

JULIANA SCHENHEL ZOTTI ^a;
NILSON ROMEU MARCILIO ^{a,*};

^a Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - R. Eng. Luiz Englert s/n, 90040-040 Porto Alegre - RS, Brasil
E-mail para contato: *nilson@enq.ufrgs.br;

Introdução

A adição de compostos orgânicos durante a síntese de catalisadores suportados de Co, derivados de nitrato de cobalto, mostrou aumentar a quantidade de sítios ativos de Co^0 . Essa modificação conduziu a maiores atividades em trabalhos anteriores^{1,2}. Entretanto, ainda falta uma investigação mais completa para entender a influência dos diferentes compostos orgânicos sobre as propriedades destes catalisadores, de forma a otimizar essa estratégia.

Objetivos

Verificar a influência da adição de diferentes compostos orgânicos (sorbitol, ácido cítrico e D-glucose) sobre as propriedades estruturais e catalíticas de catalisadores suportados Co/SiO_2 .

Experimental

Preparação das amostras:

→ Avaliação da quantidade de Co sobre os catalisadores Co/SiO_2 (0, 5 e 10 wt.%);

→ Síntese dos catalisadores $5\text{Co}/\text{SiO}_2$ com diferentes compostos orgânicos, com razão molar $\text{Co}/\text{C.O.}=5$;

