitrato de cobalto com borohidreto de sódio. Os picos em $2\theta = 39^\circ$ e $2\theta = 48^\circ$ também são característicos da estrutura do nitrato de sódio. A presença deste composto não é interessante para a Síntese de Fischer-Tropsch.

Não foram observados picos correspondentes a espécies de cobalto oxidadas, que se encontrariam em $2\theta = 36,9^\circ$ para o Co₃O₄ e em $2\theta = 42^\circ$ para o CoO, e nem para espécies de cobalto metálicas que teriam um pico localizado em torno de $2\theta = 45^\circ$, de acordo com as fichas PCPDFWIN

78-1970, 78-0431 e 88-2325, respectivamente. Uma justificativa para este fato seria por as nanopartículas estarem na faixa limite de detecção do equipamento (20 nm).

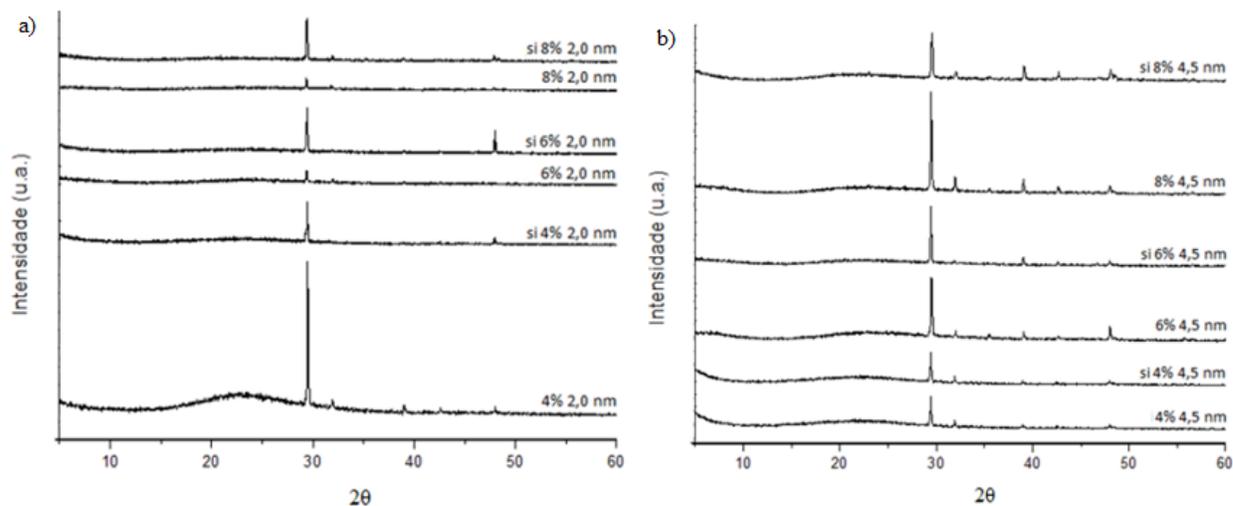


Figura 1: Difratométrias de Raios X das amostras impregnadas com NPs de a) 2,0 nm e b) 4,5 nm.

Na tentativa de se retirar os compostos de sódio dos catalisadores, foi realizado um teste na amostra silanizada impregnada com nanopartículas de 2,0 nm e 8% em massa de cobalto, diluindo-se a mesma em meio aquoso e em meio etanólico, e posteriormente secando em dessecador sob vácuo. Os difratogramas correspondentes se encontram na Figura 2.

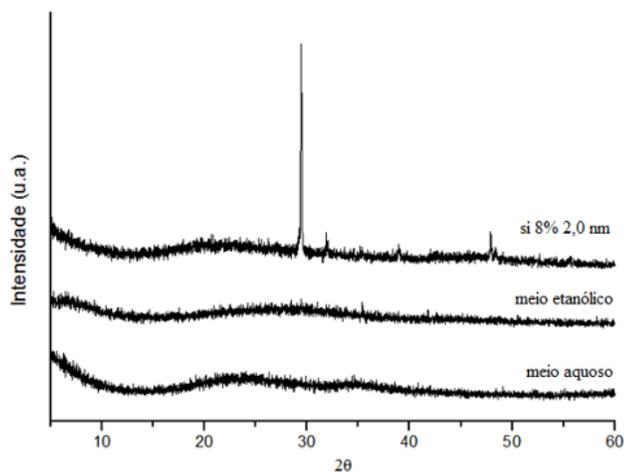


Figura 2: Difratométrias de Raios X da amostra silanizada impregnada com 8% em massa de cobalto mostrando o efeito dos tratamento em meio etanólico e aquoso.

Após os tratamentos observou-se que os picos correspondentes ao sódio foram removidos. Sendo assim, é possível retirar os compostos de sódio das amostras por meio de um tratamento simples de lixiviação.

