

ESTUDO COMPLEMENTAR DE H₂-TPR EM SÓLIDOS MESOPOROSOS COMO SUPORTE À COBALTO

SOUZA, Luana Vohlbrecht¹; ULLMANN, Marcius Andrei²; SANTOS JR, José Augusto²; WALLAU, Martin Wilhelm²

¹Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos

²Universidade Federal de Pelotas
luana.quimica@hotmail.com

1. INTRODUÇÃO

As peneiras moleculares da família M41S, da qual a MCM-48 faz parte, despertam o interesse científico por possuírem uma estrutura de mesoporos regulares, além de uma área específica elevada. Assim sendo, as M41S podem ser uma alternativa interessante para estudos de modificações estruturais, permutas iônicas ou suportes de metais de transição, a fim de adquirirem atividade catalítica em reações de redução e oxidação em processos de escala industrial. Desse modo, estes sólidos enquanto suportes de metais de transição passam a ter importância científica e econômica¹.

Metais de transição suportados com cobalto são largamente estudados como catalisadores em diversos processos, tais como a síntese de Fischer-Tropsch (SFT)². O processo SFT permite a síntese de hidrocarbonetos via catálise em elevadas pressões e temperaturas, mediante passagem de gás de síntese em reator adequado. Atualmente, estão disponíveis materiais mesoporosos que possuem elevadas superfícies, podendo abrigar óxidos de metais catalisadores para SFT. Entretanto, as diversas estruturas mesoporosas contendo cobalto precisam de uma cuidadosa investigação de como atuam na STF, para que o processo se torne economicamente viável, já que soluções a base de cobalto podem tornar-se caras¹. As estruturas mesoporosas podem ser obtidas pelo método modificado de Stöber na forma de esferas de silício, cujo diâmetro médio pode ser controlado³.

As diferentes espécies de Co geradas durante a calcinação e imobilizadas sobre a matriz de sílica mesoporosa, geradas durante a calcinação, contribuem de forma diferenciada para a síntese de Fischer-Tropsch, sendo a redução dessas espécies um parâmetro de estimativa bastante veemente sobre sua eficiência; uma vez que a atividade desses sólidos para SFT é atribuída à capacidade redutiva de partículas maiores de Co. Nesse caso, os perfis de redução obtidos por TPR auxiliam na investigação das propriedades redutivas e da eficiência das amostras contendo Co.⁴

O objetivo deste trabalho é complementar um estudo prévio das espécies redutíveis nas amostras inoculadas com Co, a fim de obter informações contundentes sobre sua atividade e eficiência catalítica, monitorando a redução de cada amostra sob fluxo de gás redutor (H₂) diluído em gás inerte (N₂), enquanto a temperatura é aumentada linearmente com o tempo⁵.

2. METODOLOGIA

A síntese da estrutura cúbica ocorre sob condições hidrotérmicas a partir de uma rota conhecida como sol-gel, que conta com uma fase líquida contendo alcóxissilano e um íon amônio de extensa cadeia carbônica – o surfactante, que funciona como *template*. No início do processo, um agente mineralizante – hidróxido de amônio (NH_4OH) é adicionado à mistura reacional, tendo a finalidade de auxiliar na dissolução dos precursores da síntese. O sólido de poros regulares MCM-48 é, então, gerado por reações de hidrólise e de condensação de alcóxidos e sais inorgânicos após a adição do agente silanizante (tetraetilortossilicato - TEOS)⁶. Na sequência, procede-se à ustulação na temperatura de 550 °C.

Em seguida, as amostras de suporte foram submetidas à inoculação de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ através de uma solução alcoólica desse sal em banho de ultrassom com aquecimento, para que o solvente evaporasse. O sólido, seco, foi novamente calcinado para obtenção do óxido daquele metal sobre o suporte mesoporoso. As frações inseridas de Co foram de X = 5, 10 e 15 %, sobre um suporte obtido com um template $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, onde n = 12 e 14 para a cadeia hidrocarbônica. As amostras foram analisadas através de H_2 -TPR e comparadas com difratogramas obtidos por difração de raios-x (DRX) obtidos em estudo anterior⁶.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a redução, ocorre a mudança no número de oxidação do metal suportado, sendo que o consumo de H_2 necessário para ocorrer esse fenômeno é mensurado pelo sinal do TCD acoplado ao equipamento de medida. O resultado desse processo é expresso em termogramas como aqueles mostrados na Figura 1.

Para todas as amostras, análises de EDX e DRX de alto ângulo sugerem precipitação de Co_3O_4 na superfície das partículas⁵. A análise textural, concomitantemente a análise por DRX de baixo ângulo, revelam o colapso dos mesoporos regulares das amostras de C_n -MCM-48 (5 e 10%), porém a estrutura é preservada para a C_n -MCM-48 (15%)⁶. Contudo, todas as amostras possuem distribuição porosa uniforme.