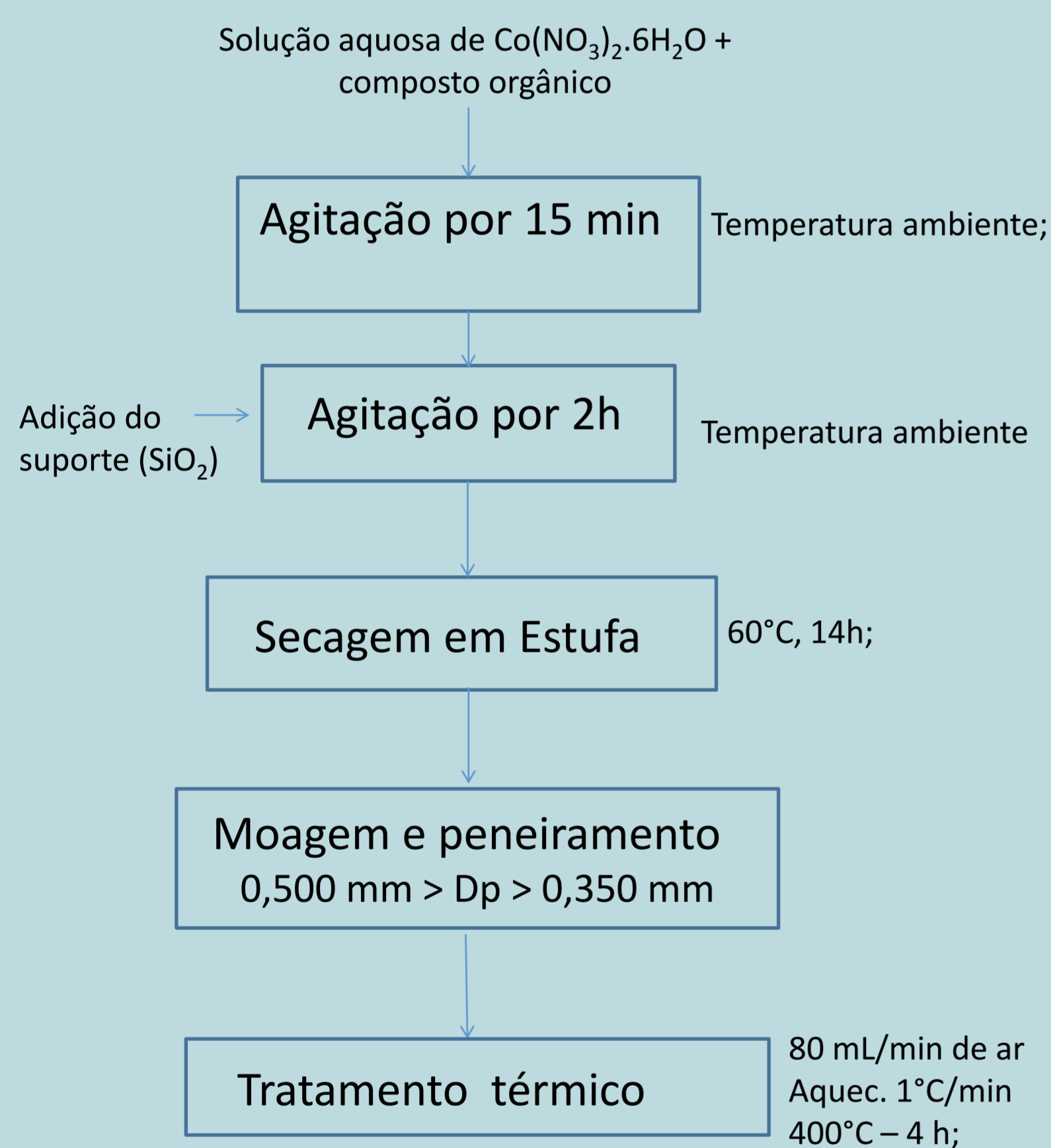


Figura 1. Fluxograma do processo de preparação dos catalisadores.

Tabela 1. Amostras de catalisador preparadas (composição nominal).

Amostra	Quantidade de Co (wt.%)	Composto Orgânico
5Co	5	-
10 Co	10	-
5Co5Glu	5	D-Glucose
5Co5Sor	5	Sorbitol
5Co5Cit	5	Ácido Cítrico

Reação de decomposição do etanol :