A Figura 3 mostra as isotermas de fisissorção de N_2 dos catalisadores sintetizados. As isotermas apresentadas são do tipo IV e possuem histerese do tipo H1 para todas as amostras estudadas, mostrando, assim, que as amostras mantiveram as características do material mesoporoso mesmo após a etapa de silanização do suporte e de impregnação das nanopartículas, independente da concentração da fase metálica no catalisador.

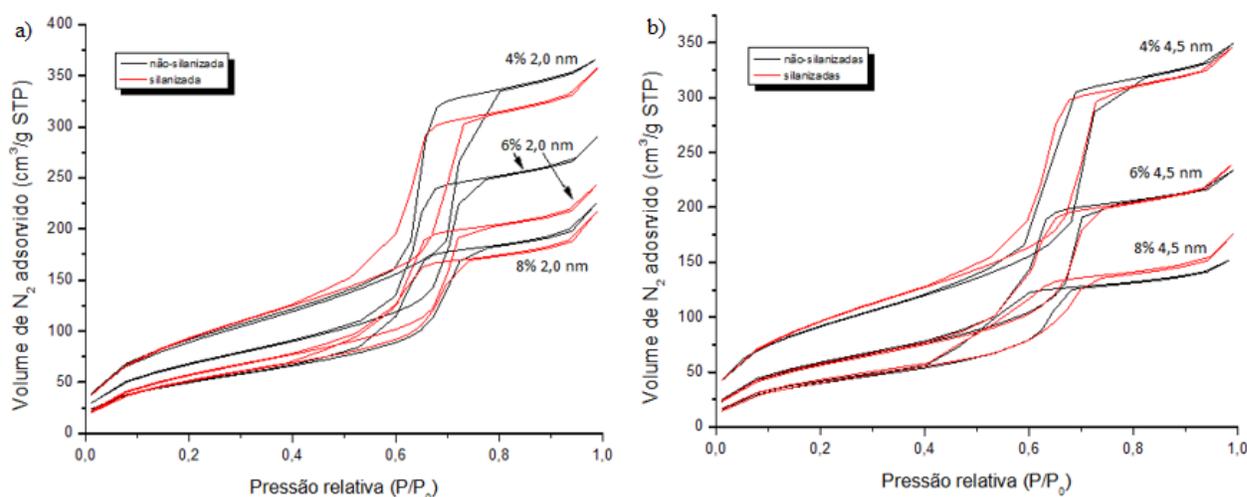


Figura 3: Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras impregnadas com NPs de a) 2,0 nm e b) 4,5 nm.

Comparando-se o comportamento entre as amostras silanizadas e não silanizadas antes da impregnação de cobalto, pode-se notar que o processo de silanização causa uma diminuição no volume de N_2 adsorvido, devido a incorporação de organossilanos que podem bloquear parcialmente os canais (Diaz et al., 1997).

No geral, observa-se que com o aumento da quantidade de cobalto impregnado, há uma diminuição do volume de N_2 adsorvido no catalisador. Este fato pode sugerir a aglomeração de espécies de cobalto dentro dos canais ou na boca dos poros na superfície externa, bloqueando parcialmente sua entrada e, assim, dificultando o acesso do nitrogênio ao seu interior. As áreas específicas das amostras variaram de 800 a 150 m^2/g após a impregnação, os tamanhos de poros de 7 a 4,5 nm e os volumes de poros de 1 a 0,2 cm^3/g .

Na Figura 4 são apresentados os espectros obtidos pela análise de Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-Vis dos catalisadores sintetizados. Nos espectros é visível um banda em torno de 480 nm, principalmente, nas amostras não silanizadas, que diminui com o aumento da concentração de metal. Bandas de absorvância nesta região são geralmente atribuídas ao Co^{2+} coordenado de maneira tetraédrica na estrutura silícica (Prieto et al., 2009). Desta forma, estas bandas

indicam a presença de silicato de cobalto (Co_2SiO_4), o que confirma a eficiência da etapa de silanização na síntese dos catalisadores. As bandas em torno de 480 nm são mais intensas nas amostras menos concentradas, provavelmente, devido a menor ocorrência de espécies Co^{2+} isoladas que tendem a formar grupos silicatos (Khodakov et al., 2003). As amostras silanizadas impregnadas com nanopartículas de 4,5 nm que apresentaram a presença de silicatos, provavelmente tiveram uma etapa de silanização do suporte com pouca eficiência.

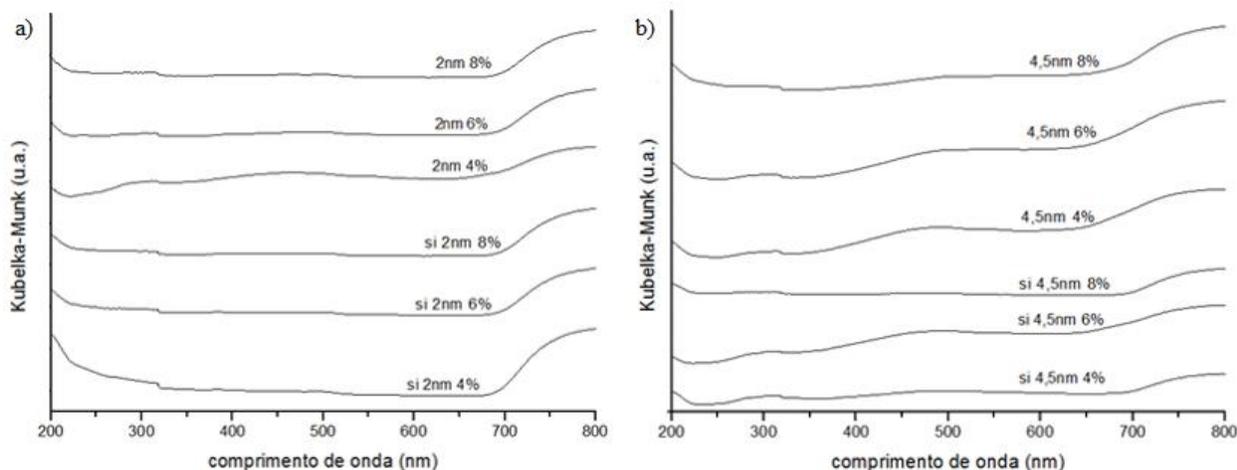


Figura 4: Análise de DRS UV-Vis dos catalisadores sintetizados com NPs de a) 2,0 nm e b) 4,5 nm.

Em todas as amostras, pode ser visualizado também uma banda iniciando-se em torno de 700 nm, resultante da decomposição do nitrato de cobalto, segundo Girardon et al. (2007). Isto indica uma transferência de carga do oxigênio para o metal, ou seja, para o Co^{3+} ($\text{O}^{2-}-\text{Co}^{3+}$), característica da estrutura em espinélio do Co_3O_4 (Prieto et al., 2009). Esta banda apresentou intensidade semelhante em todos os catalisadores; desta forma, a presença de óxidos pode ter ocorrido devido às etapas de impregnação e armazenamento não terem sido realizadas sob atmosfera totalmente inerte.

Na Figura 5 são apresentadas imagens de HRTEM dos catalisadores sintetizados com suportes não silanizados e diferentes tamanhos e concentrações de nanopartículas. Foram encontradas distâncias interplanares de aproximadamente 0,205 nm, as quais equivalem ao plano cristalino (111) do cobalto metálico fcc (Co^0) (Martínez et al., 2009).

Por meio da Figura 5, observa-se uma boa concordância entre os tamanhos de partículas teoricamente sintetizados e visualizados nos catalisadores, o que confirma que a etapa de impregnação não altera os tamanhos de nanopartículas previamente sintetizados. Pequenas variações de tamanho nas imagens podem ocorrer devido a ocorrência de óxidos, já que, por exemplo, espécies de Co^0 e CoO possuem diferenças de aproximadamente 15% em tamanho e as de Co^0 e Co_3O_4 em torno de 25% (Bezemer et al., 2006).

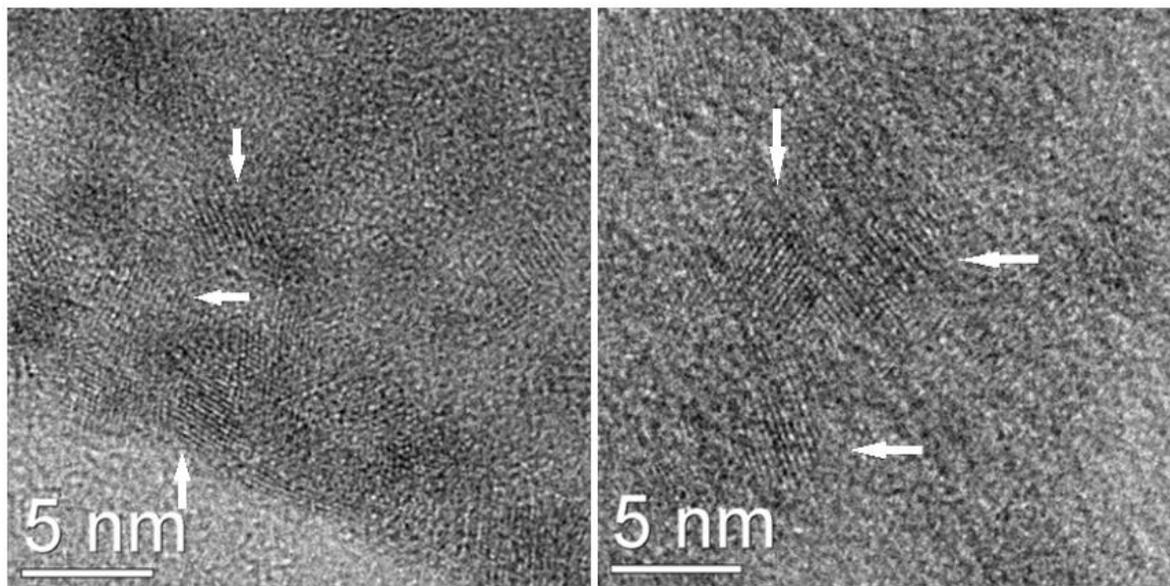


Figura 5: Imagens de HRTEM de catalisadores não silanizados impregnados com NPs de 2,0 nm (8%) a esquerda e 4,5 nm (6%) a direita.

4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, pode se concluir que a manutenção da característica mesoporosa, arranjo ordenado hexagonal e tamanho das nanopartículas impregnadas nos suportes, além da diminuição da ocorrência de silicatos nas amostras que tiveram os suportes silanizados, mostram que há uma grande chance de os catalisadores sintetizados apresentarem um potencial significativo na Síntese de Fischer-Tropsch, após tratamentos adequados para retirada dos compostos de sódio e estabilização das nanopartículas a elevadas temperaturas e pressões, nas quais ocorrem as reações desejadas no processo.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP); Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2013, ANP: Rio de Janeiro, 2013.

BEZEMER, G. L., BITTER, J. H., KUIPERS, H. P. C. E., OOSTERBEEK, H., HOLEWIJN, J. E., XU, X., KAPTEIJN, F., DILLEN, A. J., JONG, K. P. Cobalt Particle Size Effects in the Fischer-Tropsch Reaction Studied with Carbon Nanofiber Supported Catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p.3956-3964, 2006.

DIAZ, J. F., BALKUS Jr., K. J., BEDIQUI, F., KURSHEV, V., KEVAN, L. Synthesis and Characterization of Cobalt-Complex Functionalized MCM-41. *Chemistry of Materials*, v. 9, p. 61-67, 1997.

GIRARDON, J. -S., QUINET, E., GRIBOVAL-CONSTANT, A., CHERNAVSKII, P. A., GENGEMBRE, L., KHODAKOV, A. Y. Cobalt Dispersion, Reducibility, and Surface Sites in Promoted Silica-Supported Fischer-Tropsch Catalysts. *Journal of Catalysis*, v.248, p.143-157, 2007.

KHODAKOV, A. Y.; BECHARA, R.; GRIBOVAL-CONSTANT, A. Fischer-Tropsch synthesis over silica supported cobalt catalysts: mesoporous structure versus cobalt surface density. *Applied Catalysis, A: General*, v.254, p.273-288, 2003.

MARTÍNEZ, A.; PRIETO, G.; ROLLAN, J. Nanofibrous γ -Al₂O₃ as support for Co-based Fischer-Tropsch catalysts: Pondering the relevance of diffusional and dispersion effects on catalytic performance. *Journal of Catalysis*, v.263, p.292-305, 2009.

MARTÍNEZ, A.; PRIETO, G. The Key Role of the Support Surface Tuning During the Preparation of Catalysts from Reverse Micellar – Synthesized Metal Nanoparticles. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1479-1486, 2007.

PRIETO, G.; MARTÍNEZ, A.; CONCEPCION, P.; MORENO-TOST, R. Cobalt Particle Size Effects in Fischer-Tropsch Synthesis: Structural and in situ Spectroscopic Characterisation on Reverse Micelle-Synthesised Co/ITQ-2 Model Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 266, p. 129-144, 2009.

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; SANTOS, V.; FREITAS, L. S.; SANTOS, R. G. V. M.; SOUZA, M. M. V. M. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. *Química Nova*, v. 34, p. 1704-1716, 2011.

WANG, Z.-J.; SKILES, S.; YANG, F.; YAN, Z.; GOODMAN, D. W. Particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis by cobalto. *Catalysis Today*, v.181, p.75-81, 2012.

YANG, J.; TVETEN, E. Z.; CHEN, D.; HOLMEN, A. Understanding the Effect of Cobalt Particle Size on Fischer-Tropsch Synthesis: Surface Species and Mechanistic Studies by SSITKA and Kinetic Isotope Effect. *Langmuir*, v.26, p.16558-16567, 2010.

ZHAO, Y-W., ZHENG, R. K., ZHANG, X. X., XIAO, J. Q. A simple method to prepare uniform Co nanoparticles. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 39, p. 2764-2766, 2003.

ZHAO, D.; SUN, J.; LI, Q.; STUCKY, G. D. Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15. *Chemistry of Materials*, v.12, p.275 – 279, 2000.

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.