

**Título** .....: EFEITO DO NÍQUEL NAS PROPRIEDADES DOS CATALISADORES DE HTS

**Autores** .....: Débora Correia dos Santos (IC), Paulo Sérgio Santana Nobre (PG) e Maria do Carmo Rangel (PQ)

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

A oxidação de monóxido de carbono, em presença de vapor d'água, é amplamente empregada em plantas comerciais, para maximizar a produção de hidrogênio e diminuir o nível de monóxido de carbono, em correntes gasosas, resultantes da reforma do gás natural ou nafta de petróleo. Para se tornar economicamente viável, a reação é conduzida em duas etapas: a primeira, chamada reação de HTS (*High Temperature Shift*), ocorre a cerca de 370°C, em condições cinéticas favoráveis, enquanto o outro estágio é conduzido a 200°C, em condições termodinâmicas favoráveis (reação de LTS, *Low Temperature Shift*)<sup>1</sup>. Diversos materiais podem catalisar a reação de HTS sendo os óxidos de ferro, contendo dopantes, os mais promissores. Os catalisadores tradicionais, usados comercialmente, são sólidos à base de óxidos de ferro, cromo e cobre que são ativos e seletivos, sendo também resistentes a vários venenos. Entretanto, a necessidade de se processar cargas alternativas, assim como a alta toxidez dos compostos de cromo, geram a necessidade de se pesquisar novos catalisadores. Buscando obter um catalisador competitivo com aquele disponível no mercado comercial estudou-se, neste trabalho, o efeito do níquel sobre as propriedades de catalisadores de HTS, preparados na fase ativa (magnetita).

Os precursores foram sintetizados por hidrólise simultânea de nitrato de ferro e de níquel, com hidróxido de amônio, sob agitação magnética, a 25°C. A solução coloidal obtida foi centrifugada e lavada com solução aquosa de acetato de amônio 5% (m/v) e novamente centrifugada. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos, até se obter um total de seis lavagens. O gel produzido foi seco a 120°C, moído e peneirado em 100 mesh. Os catalisadores foram obtidos calcinando-se esses sólidos, a 500°C, sob fluxo de nitrogênio (100 ml/min). Foram preparados materiais com diferentes teores de níquel (Fe/Ni= 10 e 30) e sem esse dopante. Os precursores foram caracterizados por análise térmica (TG, DSC) e espectroscopia na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR). Os catalisadores foram caracterizados por medida de área superficial específica (método de BET), difração de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (TPR). A atividade catalítica das amostras foi avaliada em teste microcatalítico operando a 1 atm e 370°C.

A presença de acetato, nos sólidos, foi confirmada por FTIR. Após o aquecimento, observou-se a formação da magnetita em todos os casos, em concordância com outros trabalhos<sup>2</sup>. Não se observou efeito do níquel sobre a cristalinidade dos sólidos e não houve mudança de fase durante a reação de HTS. Os termogramas de DSC e TG dos precursores mostraram que a presença do níquel dificulta a formação da magnetita. As áreas superficiais específicas variaram de modo irregular com o teor de dopantes nos sólidos, notando-se que as áreas mais elevadas foram apresentadas pelos sólidos com maiores quantidades do dopante. Após o teste catalítico, entretanto, as áreas diminuíram, não se notando efeito do níquel sobre esta propriedade. Os termogramas de TPR mostraram um pico, de baixa intensidade, em torno de 350°C, atribuído à redução de Fe<sup>3+</sup>, e outro a valores mais elevados (cerca de 600°C) atribuído à formação de ferro metálico. A presença de níquel deslocou o primeiro pico para temperaturas mais baixas, indicando que este dopante facilita a redução Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>; este efeito se tornou mais intenso com o teor de níquel nos sólidos. O segundo pico foi também deslocado para temperaturas mais baixas, devido à presença do dopante, mas esse efeito diminuiu com o aumento do teor de níquel. Isto indica que o dopante dificultou a formação do ferro metálico. Todos os catalisadores foram ativos na reação de HTS. A presença do níquel aumentou a atividade dos catalisadores, mas a variação desse parâmetro com a concentração do dopante não foi significativa. A atividade intrínseca dos catalisadores também aumentou, devido à presença do níquel, indicando que este metal atua como promotor estrutural. A amostra com Fe/Ni= 30 mostrou atividade catalítica (25x10<sup>-3</sup> mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) igual a um catalisador comercial (25x10<sup>-3</sup> mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>), à base de hematita dopada com cromo e cobre, indicando que é um catalisador promissor para uma aplicação comercial. Este sólido apresenta as vantagens de ser menos tóxico e empregar apenas um dopante, quando comparado ao catalisador comercial.

<sup>1</sup>M. V. Twigg; L. Lloyd; D. E. Ridler., *Catalyst Handbook*, Manson Publishing Ltda, London, 1996.

<sup>2</sup>M.C. Rangel, F.Galembeck, *J. Catal.* 1994,145, 364.