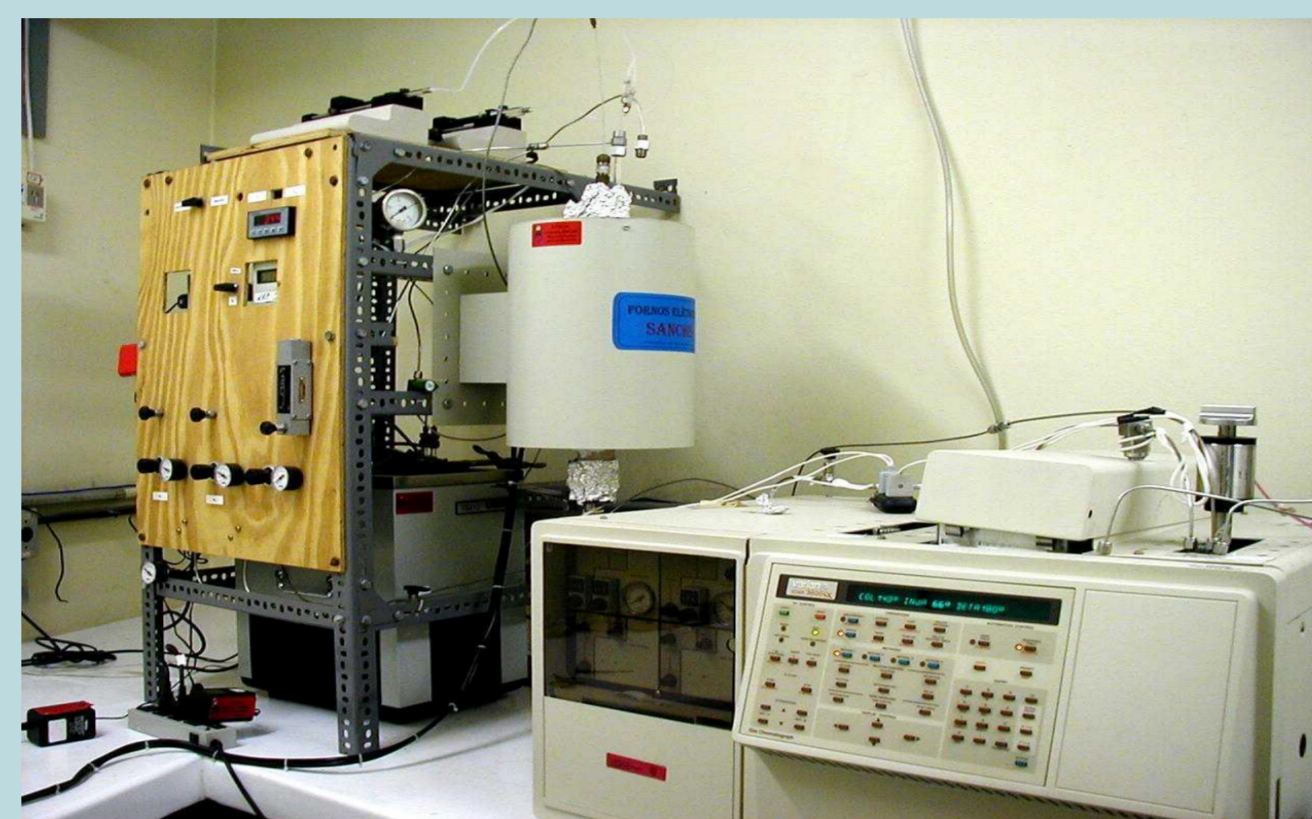


Figura 2. Sistema utilizado nos ensaios catalíticos.

Condições de reação:

- 0,1 g de catalisador;
- Reator de vidro tubular de leito fixo;
- Vazões: 0,4 mL/h de EtOH e 100 mL/min de N_2 ;
- Temperaturas de reação: de 250°C a 450°C, avaliação a cada 50°C;
- Análise por GC, com 4 injeções para cada temperatura de reação;

Caracterização:

- TGA/DTA (amostra não-calcinada) – 10°C/min até 800 °C sob fluxo de ar = 100 mL/min
- H_2 -TPR (amostra calcinada) – 10°C/min até 850 °C sob fluxo de N_2 = 27 mL/min e H_2 = 3 mL/min
- XRD (amostras calcinadas)
- TPO (amostras após reação) – 10°C/min até 800°C sob fluxo de ar = 100 mL/min

Resultados

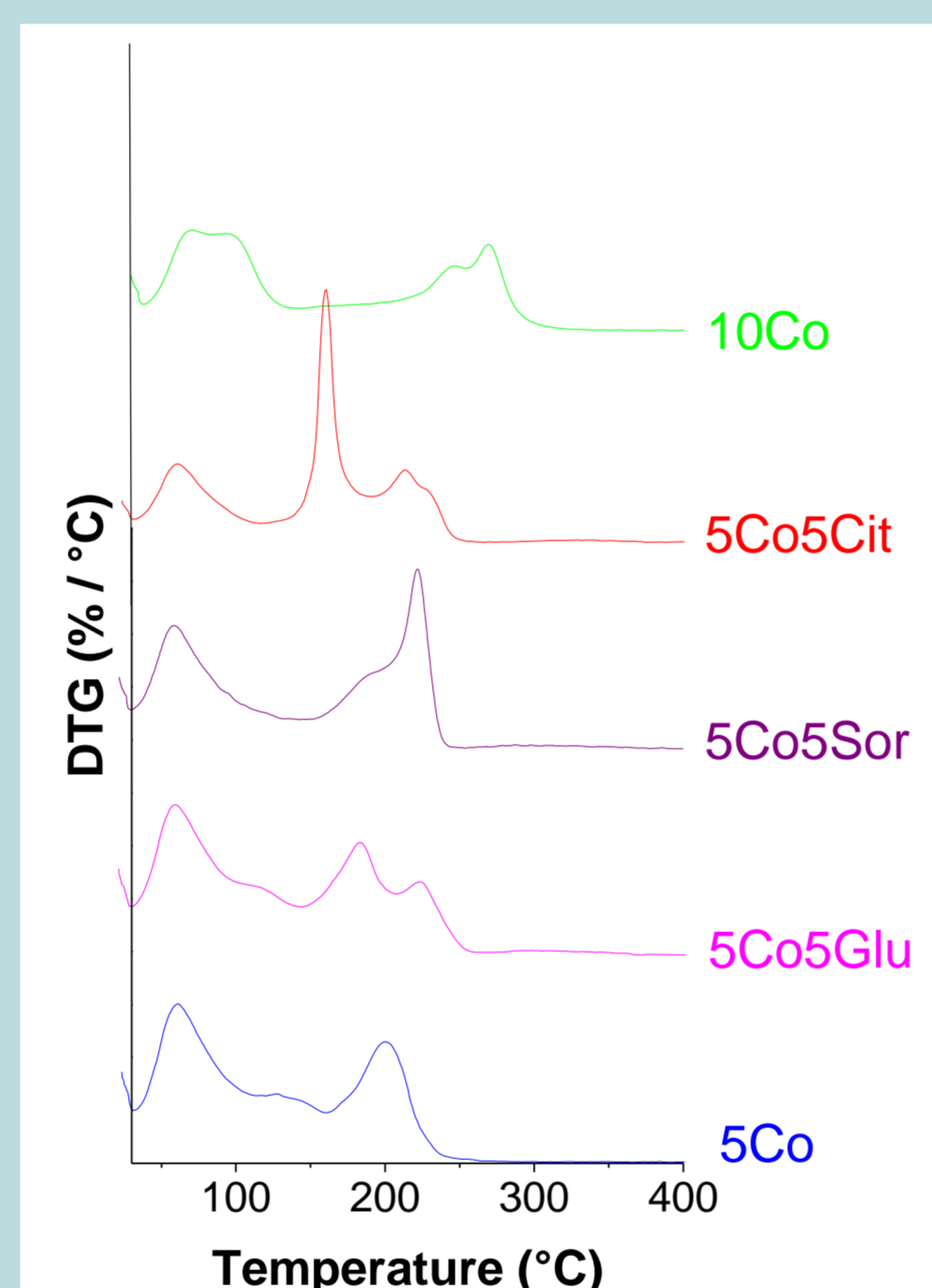


Figura 3. Curvas TGA/DTG das amostras não calcinadas.