O conjunto de perfis de redução das amostras C_{14} -MCM-48 (X %), mostra um indício de que a reação de redução do óxido de metal de transição investigada é de primeira ordem, o que pode ser demonstrado pelo consumo de H_2 proporcional ao teor de metal alocado na superfície da MCM-48, o que não se confirma para a C_{12} -MCM-48 (X%), cuja cinética é diversa. Os picos observados nos perfis de H_2 -TPR (Figura 1) podem ser atribuídos à redução de Co_3O_4 precipitado na superfície das partículas a CoO (pico α ; 150-300 °C)⁷. A redução de CoO para Co^0 também foi observada (pico β ; 300-450 °C)⁷. A redução de óxido de cobalto finamente disperso nos mesoporos^{7,8} apresenta um pico característico (pico γ ; 400-600 °C), bem como a redução de cátions de cobalto incorporado à rede de sílica⁷ (pico σ ; 600-900 °C). A Figura 1 mostra que os resultados de TPR corroboram com os resultados de DRX de baixo ângulo³, indicando que a impregnação de elevadas quantidades de cobalto favorecem a precipitação de Co_3O_4 , como ocorre na amostra C_{12} -MCM-48(15%), ou a formação de espécies

Co^{n+} ligadas as paredes dos mesoporos com formação de silicatos de cobalto, como ocorre na amostra C_{14} -MCM-48 (15%). Por outro lado, diminuindo o conteúdo de cobalto impregnado, percebe-se um aumento da formação de óxido de cobalto finamente disperso nas amostras C_{12} -MCM-48 (5/10%) e C_{14} -MCM-48 (10%).

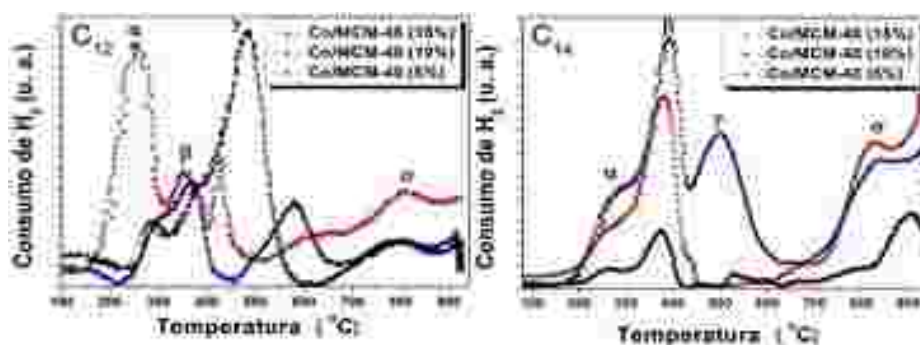


Figura 1. Perfis de TPR (A) C_{12} -MCM-48 e (B) C_{14} -MCM-48.

4. CONCLUSÕES

Os perfis de TPR indicam que todas as amostras possuem potencial redutor e, ainda, que existe uma dependência entre a quantidade de metal inoculado no sólido e o consumo de H_2 .

A existência de óxido de cobalto finamente disperso nas amostras C_{12} -MCM-48 (5/10%) e C_{14} -MCM-48 (10%) supõe atividade catalítica para reação SFT. Entretanto, em C_{14} -MCM-48 (5%) há, principalmente, conteúdo de Co_3O_4 , cobaltosilicatos e espécies afins (provavelmente não ativas na STF)⁴. As diferentes espécies de Co formadas durante a calcinação contribuem para a eficiência do catalisador, portanto, os perfis de redução gerados mostram que os sólidos obtidos devem operar de maneira satisfatória a temperaturas em torno de 300 a 400 °C, para fins de redução diversa, onde o pico majoritário de redução do CoO é mais evidente. Entretanto, para reação SFT, seu desempenho deve ser maximizado em torno de 400 a 550°C, pois é a faixa de temperatura que mostra ativação do óxido de cobalto finamente disperso no interior dos poros – que possui efetiva ação na SFT.

5. REFERÊNCIAS

- ¹MARTINS, L.; CARDOSO, D. Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 358-364, 2006.
- ²LOOSDRECHT, J. V.; BALZHINIMAEV, B.; DALMON, J. A. et al. Cobalt Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation by oxidation?, **Catalysis Today**, n. [?], 123 ,293–302, 2007.
- ³LIU, S.; LU, L. YANG, Z. Further Investigations on the modified Stöber method for spherical MCM-41. **Materials Chemistry Physics**, n. [?], 97, 203-206, 2006.
- ⁴MELO, R. A. A. **Síntese e propriedades da peneira molecular mesoporosa MCM-41**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.
- ⁵GENTRY, S. J.; HURST, N. W.; JONES, A. Temperature programmed reduction of copper ions in zeólitas. **Journal of Chemical Society: Faraday Transitions**, New York, v. 31, p. 1412-1420, 1978.
- ⁶SANTOS JR, J. A. **Preparação de catalisadores de cobalto suportados sobre material mesoporoso da família M41S**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-graduação em Química, UFPel, Pelotas, 2010.
- ⁷LI, H.; WANG, S.; LING, F. et al. Studies On Mcm-48 Supported Cobalt Catalyst For Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, China, V. 244, n. [?], p. 33-40, 2006.
- ⁸R.S. da Cruz, A.J.S. Mascarenhas, H.M.C. Andrade, Co-ZSM-5 catalysts for N₂O decomposition, **Applied Catalysis B**, 18, n. [?] 223, 1998.

6. AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro concedido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES).