

Título EFEITO DO COBALTO NAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DA MAGNETITA

Autores Luiz Carlos Pinheiro Fernandes Junior (IC), Paulo Sérgio Santana Nobre (PQ) e Maria do Carmo Rangel (PQ)

Instituições .: GECCAT - Grupo de Estudos em Cinética e Catálise, Universidade Federal da Bahia

A rota comercial mais econômica, para se obter hidrogênio de alta pureza para fins industriais, é a oxidação catalítica do monóxido de carbono com vapor d'água: $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$. Esta reação é reversível e exotérmica, sendo conduzida em duas etapas em plantas comerciais: a primeira ocorre a altas temperaturas (350-420°C) sob condições cinéticas favoráveis e é conhecida como reação de HTS (High Temperature Shift), enquanto a seguinte é conduzida a cerca de 200°C, sob condições termodinâmicas favoráveis (reação de LTS, Low Temperature Shift).

Os catalisadores mais usados na reação de HTS são óxidos de ferro contendo metais dopantes, que tem por finalidade aumentar a conversão e a vida útil do catalisador. Nos sistemas comerciais, os principais dopantes são óxidos de cromo e de cobre, dispersos numa matriz de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Esses sólidos são reduzidos in situ, numa etapa que precede a reação, para formar magnetita (Fe_3O_4) que é a forma ativa¹. Durante a redução, deve-se evitar a formação de ferro metálico, que pode catalisar a produção indesejável de hidrocarbonetos. Para evitar a redução da magnetita, se injeta grandes quantidades de vapor d'água ao reator, o que aumenta os custos operacionais. Com a finalidade de obter catalisadores alternativos, que possam levar a uma diminuição dos custos de produção estudou-se, neste trabalho, o desempenho de catalisadores de óxidos de ferro contendo cobalto, nas razões molares Fe/Co=10 e 30. Os sólidos foram preparados na forma de magnetita, visando evitar a etapa de redução.

As amostras foram obtidas por hidrólise simultânea de nitrato de ferro e nitrato de cobalto, com hidróxido de amônio, seguida de centrifugação e lavagem do gel com solução aquosa de acetato de amônio 5% (m/v). Em seguida, foi aquecido sob fluxo de nitrogênio (100ml/min) até 500°C (25 grau/min) e mantido nesta temperatura por 3h. Os materiais foram caracterizados por análise química (ICP/AES), medida de área específica (BET), espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), análise térmica (TG), difração de raios X e redução termoprogramada (TPR). A avaliação dos catalisadores foi conduzida em teste microcatalítico operando a 370°C e 1 atm, usando 0,15g do catalisador e uma mistura gasosa constituída por 10,30%CO, 10,14% CO₂, 38,00% N₂ e 41,56% H₂ (gás de processo), que possui composição próxima àquelas usadas em plantas de amônia, e vapor d'água numa razão molar de 0,6, com uma vazão da alimentação de 40ml/min. Após esses experimentos, analisou-se a razão Fe(II)/Fe(III) dos catalisadores para verificar a sua estabilidade no meio reacional.

Os espectros de FTIR dos precursores confirmaram a presença do acetato pelas bandas de absorção a 1550 e 1440 cm⁻¹ e mostraram bandas entre 3400 e 1350 cm⁻¹ correspondentes, respectivamente, aos grupos hidroxilas e nitrato, além de uma banda larga devido à ligação Fe-O (abaixo de 100 cm⁻¹). Detectou-se a presença da magnetita, em todos os casos, através dos difratogramas de raios X dos catalisadores. Os perfis de TPR mostraram que o cobalto dificulta a redução da magnetita para formar wustita ou ferro metálico, indicando que esse metal é eficiente em promover a estabilidade da fase ativa. Os resultados das medidas de área específica mostraram que o cobalto não altera a área dos catalisadores novos ou usados. Todos os catalisadores foram ativos na reação de HTS. Observou-se que o cobalto aumenta a atividade catalítica da magnetita, mas notou-se uma variação irregular desse parâmetro com a concentração do dopante; o maior valor foi observado no material com o mais baixo teor do metal. Neste caso, observou-se um aumento da atividade intrínseca, sugerindo que o cobalto atua como promotor estrutural. Por outro lado, a seletividade foi mais elevada na amostra com o teor mais elevado de cobalto. Dessa forma, há um compromisso no aumento da atividade e da seletividade pelo cobalto. Os valores da razão Fe(II)/Fe(III), nos catalisadores usados, foram próximos ao valor estequiométrico da magnetita, indicando que os sólidos são estáveis no meio reacional. A partir desses resultados, pode-se concluir, que o cobalto é um eficiente promotor para catalisadores de HTS, preparados na forma ativa (magnetita). Esse metal leva a um aumento da atividade e seletividade catalíticas e promove a estabilidade da fase ativa (magnetita) no meio reacional. Dessa forma, magnetita contendo cobalto (Fe/Co= 30) é um catalisador promissor para a reação de HTS.