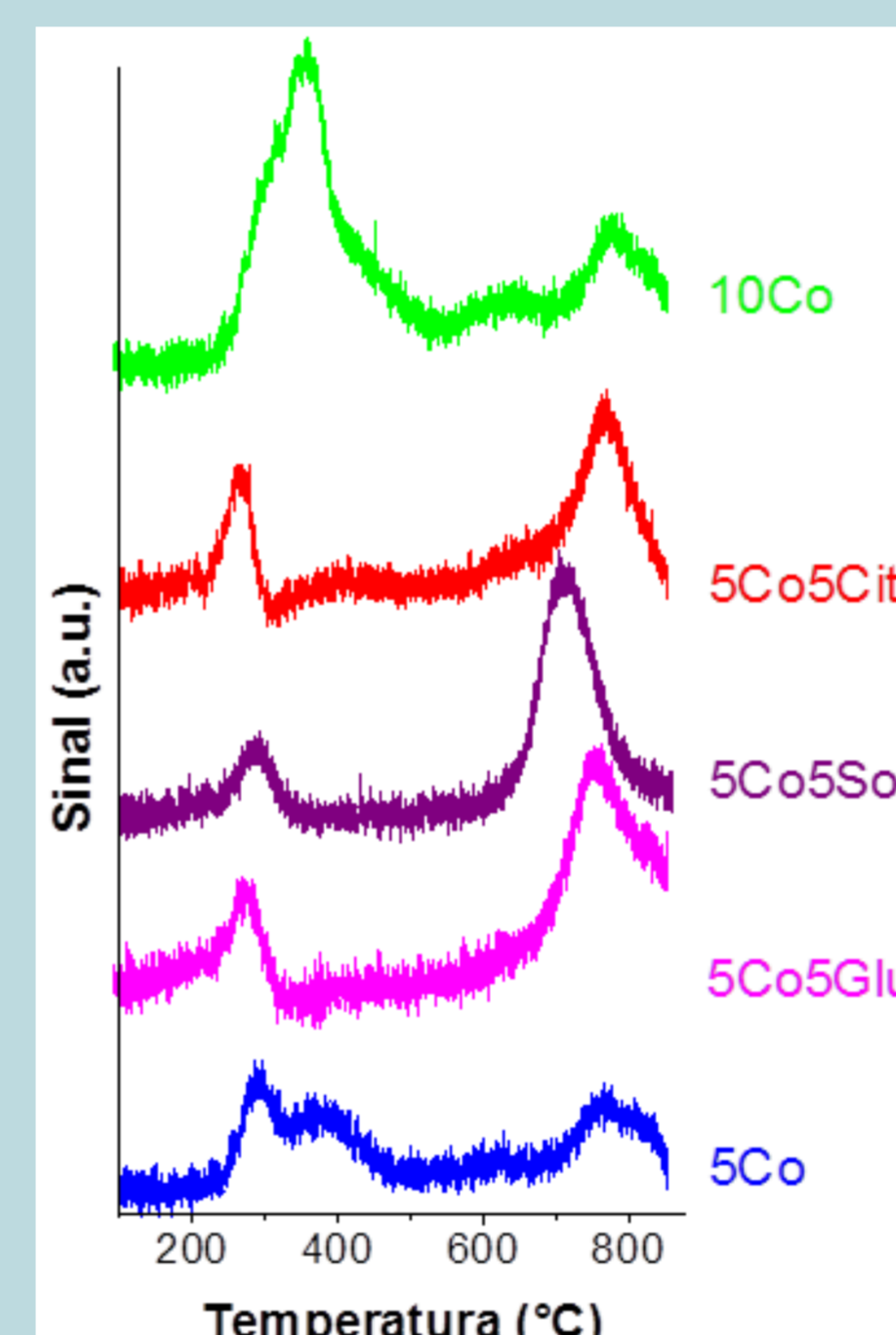


Figura 4. Perfis de H_2 -TPR dos catalisadores.

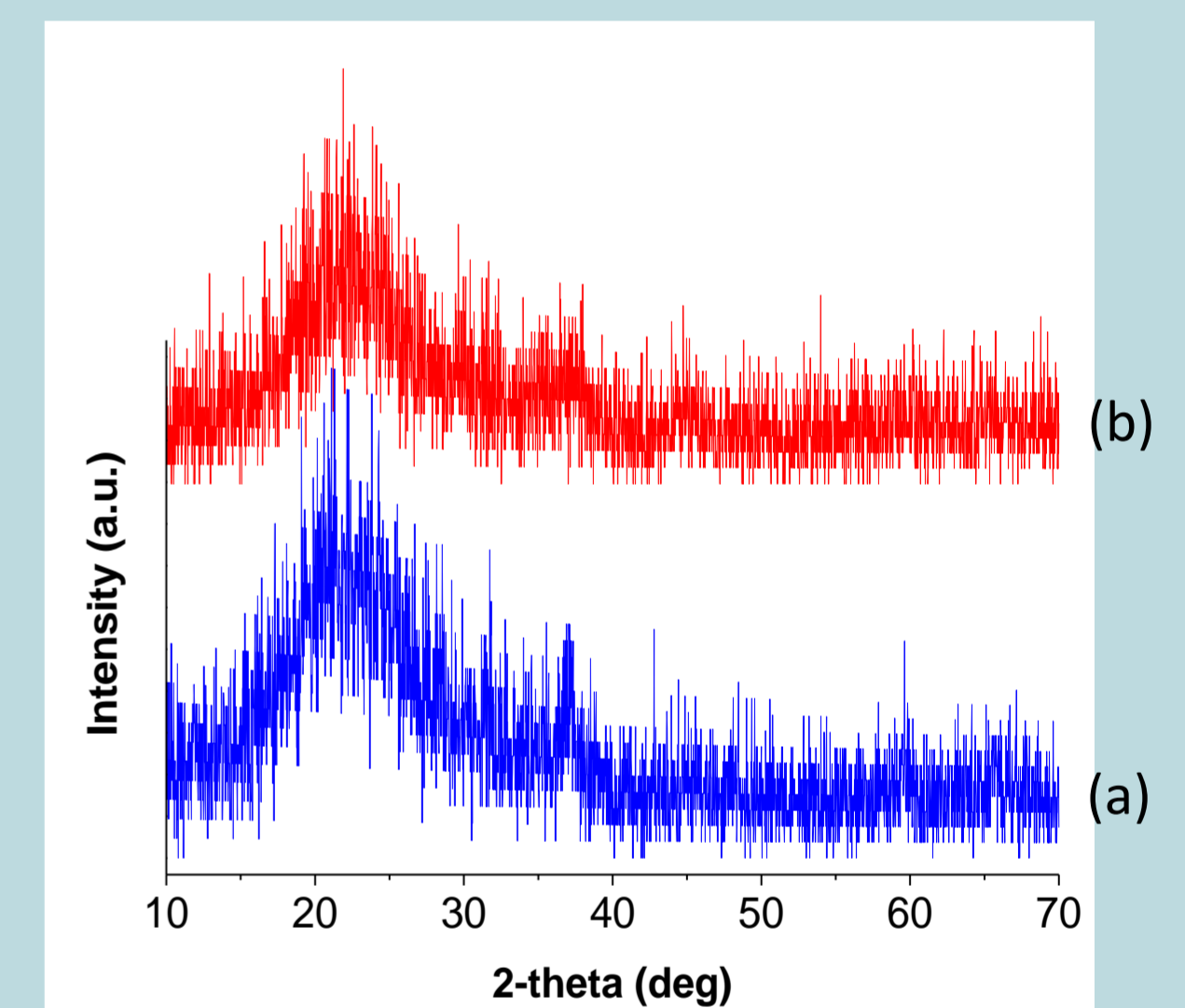


Figura 5. Espectros XRD dos catalisadores (a) 5Co e (b) 5Co5Cit calcinados.

Tabela 2. Seletividade da reação para conversões similares.

%/Amostra	5Co	5Co5Glu	5Co5Sor	5Co5Cit
Conversão	93,3	94,8	86,5	94,0
CH_4	0,9	1,8	1,7	1,4
C_2	30,3	19,2	21,4	21,5
C_3	1,0	2,3	1,8	1,8
C_4	12,7	15,7	12,6	13,7
Acetaldeído	55,1	55,7	62,5	58,7
Acetona	0,0	5,3	0,0	2,9
C (Coque)*	3,3	5,1	5,4	5,5

* Análise por TPO. Medida da diferença entre massa inicial e final.

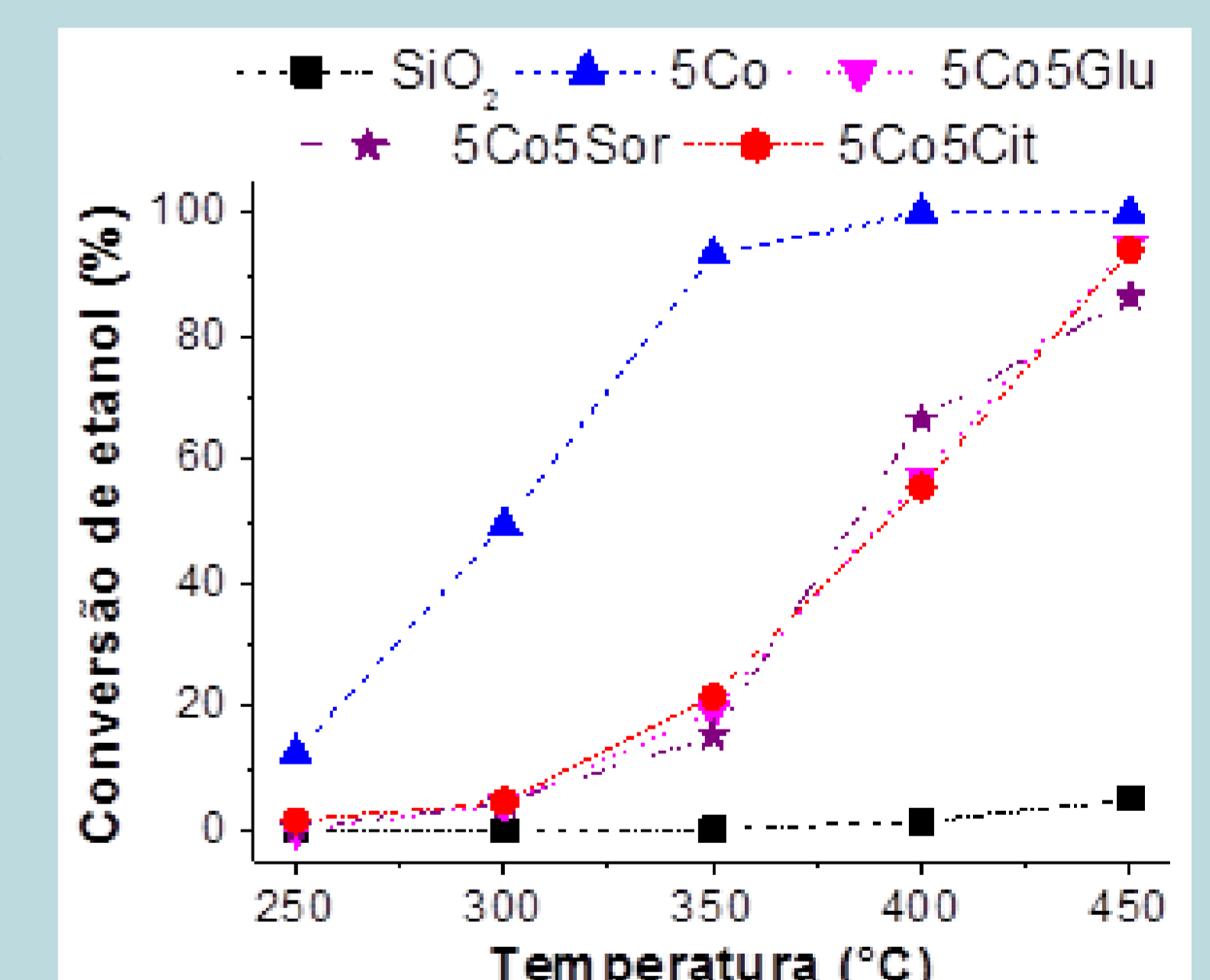
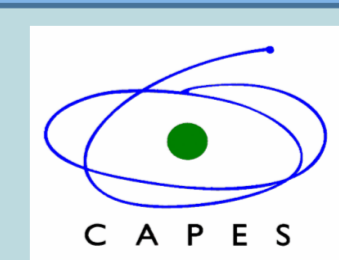


Figura 6. Conversão do etanol vs. temperaturas de reação.

Conclusões

A adição de diferentes compostos orgânicos em catalisadores Co/SiO_2 teve como efeitos:
 → Modificação do mecanismo de decomposição dos nitratos, nucleação e crescimento dos cristais dos óxidos do metal ativo.
 → Comportamento de redução diferente, com óxidos de cobalto de mais difícil redução, sugerindo a formação de maior número de cristalitos de Co^0 com menor tamanho;
 → Conversões mais baixas de etanol;
 → Maior a seletividade para oxigenados;
 → Maior formação de coque;

Agradecimentos



Referências

- Hong, J.; Marceau, E.; Khodakov, A. Y.; Griboval-Constant, A.; La Fontaine, C.; Villain, F.; Briois, V.; Chernavskii, P. A.; *Catal. Today* **2011**, *175*, 528.
- Jean-Marie, A.; Griboval-Constant, A.; Khodakov, A. Y.; Monflier, E.; Diehl, F.; *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10767.